

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение  
«Федеральный исследовательский центр Институт прикладной  
физики Российской академии наук»

*На правах рукописи*

Чернов Валерий Валерьевич

Исследование плазмохимического синтеза  
тонких алмазных пленок в плазме,  
поддерживаемой пересекающимися пучками  
непрерывного СВЧ излучения миллиметрового  
диапазона длин волн

01.04.08 физика плазмы

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук  
Вихарев А.Л.

Нижний Новгород 2015

## Содержание

Введенные обозначения и аббревиатуры .....	5
ВВЕДЕНИЕ .....	7
1. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК В МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ГАЗОВОЙ СРЕДЕ. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	14
1.1. Общие сведения о плазмохимических процессах роста алмазных пленок из газовой фазы .....	16
1.2. Основные типы CVD реакторов с СВЧ излучением дециметрового диапазона длин волн .....	23
1.3. CVD реактор на основе свободно локализованного СВЧ разряда в миллиметровом диапазоне длин волн .....	25
1.4. Особенности поддержания СВЧ разряда в многокомпонентной газовой смеси .....	27
1.5. Синтез тонких (нанокристаллических) алмазных пленок и их свойства .....	30
1.5.1. Условия осаждения нанокристаллических алмазных пленок .....	31
1.5.2. Некоторые свойства нанокристаллических алмазных пленок .....	36
1.5.3. Области применения нанокристаллических алмазных пленок .....	38
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА, ПОДДЕРЖИВАЕМОГО ДВУМЯ ПЕРЕСЕКАЮЩИМИСЯ ВОЛНОВЫМИ ПУЧКАМИ НЕПРЕРЫВНОГО СВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ МИЛЛИМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА ДЛИН ВОЛН .....	42
2.1. Описание экспериментальной установки .....	43
2.2. Методы диагностики плазмы .....	48
2.3. Характеристики СВЧ разряда, поддерживаемого в различных условиях .....	53
3. МОДЕЛЬ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА В ДВУХ ПЕРЕСЕКАЮЩИХСЯ ВОЛНОВЫХ ПУЧКАХ .....	61
3.1. Численная модель СВЧ разряда в многокомпонентной газовой смеси .....	61
3.1.1. Электронная функция распределения и кинетические характеристики газового разряда .....	62
3.1.2. Двумерная модель СВЧ разряда в заданной геометрии плазмохимического реактора .....	65
3.1.2.1. Вычисление электромагнитных полей волновых пучков .....	67
3.1.2.2. Распределение электронной концентрации в СВЧ разряде .....	68
3.1.2.3. Расчет концентрации атомарного водорода .....	69
3.1.2.4. Газодинамика и теплоперенос .....	72
3.1.3. Результаты моделирования и сравнение с экспериментом .....	73
3.1.4. Моделирование СВЧ разряда в атмосфере водорода с малыми добавками метана .....	77
3.2. Анализ характеристик СВЧ разрядов от условий их поддержания .....	79

3.2.1. Распределения холодного поля для разных конфигураций пересекающихся электромагнитных пучков. Область пробоя и условия его реализации. ....	81
3.2.2. Исследование условий создания однородного потока атомарного водорода в подложку при минимальных энергозатратах. ....	85
3.2.2.1. Пространственные характеристики СВЧ разряда в зависимости от давления газовой смеси .....	86
3.2.2.2. Пространственные характеристики СВЧ разряда в зависимости от падающей мощности СВЧ излучения .....	86
3.2.2.3. Пространственные характеристики СВЧ разряда в зависимости от геометрии и размера волновых пучков .....	87
3.2.2.4. Пространственные характеристики СВЧ разряда в зависимости от состава газовой смеси .....	89
3.2.2.5. Зависимость энергоцены от условий поддержания СВЧ разряда .....	90
3.2.3. Правила изменения условий поддержания СВЧ разряда для масштабирования его размера вдоль подложки .....	93
3.2.4. Влияние давления газа на изменение характеристик СВЧ разряда .....	94
3.2.5. Сравнение СВЧ разрядов, поддерживаемых в волновых пучках излучения с различной частотой .....	97
3.2.6. Границы применимости результатов численного моделирования газового разряда .....	108
3.2.7. О применении плазменных слоев, поддерживаемых в двух пересекающихся волновых пучках, для осаждения алмазных пленок .....	112
<b>4. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСАЖДЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК В МИЛЛИМЕТРОВОМ CVD РЕАКТОРЕ .....</b>	<b>114</b>
4.1. Предварительная подготовка подложек .....	115
4.2. Методы диагностики алмазных пленок .....	121
4.3. Исследование процессов осаждения нанокристаллических алмазных пленок на диэлектрические подложки .....	123
4.3.1. Осаждение нанокристаллических алмазных пленок на кремниевые подложки .....	124
4.3.1.1. Осаждение тонких алмазных пленок на кремний из газовой смеси без добавок азота.....	125
4.3.1.2. Осаждение тонких алмазных пленок на кремний в газовой смеси с добавками азота .....	130
4.3.2. Осаждение нанокристаллических алмазных пленок на кварц.....	133
4.4. Исследование осаждения тонких алмазных пленок на металлические подложки и изучение их эмиссионных свойств .....	135
4.4.1. Осаждение нанокристаллических алмазных покрытий на объемные металлические катоды.....	136
4.4.2. Увеличение эмиссионного тока за счет легирования алмазной пленки азотом.....	140
4.4.3. Двухслойное алмазное покрытие катода .....	144

ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	151
Приложение А .....	154
Приложение Б .....	155
Приложение В.....	159
ЛИТЕРАТУРА .....	162
Список публикаций по теме диссертации .....	168

## Введенные обозначения и аббревиатуры

АСМ – атомно-силовой микроскоп  
АЭЭ – автоэлектронная эмиссия  
ВАХ – вольт-амперная характеристика  
ВЭЭ – вторичная электронная эмиссия  
МДВ – металл-диэлектрик-вакуум  
МКА пленка – микрокристаллическая алмазная пленка  
НКА пленка – нанокристаллическая алмазная пленка  
СВЧ – сверхвысокочастотный  
СЭМ – сканирующий электронный микроскоп  
УНКА пленка – ультрананокристаллическая алмазная пленка  
ФРЭЭ – функция распределения электронов по энергиям  
FDTD (finite difference time domain) – численный метод конечных разностей во временной области для решения дифференциальных уравнений  
FWHA (full width on a half area) – ширина на половине площади  
FWHM (full width on a half maximum) – ширина на полувысоте  
CVD (chemical vapor deposition) – химическое осаждение из газовой фазы

$e$  – заряд электрона

$m_e$  – масса электрона

$c$  – скорость света

$k$  – постоянная Больцмана

$h$  – постоянная Планка

$a_0$  – радиус Бора

$f$  – частота СВЧ излучения

$\omega$  – циклическая частота СВЧ излучения

$\lambda$  – длина волны СВЧ излучения

$E$  – амплитуда электрического поля

$E_e$  – эффективное электрическое поле

$P$  и  $P_{abs}$  – мощность СВЧ излучения и мощность излучения, поглощаемая в плазме

$R_{abs}$  – коэффициент поглощения СВЧ излучения в плазме

$a_F$  – ширина волнового пучка в фокальной плоскости

$d$  – расстояние между точками отражения двух волновых пучков от подложки

$T$  – температура газа

$T_V$  – температура колебательных степеней свободы газа

$p$  – давление газа

$\rho$  – плотность газа

$N$  – полная концентрация частиц газовой смеси

$N_{Ar}$ ,  $N_H$ ,  $N_{H_2}$  и т.д. (другое обозначение  $[Ar]$ ,  $[H]$ ,  $[H_2]$  и т.д.) – концентрация атомов аргона, атомов водорода, молекул водорода и т.д.

$G_d$  – линейная скорость роста алмазной пленки

$X_{дефект}$  – объемная доля дефектов в алмазной пленке

$T_e$  – температура электронов

$N_e$  – концентрация электронов

$D_a$  – коэффициента амбиполярной диффузии в газовом разряде

$D_H$  – коэффициент диффузии атомарного водорода в молекулярном водороде

$k_{рек}$  – константа скорости рекомбинации атомов водорода  
 $k_{дисс}$  – константа скорости диссоциации молекул водорода электронным ударом  
 $k_T$  – константа скорости термодиссоциации молекул водорода  
 $\nu_{рек}$  – частота рекомбинации атомов водорода  
 $\varepsilon_d$  – энергия диссоциации молекулярного водорода  
 $\Pi_H$  – поток атомарного водорода  
 $\nu_m$  – эффективная частота столкновений электронов с нейтралами  
 $\nu_{ион}$  – частота ионизации электронным ударом  
 $\kappa$  – коэффициент теплопроводности  
 $\sigma(\sigma_\omega)$  – электрическая проводимость плазмы  
 $w$  – мощность СВЧ излучения, поглощенная в плазме на единицу объема  
 $w_S$  – мощность СВЧ излучения, поглощенная в плазме на единицу площади подложки  
 $\varepsilon_H$  – энергоценна атома водорода, прилетевшего на подложку

# ВВЕДЕНИЕ

Современное развитие нанотехнологий неразрывно связано с поиском новых материалов, обладающих востребованными для применений физическими свойствами за счет наноструктурированности поверхности или их наноразмерных масштабов. Особый интерес представляют материалы на базе углерода в силу многообразия его чистых твердых фаз и их гибридных соединений, а также модификаций, создаваемых путем встраивания других химических элементов. Повышенное внимание уделяется искусственным алмазным пленкам, обладающим удобной для применений формой и сохраняющим уникальные свойства природного материала [1]. За счет совершенствования технологии синтеза углеродных материалов двадцать лет назад были получены новые виды тонких поликристаллических алмазных пленок: ультранано- и нанокристаллические [2]. Такие пленки обладают целым рядом уникальных свойств монокристаллического алмаза, благодаря которым они находят применение в научных исследованиях и промышленных разработках.

Тонкие поликристаллические алмазные пленки используются в качестве теплоотводов для модулей мультичипов [3, 4], благодаря самой высокой теплопроводности алмаза при комнатных температурах среди других материалов. Твердость и оптическая прозрачность пленок в широком диапазоне длин волн позволили создавать износостойкие просветляющие покрытия на некоторых видах стекла [5]. Возможность получить у нанокристаллических алмазных пленок значение модуля Юнга близкое к соответствующей величине у монокристалла позволяет создавать на их основе высокочастотные механические резонаторы с частотой до 640 МГц [6]. Благодаря низкой шероховатости пленок и предельно высокой скорости звука в алмазе были созданы фильтры на поверхностной акустической волне. Данные фильтры имеют высокую рабочую частоту (до нескольких гигагерц) и используются в телекоммуникациях [7]. Биосовместимость алмаза позволила создать на базе тонких пленок решетку для выращивания на ней упорядоченных долгоживущих нейронных сетей и дальнейшего их изучения [8]. На базе алмазных кантилеверов, покрытых специальным клейким слоем, разработаны сенсоры биологических объектов. Концентрация клеток, бактерий или органических молекул измеряется в них при помощи детектирования сдвига частоты механических колебаний [9]. Возможность создания проводимости у алмаза за счет легирования его другими элементами (азот, бор, фосфор и др.) открыло широкий спектр его применений в микроэлектронике. Полупроводниковые алмазные пленки оказываются перспективным материалом для создания элементов электроники (диодов и

транзисторов), работающих в экстремальных условиях (при температурах более 500°C и высоком радиационном фоне) [10, 11].

Тонкие алмазные пленки также могут оказаться подходящим материалом при разработке износостойких катодов с сильной электронной эмиссией (более 100 А/см<sup>2</sup>), так как обладают, в частности, большой механической прочностью, отрицательным электронным сродством, высоким коэффициентом вторичной электронной эмиссии и растущим коэффициентом усиления поля, при уменьшении размеров зерна до наноразмерных масштабов. В работах [12-14] отмечается перспективность использования алмазных покрытий металлических катодов для увеличения плотности тока и снижения порогов эмиссии. Однако результаты исследований в данной области разрознены. Очевидна необходимость в продолжении изучения эмиссионных свойств нанокристаллических алмазных (НКА) пленок для создания на их основе катодов мощной вакуумной СВЧ электроники.

Наиболее распространенным методом получения искусственных алмазных пленок является химическое осаждение из газовой фазы (chemical vapor deposition – CVD метод) [15]. Собственно осаждение метастабильной sp<sup>3</sup> фазы углерода (алмаза) вместо графита возможно только благодаря процессам, протекающим в неравновесной плазме. Использование газов с предельно низким содержанием примесей позволяет получать сверхчистые алмазные пленки, а жесткий контроль над условиями осаждения обеспечивает воспроизводимость результатов экспериментов при использовании CVD технологии.

В настоящее время наибольшее распространение получили CVD реакторы, в которых плазма создается с помощью СВЧ излучения. Интерес к СВЧ диапазону связан с возможностью получения плазмы, оторванной от стенок или электродов, с относительно высокой электронной концентрацией и высокой плотностью поглощаемой энергии, определяющих скорость активации газовой среды (генерации радикалов) в реакторе. В основном CVD реакторы созданы на основе объемных резонаторов различного типа с использованием частоты излучения 2,45 ГГц. Форма разряда в них определяется геометрией резонатора, а размер получаемой над подложкой однородной плазмы не превышает половину длины СВЧ волны. Типичные условия, поддерживаемые в реакторах с используемой частотой излучения 2,45 ГГц (давление газа порядка 100Торр, удельный энерговклад порядка 50 Вт/см<sup>3</sup>, концентрация электронов порядка 10<sup>11</sup> см<sup>-3</sup>, диаметр покрываемой плазмой подложки до 75 мм), обеспечивают скорости роста поликристаллических алмазных пленок на подложке 60-75 мм не более микрометра в час.



Для различных применений важным является получение поликристаллических алмазных пленок большей площади и увеличение скорости их роста при сохранении высокого качества алмазных пленок. Такие условия могут быть получены в реакторе при использовании для создания плазмы более высокой частоты, чем частота 2,45 ГГц. В ИПФ РАН был разработан и реализован на практике новый тип реактора на базе гиротрона с частотой 30 ГГц [16, 17]. В данном реакторе поддержание газового разряда происходит в четырех попарно пересекающихся волновых пучках, которые позволяют создавать однородный газовый разряд, прилегающий к подложке с большой площадью поверхности (диаметром до 100 мм). Использование коротковолнового излучения в реакторе имеет ряд преимуществ. Основным из них является возможность получения плотной плазмы (с удельным энерговыделением порядка  $1000 \text{ Вт/см}^3$  и концентрацией электронов порядка  $10^{13} \text{ см}^{-3}$ ) в различных газовых смесях. Это способствует интенсификации протекающих химических процессов за счет увеличения концентрации радикалов и химически активных частиц в СВЧ разряде, что приводит, в частности, к увеличению скорости синтеза алмазных пленок при сохранении их качества. В созданном реакторе была получена скорость роста поликристаллических алмазных пленок в 5-7 раз превышающая скорость роста пленок в 2,45 ГГц реакторе при сохранении их качества и площади [18].

Однако исследования показали, что разработанный реактор оказался сложным в настройке и, как следствие, с его помощью не всегда удавалось обеспечить создание однородных плазменных слоев. Поэтому актуальным является разработка и исследование более совершенного реактора данного типа. Необходим реактор, в котором можно проводить исследования параметров плазмы оптическими методами, в котором структура разряда имеет простой вид, допускающий проведение численного моделирования СВЧ разряда в реакторе. Такие исследования наряду с изучением свойств выращенных в реакторе алмазных пленок позволили бы оптимизировать режим осаждения алмазных пленок. Такой комплексный подход, как показано в данной диссертационной работе, можно осуществить, применяя для создания плазмы в реакторе два пересекающихся волновых пучка.

**Целью** диссертационной работы является исследование непрерывного свободно локализованного СВЧ разряда, поддерживаемого двумя пересекающимися волновыми пучками СВЧ излучения миллиметрового диапазона длин волн в многокомпонентной газовой среде, изучение плазмохимического осаждения в плазме такого разряда тонких алмазных пленок и их свойств, прежде всего, эмиссионных характеристик.

Для достижения поставленной цели в диссертационной работе решались следующие задачи:

1. Экспериментальное исследование характеристик свободно локализованного непрерывного СВЧ разряда, поддерживаемого над подложкой в двух пересекающихся волновых пучках в Ar-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> газовой смеси, при изменении условий поддержания в широком диапазоне физических параметров.

2. Построение адекватной численной модели свободно локализованного непрерывного СВЧ разряда, поддерживаемого над подложкой в двух пересекающихся волновых пучках в многокомпонентных газовых смесях (Ar-H<sub>2</sub>-H-CH<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>-H-CH<sub>4</sub>).

3. Исследование поведения свободно локализованного непрерывного СВЧ разряда, поддерживаемого над подложкой в двух пересекающихся волновых пучках в многокомпонентной газовой смеси на основе построенной модели, при вариации внешних условий поддержания в широком диапазоне.

4. Исследование влияния условий плазмохимического осаждения нанокристаллических алмазных пленок на подложки из различных материалов на их свойства, в том числе на эмиссионные свойства пленок, покрывающих металлические подложки.

#### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 169 страниц, включая 62 рисунка. Список литературы содержит 178 наименований.

#### **Краткое содержание диссертации**

В главе 1 дан обзор литературы по плазмохимическому осаждению тонких алмазных пленок в многокомпонентной газовой среде. В начале главы обсуждаются механизмы роста алмаза в неравновесной плазме, а также новые теории, связанные со спецификой роста нанокристаллических алмазных пленок. В разделе 1.2 дается краткое описание основных типов плазмохимических реакторов, используемых для синтеза искусственных алмазных пленок. В следующем разделе представлено описание плазмохимического реактора на основе четырех попарно пересекающихся волновых пучков миллиметрового диапазона длин волн. Далее в разделе 1.4 уделено внимание условиям поддержания СВЧ разряда в многокомпонентных газовых средах. Большая часть главы (раздел 1.5.) посвящена представлению сведений о плазмохимическом осаждении нанокристаллических алмазных пленок, их свойствах и применению. В параграфе 1.5.1. акцентируется внимание на особенностях предварительной подготовки неалмазных подложек и условиях плазмохимического осаждения на них алмазных пленок. В параграфе 1.5.2 обсуждаются типичные свойства нанокристаллических алмазных

пленок. В конце раздела (параграф 1.5.3) описываются области применения нанокристаллических алмазных пленок.

**Глава 2** посвящена экспериментальному исследованию газового разряда, поддерживаемого в двух пересекающихся волновых пучках непрерывного СВЧ излучения миллиметрового диапазона длин волн. В разделе 2.1 дается описание используемой экспериментальной установки, характеристик волновых пучков и диапазона условий поддержания СВЧ разряда. В разделе 2.2. обсуждаются используемые оптические методы диагностики плазмы и их точность. В конце главы представлены результаты экспериментов и приведены зависимости характеристик СВЧ разряда от условий его поддержания. Материалы, изложенные во второй главе, опубликованы в работах [5А], [7А], [9А], [10А] и [16А].

В **главе 3** представлена разработанная двумерная модель, описывающая СВЧ разряд в многокомпонентной газовой смеси. В разделе 3.1 анализ характеристик плазменного слоя, поддерживаемого в двух пересекающихся волновых пучках, базируется на построенной численной модели. В параграфе 3.1.1 рассматриваются зависимости кинетических констант от условий поддержания плазмы в многокомпонентных газовых смесях. В параграфе 3.1.2 дается описание основных физических законов и принципов, на которых базируется численная модель. Проводится сравнение и обсуждение результатов моделирования и экспериментальных данных, полученных для аргон-водород-метановой смеси (параграф 3.1.3). В конце раздела (параграф 3.1.4) предсказываются характеристики СВЧ разряда, поддерживаемого в атмосфере водорода с малыми добавками метана. В разделе 3.2. проведен детальный анализ характеристик СВЧ разряда, поддерживаемого в двух пересекающихся волновых пучках в широком диапазоне условий. В начале раздела (параграф 3.2.1) рассматриваются распределения «холодных» полей двух волновых пучков над подложкой и выявляются основные принципы управления областью локализации электрического поля. В параграфе 3.2.2 на основе построенной численной модели описывается изменение характеристик СВЧ разряда от условий его поддержания. Указываются правила регулирования давления и состава газовой смеси, размера, геометрии и падающей мощности волновых пучков, позволяющих получить плазменный слой над подложкой большой площади. В параграфе 3.2.3 представлены правила масштабирования размеров плазменных слоев вдоль подложки при фиксированной частоте используемого СВЧ излучения. В параграфе 3.2.4 найдены и проанализированы оптимальные условия поддержания однородного СВЧ разряда для разных давлений. В параграфе 3.2.5. проведен анализ поддержания СВЧ разрядов излучением с различной частотой. В конце раздела обсуждаются диапазон условий, в котором применимы

результаты двумерного численного моделирования, а также их практическая ценность для применений в технологии CVD синтеза алмаза. Материалы, изложенные в третьей главе, опубликованы в работах [7A] и [16A].

**Глава 4** посвящена исследованию плазмохимического осаждения нанокристаллических алмазных пленок в реакторе нового типа на подложки из различных материалов. В разделе 4.1. представлены результаты сравнения различных методов предварительной подготовки подложек. Дается описание нового способа нанесения центров нуклеации алмаза, основанного на методе центрифугирования. В разделе 4.2 описаны методы диагностики тонких алмазных пленок. В разделе 4.3 представлены результаты исследования осаждения нанокристаллических алмазных пленок на диэлектрические подложки в различных условиях, также приводятся свойства полученных пленок и их связь с характеристиками СВЧ разряда. В разделе 4.4 описываются исследования эмиссионных свойств осажденных в различных условиях на металлические катоды тонких алмазных пленок. В параграфе 4.4.1 приведено описание условий осаждения тонких алмазных пленок на молибденовые катоды сложной формы и экспериментальной установки, используемой для измерения их эмиссионных свойств. Следующий параграф посвящен изучению влияния на эмиссионные свойства добавок азота в рабочую газовую смесь. Раздел 4.4.3 посвящен эффекту усиления эмиссионного тока с молибденового катода, покрытого двухслойной алмазной пленкой. Материалы, изложенные в четвертой главе, опубликованы в работах [1A], [2A], [3A], [4A], [6A], [8A], [11A], [12A], [13A], [14A], [15A].

В **заключении** сформулированы основные результаты, полученные в диссертационной работе.

## Положения, выносимые на защиту

1. Два пересекающихся над подложкой волновых пучка непрерывного СВЧ излучения с частотой от 20 до 60 ГГц в  $\text{Ar-H}_2\text{-CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{-CH}_4$  газовых смесях позволяют реализовать условия устойчивого поддержания газового разряда в виде тонкого плазменного слоя с расстоянием от его центра до подложки приблизительно равном половине длины волны СВЧ излучения. При частоте СВЧ излучения 30 ГГц плазменный слой в  $\text{Ar-H}_2\text{-CH}_4$  и  $\text{Ar-H}_2$  газовых смесях с содержанием аргона более 50% поддерживается в диапазоне давлений газа от 150 до 400 Торр при фокусировке пучков на поверхности подложки, их ширине в фокальной плоскости перпендикулярно подложке не более 2,5 см, падающей СВЧ мощности, изменяющейся от 4 до 12 кВт.

2. Самосогласованное решение уравнений Максвелла, баланса электронов, теплопереноса в газе и массопереноса для атомарного водорода с учетом зависимостей

коэффициентов в данных уравнениях от локальных газовой температуры, концентрации атомарного водорода, отношения эффективного электрического поля к концентрации газа позволяет адекватно описывать свободно локализованный над подложкой непрерывный СВЧ разряд с частотой 30 ГГц в аргон-водородной газовой смеси ( $\text{Ar} > 50\%$ ) с малыми добавками метана ( $\sim 1\%$ ) в двух пересекающихся волновых пучках ТЕ-поляризации.

3. При создании плазменного слоя двумя пересекающимися волновыми пучками непрерывного СВЧ излучения с частотой 30 ГГц в  $\text{H}_2\text{-CH}_4$  газовой смеси существуют комбинация параметров: давления газа, СВЧ мощности, конфигурации и формы волновых пучков, обеспечивающих однородный поток атомарного водорода на подложку диаметром 100 мм, в отличие от  $\text{Ar-H}_2\text{-CH}_4$  газовой смеси ( $\text{Ar} > 50\%$ ).

4. Осаждение алмазной пленки на молибденовый катод в  $\text{Ar-H}_2\text{-CH}_4$  газовой смеси приводит к улучшению однородности и увеличению плотности тока электронной эмиссии по сравнению с катодами без алмазных пленок. Использование на молибденовом катоде двухслойного алмазного покрытия, состоящего из проводящего легированного азотом первого слоя и диэлектрического второго слоя, увеличивает эмиссионный ток по сравнению с однослойным проводящим алмазным покрытием на катоде.

Настоящая работа является итогом исследований, выполненных в ИПФ РАН в 2009–2015 гг. Описанные в диссертации научные результаты докладывались на 3-ем международном форуме по нанотехнологиям «Rusnanotech 2010» (2010, Москва, Россия), на международных конференциях «Advanced Carbon Nanostructures» в 2011 и 2013 гг. (Санкт-Петербург, Россия), на международной конференции по алмазу и углеродным материалам (2012, Гранада, Испания), на 8-ой международной конференции «Microwave discharges: fundamentals and applications» (2012, Звенигород, Россия), на VIII и IX международной конференции «Мощные микроволны и терагерцовые волны: источники и приложения» (2011 и 2014, Нижний Новгород, Россия), на конкурсе работ молодых ученых ИПФ РАН (2012) и внутренних семинарах ИПФ РАН, и опубликованы в работах [1А–16А].

Считаю своим долгом выразить благодарность А.Л. Вихареву за научное руководство диссертационной работой, а также всем соавторам и товарищам по работе, в особенности А.М. Горбачеву и О.А. Иванову, за плодотворные дискуссии и обсуждение результатов.

# 1. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК В МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ГАЗОВОЙ СРЕДЕ. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В начале первой главы обсуждаются механизмы плазмохимического роста алмаза и НКА пленок. Основные цели данного обсуждения: очертить круг устоявшихся представлений о закономерностях роста алмаза, которые позволяют сформулировать требования к газоразрядной плазме, необходимые при разработке и создании новых реакторов, и на основе недавних исследований раскрыть сложную природу плазмохимических процессов, протекающих во время роста НКА пленок.

Далее в главе дается краткое описание некоторых типов CVD реакторов. При этом основное внимание уделяется традиционно используемым плазмохимическим реакторам резонансного типа. В третьем разделе главы представлен еще один способ поддержания свободно локализованного непрерывного СВЧ разряда и построенный на его основе плазмохимический реактор. Приведено сравнение с другими типами реакторов. В следующем разделе затрагиваются вопросы специфики поддержания СВЧ разряда в многокомпонентных газовых средах, таких как смесь аргона, водорода и метана, используемых при осаждении НКА пленок.

Большая часть главы посвящена технологии плазмохимического осаждения тонких поликристаллических алмазных пленок и их свойствам. В начале раздела акцентируется внимание на особенностях предварительной подготовки подложек и условиях плазмохимического осаждения. Далее даются общие сведения о методах диагностики алмазных пленок. Описаны некоторые свойства НКА и УНКА пленок и их отличия от монокристаллического алмаза. Более подробно рассматриваются характеристики пленок, которые исследуются в данной работе. В конце главы обсуждается практическое использование тонких алмазных пленок. Детально рассматриваются эмиссионные свойства уже полученных металлических катодов с алмазным покрытием. Описанные в первой главе результаты проделанных ранее исследований показывают не только перспективность выбранного в диссертации направления исследований, но также вскрывают целый ряд актуальных задач, решению которых и посвящена данная диссертационная работа.

В начале данной работы необходимо внести ясность в используемую терминологию. Все рассматриваемые в диссертации пленки, полученные при плазмохимическом осаждении, являются поликристаллическими. Безусловно, они

практически полностью состоят из углерода, остальные химические элементы наблюдаются лишь в следовых количествах (за исключением специально оговоренных случаев, когда, например, количество азота может составлять доли процента). Проблема состоит в определении основного аллотропного состояния углерода в пленке из имеющегося многообразия. В силу поликристалличности исследуемые пленки совмещают в себе кристаллы чистого материала, разделяемые аморфными границами с другими свойствами. Определение же соотношения между фазами является сложной диагностической задачей [19]. Более того, четкая граница между алмазом и таким гибридным материалом до сих пор не проведена. Поэтому автор, опираясь на опыт предыдущих работ, будет повсеместно использовать определение "алмазный"<sup>a</sup>, как это делается в подавляющем большинстве приведенных ссылок. Но нужно понимать, что изучаемый в работе материал может не обладать свойствами идеального алмаза, более того в силу специфики синтеза некоторые его уникальные свойства могут быть утрачены, взамен же появляются новые, которые и представляют интерес для исследователя.

В настоящее время под тонкими алмазными пленками понимаются ультранано- и нанокристаллические пленки [2]. Нанокристаллические алмазные пленки обладают колоннообразной структурой, малой толщиной (от 100 нм до нескольких микрометров) и диаметром кристаллов порядка 100 нм. Они не уступают по качеству поликристаллическим алмазным пленкам, а по некоторым параметрам (время изготовления, низкая шероховатость) даже превосходят. Это дает возможность использовать их в качестве наноразмерных электромеханических систем, элементов микроэлектроники, теплоотводов для микрочипов, эмиттеров, различного рода сенсоров, а так же в оптических, биологических и других видах применений. Ультрананокристаллические алмазные (УНКА) пленки состоят из кристаллов с маленьким размером (порядка 10 нм), обладают очень гладкой поверхностью и предельно низким коэффициентом трения [20]. Их осаждение происходит в газовом разряде с высокой концентрацией аргона (или другого инертного газа), а также метана (или углеродсодержащего вещества). Однако для поставленных в данной работе задач достаточно использовать термин "нанокристаллические алмазные пленки", который объединит собственно нанокристаллические и ультрананокристаллические алмазные пленки. Он будет чаще всего использоваться в тексте диссертации, чтобы упростить описание и выделить важные моменты в полученных результатах.

---

<sup>a</sup> В данной работе в основе указанного определения стоят наблюдения характерного алмазного пика (1332 см<sup>-1</sup>) в спектре комбинационного рассеяния, полученного со всех исследуемых пленок.

## 1.1. Общие сведения о плазмохимических процессах роста алмазных пленок из газовой фазы

Развитие технологии газофазного синтеза алмаза началось в начале 80-х годов прошлого века [1, 3, 21]. Практически сразу было установлено, что для осаждения алмазных пленок необходимо использовать газовую смесь, содержащую водород и небольшое количество метана. Рабочая газовая смесь активировалась, то есть образовывались химически активные частицы (радикалы, ионы, возбужденные частицы) с помощью плазмы газового СВЧ разряда. В результате сложного комплекса объемных (между ними) и поверхностных (с подложкой) реакций происходило образование алмазной пленки. В типичных условиях подводимая мощность СВЧ излучения находилась на достаточном уровне для ионизации газовой смеси. Таким образом, параметры разрядной плазмы играли определяющую роль в процессах роста поли- и монокристаллических алмазных пленок.

Для развития технологии плазмохимического осаждения искусственных алмазных пленок и определения механизмов их роста проводились исследования СВЧ разряда в плазмохимических реакторах. Усилиями многих исследовательских групп была разработана теория, описывающая процессы, происходящие во время CVD синтеза алмаза на подложку в водород-метановой газовой смеси [1, 21, 22, 23]. Не останавливаясь подробно на деталях данных исследований, представим здесь их основные результаты и полученные соотношения. Прежде всего, нужно выделить два факта: заметную роль в плазмохимических процессах играет атомарный водород, и основным строительным элементом алмазной решетки считается радикал  $CH_3$ .

В классических работах Гудвина [22, 23] было получено следующее соотношение для скорости роста алмазной пленки из водород-метановой газовой фазы:

$$G_d \sim \frac{[CH_3][H]}{[H] + [H]_0}, \quad (1.1)$$

где  $[CH_3]$  – концентрация метила у подложки,  $[H]$  – концентрация атомарного водорода у подложки,  $[H]_0 = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  – константа, которая в типичных для плазмохимических реакторов условиях много больше  $[H]$  у подложки [22]. Этот важный факт зависимости скорости роста от концентрации атомарного водорода у подложки (или его потока на подложку) будет использован при анализе оптимальных условий поддержания газового разряда. Поскольку он позволяет отвлечься от сложной углеводородной плазмохимии, которая не влияет на основные характеристики СВЧ разряда.



Как уже оговаривалось, использование водорода в газовой смеси при росте алмаза не случайно. Атомарный водород играет при этом исключительную роль, выполняя несколько функций в плазмохимических процессах, как в объеме разряда, так и у поверхности подложки [24]. Во-первых, он участвует во всех реакциях образования углеводородов, в частности молекулы  $CH_3$ , из которой, по общепринятому мнению, строится кристаллическая решетка алмаза [1, 25, 26]. Во-вторых, он препятствует образованию очень длинных углеводородных цепочек. Как считается, они при встраивании на поверхности алмазной решетки способствуют дальнейшему образованию в ней дефектов. Именно поэтому количество дефектов в алмазной пленке обратно пропорционально концентрации атомарного водорода [22]:

$$X_{\text{дефект}} \sim \frac{G}{[H]^2} \sim \frac{1}{[H]} \quad (1.2)$$

В-третьих, он пассивирует открытые связи на поверхности алмазной пленки. Это, с одной стороны, приводит к замедлению выстраивания кристаллической решетки алмаза, с другой, резко сокращает встраивание нежелательных атомов и молекул. И, возможно, не последняя, но одна из самых важных функций атомарного водорода – травление  $sp^2$  фазы углерода (графита) с поверхности пленки. Его скорость на несколько порядков превышает скорость травления алмаза, создавая те неравновесные условия, которые позволяют формироваться только метастабильной аллотропии углерода.

Несмотря на принципиальную роль водорода, основным кирпичиком при строительстве кристаллической решетки алмаза остается углерод. Как было показано в работе [1], не важно, каким способом мы будем добавлять в газовую фазу углерод: посредством примеси углеводородов (метана, ацетилена и т.д.) или из твердого источника углерода (графита, фуллерена и т.п.). В условиях, когда происходит синтез алмаза, формируется определенный состав из радикалов, нейтральных атомов и молекул, который определяется исключительно внешними условиями, а не его начальными компонентами. В данном случае роль играют отношение количеств атомов углерода к атомам водорода, давление газа, температура подложки и удельный объемный энерговклад [22, 27, 28]. Поскольку выбор углеродсодержащих веществ не принципиален, в технологии CVD синтеза алмаза типично использование метана в силу возможности получения его в сверхчистой фазе. В данной работе во всех экспериментах по осаждению тонких алмазных пленок также использовался метан в качестве углеродсодержащего газа.

Во многих работах, посвященных исследованию процессов в газовом разряде при осаждении тонких поликристаллических алмазных пленок, проводились исследования в узком диапазоне изменяемых внешних параметров, прежде всего состава газовой смеси.

Действительно, осаждение нанокристаллических алмазных пленок происходит из смеси водорода и небольшого количества углеродсодержащего газа. В то же время осаждение ультрананокристаллических пленок осуществляется в присутствии благородных газов (чаще всего аргона) с добавками углеродсодержащего газа и водорода [10]. Свойства этих двух материалов существенно различаются. В связи с этим возник вопрос об идентичности механизмов роста, ответственных за синтез указанных материалов. Поиск ответа повлек за собой новую волну исследований в данной области. В первую очередь, нужно отметить серию работ Груэна и его коллег, которые первыми вырастили УНКА пленки из газовой смеси с высоким содержанием аргона [24, 25, 29, 30]. В этих работах был предложен механизм, отличный от разработанного, для осаждения тонких поликристаллических алмазных пленок в водород-метановой газовой смеси. Остановимся на их исследованиях подробнее.

Несмотря на то, что общепринятым считалось выращивание алмазных пленок осаждением из газовой фазы с высокой концентрацией водорода и низкой концентрацией метана (менее 5 %), в работе [30] представлен показательный эксперимент по росту качественной гладкой алмазной пленки из аргона и фуллерена ( $C_{60}$ ) в отсутствие водорода. Добавка углеродсодержащего вещества в эксперименте происходила за счет нагрева пластины с фуллереном, расположенной рядом с аргоновой плазмой. При помощи методов спектроскопии характеристических потерь энергии электронами и спектроскопии комбинационного рассеяния было показано, что пленка состоит практически полностью из алмаза. В оптических эмиссионных спектрах газового разряда наблюдалась очень интенсивная линия Свана радикала  $C_2$  (5165 Å). В итоге формулируется гипотеза о том, что радикал  $C_2$ , а не  $CH_3$  является основной specieй роста алмаза [30].

Серия экспериментов по осаждению тонких алмазных пленок была продолжена в работе [24] с использованием газовой смеси аргона (99%) и метана (1%). В качестве подложки используется кремниевая подложка, предварительно механически натертая алмазным порошком с характерными размерами 0,1 мкм. Выращенные пленки имели толщину 1 и 5 мкм. Из изображений, полученных атомно-силовым микроскопом, следует, что шероховатость пленок не зависит от толщины (около 40 нм). Из изображений, полученных просвечивающим электронным микроскопом, следует, что размер зерен от 3 до 20 нм. Несмотря на то, что в работе исследуемые алмазные пленки называются нанокристаллическими в силу не устоявшейся тогда терминологии, описанные свойства говорят о том, что они являются ультрананокристаллическими. Графики зависимости скорости роста и интенсивности эмиссии радикала  $C_2$  от давления (от 55 до 150 Торр),

полученные в работе, практически идентичны, при этом скорость роста увеличивается с повышением давления. На основе проведенных исследований в работах [24, 30] делается вывод, что радикал  $C_2$  отвечает за новый механизм роста.

Важное экспериментальное подтверждение выдвинутого утверждения было получено в работе [29]. В ней рассматривалась зависимость скорости роста алмазной пленки от температуры подложки при осаждении из  $Ar/CH_4$  (99%/1%) плазмы на кремний. Температура подложки изменялась в диапазоне от  $500^\circ C$  до  $900^\circ C$ . На основе уравнения Аррениуса ( $G = G_0 \exp\{-E_a/kT_s\}$ ) было получено экспериментальное значение энергии активации  $E_a$  ( $5,85 \pm 0,438$  ккал/моль), которое согласовывалось со значением, полученным при численном моделировании процессов присоединения димера  $C_2$  к поверхности (110) – (1×1):Н. В модели также было показано, что присоединение димера углерода к поверхности абсолютно не требует участия водорода, в том числе за счет этого понижена энергия активации. Еще один важный результат этой работы – подтверждение возможности низкотемпературного осаждения алмазных пленок, наблюдавшегося экспериментально [31, 32].

Последняя работа группы Груэна, которой мы коснемся здесь, была посвящена исследованию перехода от нанокристаллических к ультрананокристаллическим алмазным пленкам при варьировании условий их осаждения [25]. При этом использовалась  $Ar/H_2/CH_4$  газовая смесь с фиксированным количеством метана (1%) и изменяющейся концентрацией аргона (от 2% до 99%). Температура подложки поддерживалась равной  $800^\circ C$ , давление 100 Торр, падающая мощность 1200 Вт.

В зависимости от концентрации аргона в газовой фазе, судя по оптическим эмиссионным спектрам, концентрация димера  $C_2$  монотонно возрастает. Его резкий рост наблюдался, начиная с 80% аргона. При этом уменьшались латеральные размеры кристаллов и, соответственно, линейно падало значение шероховатости поверхности от 425 нм до 18,84 нм [25]. Что интересно, скорость роста ведет себя нелинейно с максимумом при значении аргона 60%.

Из результатов сканирующей электронной микроскопии следует, что поверхность пленок, осажденных при значениях аргона не более 60%, состоит из алмазных зерен с четкими кристаллическими гранями, а в их сечении наблюдается колоннообразная структура, типичная для НКА пленок. При концентрациях аргона 90% и более диагностировалась структура, характерная для ультрананокристаллической алмазной пленки. При значении концентрации аргона в рабочей смеси (~80%) наблюдалась некая промежуточная структура. Длина алмазных колонн уменьшалась, а в приграничных областях появлялись мелкие кристаллы. Для тонких алмазных пленок, выросших при

условиях с 80% содержанием аргона, также наблюдается качественное изменение в спектрах комбинационного рассеяния. Утверждается, что в спектрах характеристических потерь энергии электронами, снятых для всех алмазных пленок, был обнаружен только резкий пик алмаза. Наблюдаемой в работе переходной области между НКА и УНКА пленками (содержание аргона в рабочей газовой смеси от 60% до 90%) ставится в соответствие переход между доминирующими механизмами роста от  $\text{CH}_3$  к  $\text{C}_2$ .

Данная серия работ и предложенная в ней альтернативная теория механизмов роста алмаза привлекла к себе внимание других научных групп и побудила к новым исследованиям данной проблемы. В работе [33] отчасти подтверждается описанная теория. В ней проводятся эксперименты по осаждению оптически прозрачных НКА пленок из атмосферы водорода с метановой примесью, величина которой варьируется в широком диапазоне (от 4% до 42%). Эксперименты проводились при следующих условиях: мощность – 1 кВт, давление – 22 Торр, температура подложки – 590-600° С. В газовую смесь помимо водорода и метана добавлялось небольшое фиксированное количество кислорода (0,1%). Типичное время осаждения – 3-4 часа, толщина пленок – 0,5 мкм. Эмиссионная спектроскопия плазмы показывает, что переходной для распределения различных молекул в газовой смеси является 20 % концентрация метана. При превышении 20 % преобладают  $\text{C}_2$  димеры. Предполагается, что в этом случае в процессе осаждения они играют основную роль вместо  $\text{CH}_3$  [33].

В работе [27] были проведены эксперименты по осаждению тонких алмазных пленок из газовой фазы с аргоном (по аналогии с работой [25]) и гелием. Содержание буферного газа варьировалась от 85 до 99%, количество метана было равно 1%. Используемая мощность равнялась 2,1 кВт, давление – 90 Торр, длительность роста составляла 7,5 часов, температура подложки поддерживалась постоянной в диапазоне 400-500° С. Наблюдения показали, что смена буферного газа не приводит к изменениям скорости роста алмазных пленок. Начиная с 0,275 мкм/ч для 85%, она приблизительно линейно спадает до 0,025-0,05 мкм/ч. Однако сильно меняются спектры оптической эмиссии. Для гелия регистрировались интенсивные линии излучения атомарного водорода, линия Свана молекулы  $\text{C}_2$  была подавлена. Для аргона, как и в работах группы Грузна, наблюдалась обратная ситуация. В обоих случаях в спектрах была ярко выражена линия CN. На основе полученных данных о концентрации  $\text{C}_2$  и скорости роста пленок сделан вывод, что этот димер не играет основополагающей роли в росте алмаза. Предполагается, что за резкое уменьшение размеров кристаллов отвечает механизм вторичного формирования центров роста кристаллов (ренуклеация), который стимулируется длинными углеводородными цепочками, в частности димером  $\text{C}_2$  [34, 35].

Была сделана гипотеза, что различие условий осаждения НКА и УНКА пленок связано с величиной отношения концентрации углерода к водороду в газовой фазе [27].

Приверженцами классической теории механизмов роста алмаза [22] осталась и научная группа из Бристольского университета под руководством доктора Эшфолда, развившая ее за первые десять лет нового столетия в серии работ [36, 37, 38, 39, 40, 41]. Их исследования совмещают теоретический и экспериментальный анализ поставленной проблемы, а также численное моделирование. Проведение экспериментов на нескольких типах реакторов («горячая нить» [36, 38], резонаторный тип [37] и «плазмотрон» [39]) позволило расширить представления об осаждении НКА пленок. В частности, показана зависимость условий роста от типа реактора, не наблюдающаяся при осаждении микрокристаллических алмазных пленок из Н/С/О газовой фазы [42].

При сравнении результатов двумерного численного моделирования (верность расчетов подтверждалась совпадением значения концентрации  $C_2$  в центре разряда и пространственного распределения температуры газа) с полученными экспериментальными данными были получены следующие важные результаты. В реакторах типа «горячая нить» кандидатура  $C_2$  отвергается в качестве специи роста по причине его низкой концентрации, полученной в численных экспериментах вблизи подложки, по сравнению с концентрациями  $CH_3$  и  $C_2H$  [36]. Аналогичное утверждение делается и для микроволнового реактора (частота излучения 2,45 ГГц) для температур подложки порядка  $800^\circ C$  [37]. При низких температурах подложки ( $\sim 400^\circ C$ ) количество  $CH_3$  резко падает, и для адекватного описания скоростей роста приходится превлечь такие специи, как  $C$ ,  $CH$ ,  $CH_2$ . Высокая концентрация  $C_2H$  говорит о его возможной роли в процессах роста алмаза. Численные эксперименты показывают, что  $C_2$  и  $C_2H$  обладают энергией активации меньшей, чем радикалы  $CH_x$  группы, но при присоединении к плоскостям (110) [40, 41]. Однако с учетом шарообразности кристаллических зерен УНКА и выделенной ориентации присоединения обоих углеводородов делается вывод, что они не участвуют ни в росте, ни в процессах образования центров ренуклеации [37]. Одним из основных механизмов возникновения центров ренуклеации предполагается присоединение к свободно висящим связям длинных углеводородных радикалов и их медленное расщепление атомарным водородом. Как показали простые оценки, такие радикалы при условиях роста микрокристаллических алмазных пленок занимают 1% свободных мест, а для УНКА пленок – 12 %, что уже может быть существенно. Данная гипотеза подтверждается наблюдениями у полученных пленок в спектрах комбинационного рассеяния пиков, соответствующих молекулам с  $sp^2$  связью, таким как трансполиацителен [43].

Описанные исследования механизмов роста алмаза были развиты и обобщены для всего диапазона типов CVD алмаза, начиная от монокристаллического и заканчивая УНКА пленками, осажденными в СВЧ реакторах и реакторах типа «горячая нить» [44, 45]. Предполагается, что определяющую роль при формировании алмазной решетки играют радикалы  $\text{CH}_x$  группы. При этом скорость роста определяется обобщенной формулой аналогичной (1.7), где множитель  $[\text{CH}_3]$  заменяется суммой произведений концентраций радикалов у подложки на соответствующие коэффициенты, зависящие от ее температуры. Полученная теория позволила с хорошей точностью предсказывать скорость роста и характерные размеры кристаллов для разных типов алмазных пленок [44]. Но она не прошла проверку при анализе экспериментальных данных, полученных при осаждении из водород-метановой смеси с добавками различных буферных газов (гелий, неон, аргон и криптон) [46]. Сильное различие в энергии ионизации и транспортных коэффициентах у благородных газов позволило существенно менять условия роста, поддерживая постоянными другие макроскопические параметры системы. Скорости роста поликристаллических алмазных пленок лежали в диапазоне от 0,2 до 0,8  $\mu\text{м}/\text{час}$ . Однако полученные из численного моделирования значения, обеспечиваемые C и  $\text{CH}_3$ , на один-два порядка меньше наблюдаемых в эксперименте. Для объяснения полученных расхождений в качестве специй роста алмаза привлекаются углеводороды  $\text{C}_3\text{H}_x$  и выше, и вновь поднимается вопрос о роли  $\text{C}_2$  [46].

Как видно каждый из рассмотренных механизмов роста алмаза обладает определенными недостатками. Полученное группой Груэна совпадение зависимостей скорости роста и интенсивности линии Свана  $\text{C}_2$  от давления [25, 24] может быть случайностью. С одной стороны, концентрация углеродного димера жестко связана с концентрацией метана, как и скорость роста, что позволяет им коррелировать без реальной внутренней связи. С другой стороны, это не исключает доминирующей роли в процессах роста других углеводородов  $\text{C}_2\text{H}_x$  (например, ацетилена), концентрация которых также высока, но нет возможности их диагностики оптическими методами. Также наблюдается противоречие между резко возрастающей зависимостью интенсивности линии Свана от процентного содержания аргона (после 80%) и спадающей при тех же условиях скорости роста [25]. Результаты работы [27] могли бы стать сильным контраргументом к построенной теории, если бы не наблюдаемая ярко выраженная линия CN, обозначающая наличие азота в газовой смеси. Как известно, даже малые добавки азота критично влияют на скорость роста алмазных пленок [47], и учет этого фактора может кардинально изменить сделанные в работе выводы. Наиболее выверенной кажется теория механизмов роста алмаза, построенная группой из Бристольского университета

[44]. Однако она оказалась несостоятельна при смене буферного газа [46] и требует дальнейшей доработки. Таким образом, несмотря на огромное количество накопленных данных, детальная картина процессов, происходящих внутри газового разряда и на его границе с подложкой, до сих пор не построена.

В то же время в указанных здесь работах представлена полезная информация о росте тонких поликристаллических алмазных пленок. В частности, уменьшение размеров кристаллов алмаза в пленке определяется процессами ренуклеации, протекающими во время плазмохимического осаждения. Поддержание условий, при которых понижается концентрация атомарного водорода или увеличивается количество метана в газовой смеси, приводит к стимулированию таких процессов. Это обеспечивает не только уменьшение размеров кристаллов, но и увеличение графитовой фазы углерода в объеме материала, что изменяет свойства алмазных пленок. Необходимо отметить еще один важный результат, который будет использован в данной работе. Отвлекаясь от проблемы выбора углеводородной специн, можно утверждать, что зависимость скорости роста тонких алмазных пленок от концентрации атомарного водорода описывается формулой (1.1).

## 1.2. Основные типы CVD реакторов с СВЧ излучением дециметрового диапазона длин волн

До описания основных типов CVD реакторов с СВЧ излучением дециметрового диапазона длин волн отметим один из первых реакторов, в котором активация газовой смеси производилась тепловым нагревом при помощи танталовой или вольфрамовой нити накала, рисунок 1.1 (а). Главным достоинством подобной техники является простота реализации. Но она обладает и рядом недостатков. Во-первых, максимум используемой мощности определяется температурой плавления материала нити, что резко ограничивает скорость роста алмаза. Во-вторых, сильное увеличение метана в смеси приводит к графитизации нити и остановке процессов роста, избежание этого эффекта также накладывает рамки на величину скорости роста. В-третьих, важным недостатком является загрязнение алмазной пленки материалом нити. В рабочих условиях на нити поддерживается температура около 2400° С, выделяемая мощность составляет 150 Вт, характерные скорости роста порядка нескольких сотен нанометров в час [21, 38].

Чтобы избежать соприкосновения плазмы с электродами и стенками газовой камеры, была разработана техника поддержания непрерывного свободного локализованного разряда при помощи СВЧ излучения. Используемые при этом частоты определялись

имеющимися промышленными источниками излучения. На данный момент широко распространены плазмохимические реакторы на базе 5кВт магнетрона с частотой 2,45 ГГц. Среди них различают несколько модификаций, отличающихся электродинамической системой [21]. В реакторах типа NIRIM излучение распространяется вдоль волновода, в который встроена газовая камера с подложкой, рисунок 1.1 (б). Подстройка максимума пучности стоячей волны над центром подложки происходит при помощи поршня в одном из концов волновода. В другой модификации (типа ASTEX) газовая камера встроена в электродинамический резонатор, возбуждающийся на одной моде и подстраиваемый при помощи излучающей антенны, рисунок 1.1 (в). Необходимо также отметить развитие последней модификации, оно связано с использованием многомодового резонатора. По форме он напоминает эллипс вращения, в котором плазма поддерживается в одном из фокусов, ограниченном диэлектрической колбой с рабочей газовой смесью (классическим примером является реактор AIXTRON), рисунок 1.1 (г). Иногда, соответствующим образом масштабируя геометрию описанных реакторов, используют источники излучения на частоте 915 МГц с мощностью до 100кВт. Это позволяет увеличить размеры подложки, покрываемой плазмой. Детальный обзор различных модификаций плазмохимических реакторов представлен в работе [48]. Типичные условия, поддерживаемые в реакторах с частотой излучения 2,45 ГГц: давление газа – порядка 100Торр, удельный энерговклад – порядка 50 Вт/см<sup>3</sup>, концентрация электронов – порядка 10<sup>11</sup> см<sup>-3</sup>, диаметр покрываемой плазмой подложки – до 75 мм. Такие условия обеспечивают скорость роста поликристаллических алмазных пленок не более микрометра в час. Однако в случае высоких давлений (порядка 300 Торр) объем плазмы сильно уменьшается и удельный энерговклад может достигать 1000 Вт/см<sup>3</sup>, скорость роста монокристаллического алмаза возрастает до сотни микрометров в час, но площадь осаждения уменьшается до нескольких миллиметров [49].

При модернизации известных типов реакторов и разработке новых усилия направлены на увеличение скорости роста при сохранении высокого качества алмазных пленок. Однако с точки зрения промышленных применений важным также является получение кристаллических пленок большой площади. Некий оптимум с точки зрения данных требований достигается на отмеченных выше плазмохимических реакторах, что стало причиной их широкой распространенности. Форма разряда в них определяется геометрией резонатора, а размер получаемой над подложкой однородной плазмы не превышает половину длины СВЧ волны, что ограничивает максимальную величину диаметра выращиваемых алмазных пленок значениями 60-75 мм для частот излучения 2,45 ГГц. Тривиальный способ увеличения размеров алмазных пленок базируется на



переходе к более низким частотам излучения (например, 915 МГц). Но существует другой вариант решения данной проблемы.

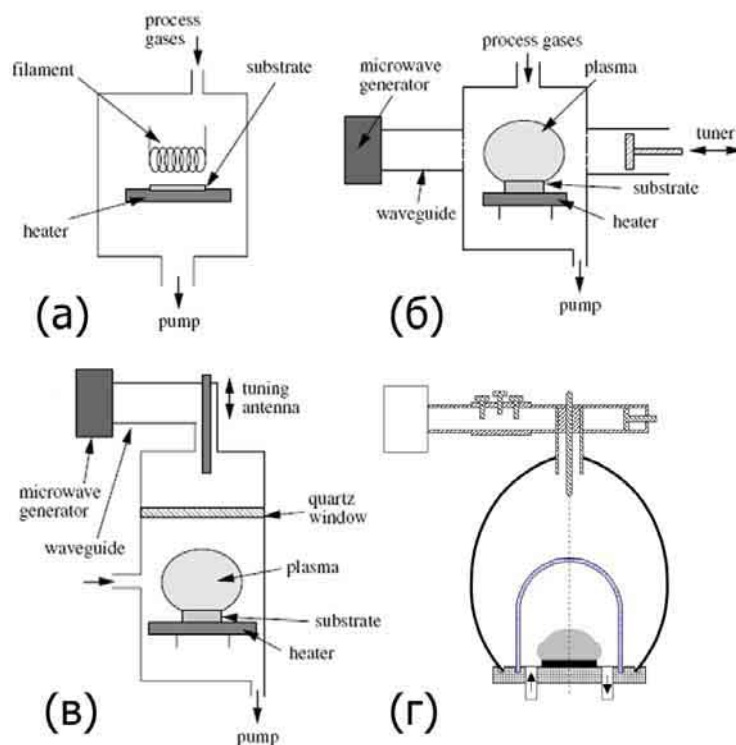


Рисунок 1.1. Схематические изображения разных типов реакторов: (а) реактор типа «горячая нить»; микроволновые реакторы: (б) типа NIRIM, (в) типа ASTEX и (г) типа AIXTRON. Изображения (а), (б) и (в) взяты из работы [21].

### 1.3. CVD реактор на основе свободно локализованного СВЧ разряда в миллиметровом диапазоне длин волн

Успехи в разработке источников непрерывного излучения миллиметрового диапазона длин волн [50] инициировали исследования непрерывных СВЧ разрядов в волновых пучках в частотном диапазоне от 24 до 30 ГГц с использованием технологических гиротронов [15]. При использовании волновых пучков одной из важнейших проблем является получение стабильного разряда. Известен эффект убегания непрерывного газового разряда в волновых пучках в сторону источника излучения [51, 52]. Для получения стабильного разряда необходимо с помощью волновых пучков сформировать локализованную область над подложкой, в которой электрическое поле заметно больше, чем за ее пределами. Такие условия могут быть созданы с помощью сильно сфокусированных волновых пучков. Однако в этом случае сечение пучка в области перетяжки (фокуса) составляет порядка  $(1-2) \cdot \lambda$ . Для формирования плазменного слоя большой площади в этом случае необходимо использовать несколько пучков. Такой

разряд, как источник неравновесной плазмы, привлекателен для различных применений, таких как очистка поверхности, получение тонких пленок и изучение плазмохимических процессов в сверхчистых газах и их смесях.

В ИПФ РАН был разработан и реализован на практике новый тип реактора на базе гиротрона с частотой 30 ГГц [15, 17]. Вероятно, впервые на нем было продемонстрировано устойчивое непрерывное поддержание газоразрядной плазмы в скрещенных волновых пучках [15]. До этого устойчивое поддержание газового разряда происходило либо в импульсном режиме в нескольких волновых пучках [51], либо в фокусе одного волнового пучка непрерывного излучения [53]. В разработанном реакторе поддержание газового разряда происходит в четырех попарно пересекающихся волновых пучках. Управление формой и конфигурацией волновых пучков позволяет создавать однородный газовый разряд, прилегающий к подложке с большой площадью поверхности (с диаметром до 100 мм). Использование коротковолнового излучения в реакторе имеет ряд преимуществ. Основным из них является возможность получения плотной плазмы (с удельным энерговыделением порядка  $1000 \text{ Вт/см}^3$  и концентрацией электронов порядка  $10^{13} \text{ см}^{-3}$ ) в различных газовых смесях. Это способствует интенсификации протекающих химических процессов за счет увеличения концентрации радикалов и химически активных частиц в СВЧ разряде, что приводит, в частности, к увеличению скорости синтеза поликристаллических алмазных пленок при сохранении их качества [54]. Реактор такого типа обладает и другими достоинствами.

Увеличение частоты излучения позволяет работать при более высоких давлениях и удельных энерговыделениях (мощность излучения, поглощаемая в единице объема плазмы), являющихся важной характеристикой в плазменных технологиях. Отсутствие колбы, ограничивающей область локализации СВЧ разряда, существенно расширяет диапазон рабочих давлений и состава газовых смесей. В реакторах на базе магнетрона вблизи поверхности неплоских подложек могут возникать сильные искажения электромагнитного поля, которые влияют на размер и однородность СВЧ разряда. Система пересекающихся волновых пучков позволяет проводить плазмохимическое осаждение из газовой фазы не только на плоские подложки, но и подложки сложной, объемной формы.

Блок-схема используемой установки с четырьмя попарно пересекающимися волновыми пучками [15] приведена на рисунке 1.2 (а). Установка состоит из следующих основных частей: источника микроволнового излучения – гиротрона на частоте 30 ГГц с мощностью до 12 кВт (1); вакуумной камеры (2), снабженной системой напуска (3) и откачки (4) рабочей смеси газов; системы формирования и подвода электромагнитной энергии (5) к СВЧ разряду (6), волноводного тракта (7), обеспечивающего

транспортировку энергии от гиротрона к реактору, модового конвертора (8), согласующего выходное излучение гиротрона с волноводным трактом, блока управления установкой (9), блоков питания гиротрона, систем охлаждения, диагностических и измерительных приборов. На рисунке 1.2 (б) приведена фотография СВЧ разряда над подложкой при давлении 200 Торр в газовой смеси Ag-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>. Как видно из рисунка, разряд имеет форму диска с диаметром, равным диаметру подложки, около 10 см и толщиной 2 см [15].

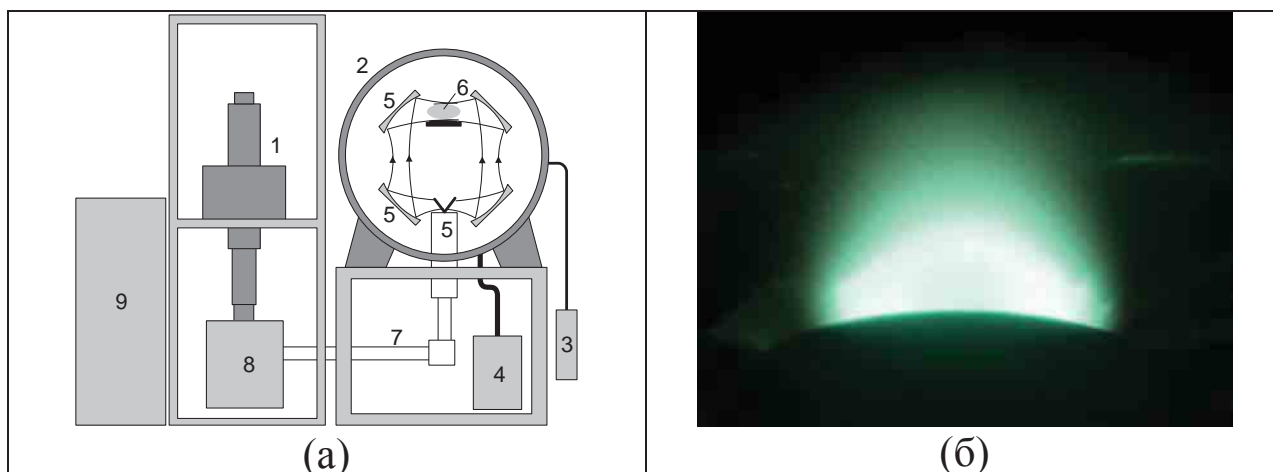


Рисунок 1.2. (а) Блок-схема установки для осаждения алмазных пленок на базе 12кВт/30ГГц гиротрона: 1 – гиротрон, 2 – вакуумная камера, 3 – система напуска газа, 4 – откачная система, 5 – система подвода электромагнитной энергии к СВЧ разряду, 6 – газоразрядная плазма, 7 – волноводный тракт, 8 – модовый преобразователь, 9 – блок управления установкой. (б) Фотография СВЧ разряда над подложкой в газовой смеси Ag-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> при давлении 200 Торр и падающей мощности в пучках 8 кВт.

Однако исследования показали, что описанный реактор оказался сложным в настройке и, как следствие, с его помощью не всегда удавалось обеспечить создание однородных плазменных слоев. В диссертационной работе была поставлена задача разработки и исследования более совершенного реактора данного типа. Основное изменение было связано с переходом от четырех волновых пучков к двум, бегущим навстречу друг другу и пересекающимся над подложкой [17]. Детальное описание установки и условия создания в ней плазменного слоя над подложкой будет дано во второй главе.

#### 1.4. Особенности поддержания СВЧ разряда в многокомпонентной газовой смеси

Известны исследования СВЧ разрядов, проводившиеся в атмосфере чистых газов [55]. Наиболее широко использовались водород, гелий, азот, кислород, все инертные газы.

Безусловно, такой эксперимент был прост в исполнении, в интерпретации результатов исследований и позволил изучить характеристики СВЧ разрядов, создаваемых в различных электродинамических системах.

В СВЧ разряде в двухкомпонентной газовой смеси протекают более сложные кинетические процессы. Добавление нового газа даже в небольших количествах может привести к новым физическим явлениям [56]. Возникновение новых соединений в химически активной среде, конкуренция ионов, изменение характеристик массо- и теплопереноса сильно влияют на свойства СВЧ разряда в многокомпонентной газовой среде. Все эти эффекты необходимо учитывать при теоретическом и экспериментальном исследовании объемных и приповерхностных процессов, протекающих при плазмохимическом осаждении алмазных пленок.

Для роста алмаза CVD методом используется смесь водорода с небольшой добавкой углеродсодержащего газа. Как было показано на примере метана и ацетилена [1], не важно, как углерод добавляется в газовую смесь, вследствие быстрых плазмохимических процессов в непрерывном разряде при идентичных условиях формируется одна и та же смесь радикалов, нейтральных атомов и молекул. В такой смеси в качестве основных ионов выступают  $C_2H_2^+$  и  $C_2H_3^+$ , влияние же  $H_3^+$  (основной ион для чистого водорода) нивелируется [57].

Аналогичные эффекты наблюдаются для аргон-водородной газовой смеси. Малая добавка метана (порядка 1%) приводит к тому, что основными ионами в СВЧ разряде являются  $C_2H_2^+$  и  $C_2H_3^+$ , концентрация других ионов  $H_3^+$ ,  $H^+$ ,  $Ar^+$  и  $ArH^+$  мала [57]. Свойства двух ацетиленовых радикалов близки между собой, поэтому для упрощения их рассматривают как один ион с усредненными свойствами. Это помогает определить коэффициент амбиполярной диффузии, входящий в уравнение баланса электронов, используемое при теоретическом описании или моделировании разряда. Добавка в газовую смесь аргона приводит к образованию некоторых соединений (например,  $ArH$ ), ионов, возбужденных атомов и молекул. Однако они не оказывают какого-либо значительного влияния на СВЧ разряд [36, 44]. По сути, аргон проявляет свою инертность в плазмохимических процессах, влияя только на кинетику с участием электронов и транспортные свойства остальных атомов и молекул. Необходимо также отметить, что с увеличением содержания аргона возрастает коэффициент диссоциации молекулярного водорода. Атомарный водород начинает замещать молекулярный, и его роль в формировании разряда возрастает и в некоторых случаях может стать принципиальной.

В типичных условиях поддержания СВЧ разряда в газовой смеси аргона, водорода и метана, рассматриваемых в диссертации, температура газа примерно равна 3000К при

давлениях порядка 100 Торр. То есть концентрация нейтральных компонент газа имеет порядок  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ . В то же время концентрации электронов и ионов близки к критическим значениям  $10^{13} \text{ см}^{-3}$  (при частоте СВЧ излучения 30ГГц). Таким образом, ионы можно считать малой добавкой к газовой смеси и пренебречь их влиянием на диффузию нейтральных атомов и молекул. Одновременно с этим процентный состав газовой смеси играет важную роль при определении коэффициента диффузии иона  $D_+$  [58]. Предполагая малость концентраций ионов и атомарного водорода, его можно вычислить по формуле [59]:

$$D_+ = \frac{1 - x_+}{\frac{x_{H_2}}{D_{H_2}^+} + \frac{x_{Ar}}{D_{Ar}^+}} \approx \left( \frac{x_{H_2}}{D_{H_2}^+} + \frac{x_{Ar}}{D_{Ar}^+} \right)^{-1}, \quad (1.3)$$

где  $x_+$ ,  $x_{H_2}$  и  $x_{Ar}$  – относительные концентрации основного иона, молекулярного водорода и аргона соответственно в газовой смеси,  $D_{H_2}^+$  – коэффициент диффузии основного иона в атмосфере водорода,  $D_{Ar}^+$  – коэффициент диффузии основного иона в атмосфере аргона. В конечном итоге знание коэффициента диффузии основного иона необходимо для определения коэффициента амбиполярной диффузии, который используется в уравнении баланса электронов слабоионизированной плазмы:

$$D_a = D_+ \left( 1 + \frac{T_e}{T} \right), \quad (1.4)$$

где  $T$  – температура газа,  $T_e$  – температура электронов.

Отметим, что в газовых смесях, используемых для осаждения алмаза, за счет механизмов термодиссоциации и диссоциации электронным ударом из молекулы водорода образуется атомарный водород. При типичных условиях (давление порядка 100 Торр, удельный энергозатрат в плазму до  $100 \text{ Вт/см}^3$ ) количество атомарного водорода составляет несколько процентов от молекулярного [57]. Однако даже при таком малом количестве он играет важную роль в плазмохимических процессах, протекающих в разряде. Для того чтобы исследовать влияние атомарного водорода на газовый разряд, необходимо отслеживать не только локализацию источников его образования и места гибели, но также специфику переноса в многокомпонентной смеси. Действительно, в двухкомпонентной смеси в изобарическом случае перенос диффузионным потоком одной компоненты компенсируется потоком другой компоненты в обратном направлении. В таком случае описание данных процессов базируется всего на одной константе диффузии. В многокомпонентной смеси ситуация усложняется из-за взаимного увлечения одних

компонент потоком других. В итоге потоки различных компонент связаны между собой, а полностью компенсируется только суммарный поток массопереноса [59]:

$$j_k = n_k m_k \vec{V}_k = \frac{N^2}{\rho} \sum_{i \neq k} m_k m_i D_{ki} \nabla(n_i / N), \quad (1.5)$$

$$\sum_k j_k = 0, \quad (1.6)$$

где  $n_i$  – концентрация  $i$ -ой компоненты,  $m_i$  – масса частицы  $i$ -ой компоненты газа,  $\vec{V}_i$  – скорость переноса  $i$ -ой компоненты газа,  $\rho$  – плотность газа,  $D_{ij}$  – обобщенные коэффициенты диффузии,  $N = \sum_k n_k$  – полная концентрация частиц нейтрального газа. В частности, выражение обобщенных коэффициентов диффузии в трехкомпонентной среде  $D_{ij}$  через коэффициенты диффузии в двухкомпонентной среде  $\tilde{D}_{ij}$  и концентрации компонент  $n_i$  имеет вид [59]:

$$D_{12} = \tilde{D}_{12} \left( 1 + \frac{n_3 (m_3 \tilde{D}_{13} / m_2 - \tilde{D}_{12})}{n_1 \tilde{D}_{23} + n_2 \tilde{D}_{13} + n_3 \tilde{D}_{12}} \right) \quad (1.7)$$

Коэффициенты диффузии  $\tilde{D}_{ij}$  в двухкомпонентных смесях могут быть взяты из таблиц физических констант [60, 61] или вычислены через потенциал Леннарда-Джонса (см. Приложение А).

## 1.5. Синтез тонких (нанокристаллических) алмазных пленок и их свойства

В настоящее время актуальное и перспективное использование непрерывного СВЧ разряда связано с CVD технологией получения нанокристаллических алмазных пленок. Для различных применений необходимо производить осаждение алмазных пленок на поверхности большой площади. Существенным при этом является идентичность свойств алмазного покрытия, получаемого в аналогичных процессах, как на разных частях подложки, так и на разных подложках. Особенно важно выполнение указанных условий при развитии технологий микроэлектроники на основе алмаза. Одним из определяющих условий получения субмикронных алмазных пленок является предварительная подготовка неалмазной подложки. Создание высокой плотности и однородности центров роста алмаза на всей поверхности подложки является решающим фактором для воспроизводимого осаждения нанокристаллических алмазных пленок CVD методом. Поэтому основные вопросы разработки и развития способов предварительной обработки подложек для

воспроизводимого формирования алмазных покрытий будут рассмотрены в начале данного раздела.

Следующий параграф посвящен описанию типичных условий роста, используемых при осаждении НКА пленок. Далее обсуждаются используемые методы диагностики характеристик получаемых пленок, особо акцентировано внимание на использованных в данной работе. Рассматриваются характерные свойства тонких алмазных пленок, их сходство и отличия от природного алмаза. В конце раздела дан небольшой обзор применений, в которых перспективно использование данного материала.

### 1.5.1. Условия осаждения нанокристаллических алмазных пленок

Необходимым условием для получения нанокристаллических алмазных пленок субмикронной толщины на неалмазной подложке является создание на ее поверхности центров роста алмаза. Плотность центров роста алмаза непосредственно определяет минимальную толщину сросшейся алмазной пленки. В то же время, как известно [62, 63], плотность центров роста алмаза при осаждении на чистую, не обработанную кремниевую подложку равна  $10^5 \text{ см}^{-2}$ , т.е. толщина сросшейся пленки в таком случае составит несколько десятков микрометров, что является абсолютно не приемлемым для нанокристаллических алмазных пленок. Поэтому необходима предварительная подготовка неалмазной подложки при осаждении нанокристаллических алмазных пленок.

Известно несколько технологических методов предварительной обработки подложек (искусственного увеличения плотности центров роста алмаза) для выращивания на них нанокристаллических алмазных пленок: механическая натирка, создание на подложке промежуточного слоя, подведение отрицательного потенциала к подложке на начальном этапе плазмохимического осаждения из газовой фазы, нанесение алмазных наночастиц из суспензии на поверхность подложки. Наиболее распространенными являются методы, в которых роль центров роста алмаза играют непосредственно алмазные частицы. Это связано с тем, что центры роста тождественны алмазным частицам и рост алмазной пленки происходит с самого начала процесса осаждения, минуя какие-либо промежуточные этапы.

Для получения микрокристаллических пленок чаще всего используется метод механической шлифовки подложки алмазным порошком с размером частиц порядка 1 микрометра. Он позволяет достичь достаточно высокой плотности нуклеации (более  $10^{10} \text{ см}^{-2}$ ). При этом небольшие фрагменты алмазных частиц, участвующих в процессе, остаются на кремниевой подложке [64]. Достоинством данного метода является простота

и высокая степень повторяемости. К сожалению, на подложке остаются дефекты, ухудшающие поверхность осаждения, что не пригодно для некоторых применений.

Основным недостатком метода является невозможность контроля за размерами частиц алмаза, встраиваемых в подложку. Действительно, в случае использования микронного порошка, помимо остающихся на поверхности наноосколков, там же оседают и крупные частицы. В итоге после плазмохимического осаждения из газовой фазы на подготовленную подложку на ее поверхности наблюдается сросшаяся субмикронная пленка и встроенные в нее кристаллы алмаза с размерами более одного микрометра, рисунок 1.3. Полученный результат существенно сказывается на шероховатости НКА пленки и ее свойствах. Казалось бы, уменьшение размеров частиц алмазного порошка до нанометровых масштабов могло разрешить указанную ситуацию. Однако, как показывают эксперименты, это приводит к понижению плотности центров роста. Еще один недостаток этого метода – он крайне не эффективен для подложек сложной формы [62]. Все это заставляет искать альтернативные способы предварительной подготовки подложки, в том числе с использованием наноразмерного алмазного порошка.

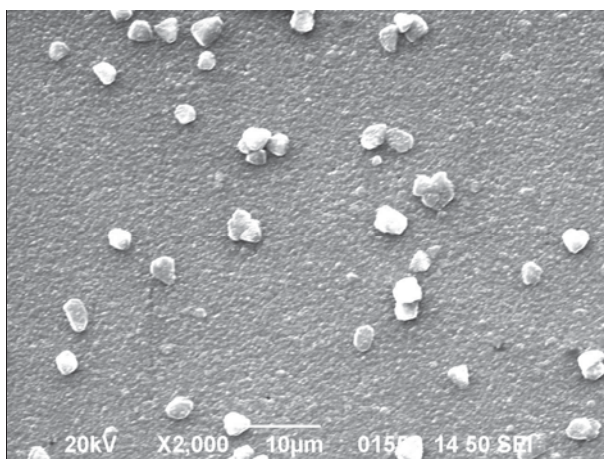


Рисунок 1.3. Микрофотография поверхности НКА пленки, выращенной на поверхности кремниевой подложки после ее механической обработки алмазным порошком.

Другой метод – осаждение промежуточного слоя на ее поверхность, на котором в дальнейшем происходит рост алмазной пленки [65, 66]. Данный метод чаще всего используют при покрытии материалов с плохой адгезией по отношению к алмазу. При этом используемый для промежуточного слоя материал обладает хорошей адгезией как к материалу подложки, так и к алмазу. Однако у данного метода существует ряд недостатков: во-первых, покрытие промежуточным слоем подложки само по себе является трудоемким технологическим процессом; во-вторых, материал промежуточного слоя вследствие диффузии внутрь алмазной пленки загрязняет ее и создает дефекты, что может критично сказаться на ее качестве (особенно при толщинах менее одного микрометра).



Метод подведения отрицательного потенциала к подложке обычно применяется на начальной стадии роста НКА пленок. Происходящие при этом процессы делятся в диапазоне от нескольких минут до десятков минут и протекают в условиях повышенного содержания метана в газовой смеси. Метод способствует возникновению потока углеродсодержащих ионов на поверхность подложки. Они бомбардируют ее, создавая карбидный слой или центры роста алмаза. В то же время такой метод осложнен практической реализацией, особенно для больших областей осаждения, и требует проводящей подложки [62, 67]. Еще один недостаток увеличение количества  $sp^2$ -гибридизации углерода в объеме пленки [68]. Это улучшает эмиссионные свойства материала, но негативно сказывается на других его характеристиках.

Наиболее распространенным, простым и эффективным методом является обработка ультразвуком. При этом подложка произвольной формы [5] помещается в суспензию наноалмазного порошка в ультразвуковой ванне на несколько десятков минут. Алмазные частицы равномерно оседают на поверхность подложки и удерживаются на ней силами Ван-дер-Ваальса. Принципиальное влияние на характеристики засева в данном методе оказывает состав суспензии и размеры взвешенных в ней кристалликов алмаза. Однако получение такой суспензии с определенным размером наночастиц является отдельной достаточно сложной научно-технологической проблемой [62]. Поэтому остановимся на ней чуть подробнее.

Хорошо известно, что детонационный синтез - один из самых эффективных путей создания алмазных порошков с размерами кристаллических зерен около 5 нм [69]. Однако в промышленных порошках и суспензиях детонационного наноалмаза эти зерна состоят из жестких агломератов, размеры которых сотни нанометров. Их невозможно разрушить традиционными методами ультразвуковой обработки. Для уменьшения размеров полученный порошок размалывается циркониевыми шариками, после чего средний линейный размер снова становится порядка 5 нм. Полученная суспензия подвергается агрессивной кислотной обработке. Но в порошке в итоге все равно остается около 0,1% циркония [3, 62]. В ФТИ РАН им. Иоффе была разработана альтернативная технология [70, 71], позволяющая успешно решить задачу деагломерации промышленного наноалмаза и получить водную суспензию наномасштабных алмазных частиц без вкраплений металла.

Стремление уменьшить размер используемых кристаллов алмаза не случайно. Наилучшие из известных автору результатов были получены как раз для суспензии 5 нанометрового алмазного порошка. Условия ультразвуковой обработки были подобраны таким образом, что плотность центров роста алмаза достигала  $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  [31].

Необходимо отметить, что дальнейшее уменьшение размеров бессмысленно, поскольку 5 нанометров – минимально возможный размер, при котором еще сохраняются свойства кристаллической решетки алмаза. Однако существует ряд работ, в которых исследователи пошли по другому пути. Например, в работе [72] кремниевые подложки засеивались ультразвуком в растворе ацетона с суспензией алмазного порошка размером 1 мкм. В работе [73] было проведено целое исследование, посвященное данной теме. В нем подложки подвергались ультразвуковой обработке в растворе алмазного порошка различного размера (от 0,125 до 45 микрометров) в этиловом спирте. После чего проводилось осаждение пленок толщиной 3 мкм. Показано, что плотность центров роста алмаза возрастает с увеличением размера затравки, а шероховатость падает. В то же время на остальные характеристики пленки режимы ультразвуковой обработки не влияли. Полученные результаты можно объяснить тем, что крупные частицы не оседают на подложку, а по аналогии с механической шлифовкой царапают ее, оставляя мелкие дефекты и осколки алмаза.

Наиболее распространенным растворителем в суспензии является хорошо очищенная, деионизованная вода. Данный растворитель обеспечивает стабильность суспензии в течение долгого времени, другими словами, пресекаются процессы агломерации наночастиц алмаза в микронные структуры, которые резко ухудшают качественные характеристики самой суспензии. Другие известные растворители (спирты, эфиры) приводят к нестабильности суспензии и к резкому ухудшению ее качества в короткие сроки. В то же время с точки зрения технологического процесса предварительной обработки подложки может оказаться выгоднее использовать такие растворители, как ацетон или один из спиртов. В работе [3] обработка подложки ультразвуком происходит в метаноловом или этаноловом растворе алмазного нанопорошка в течение 10-60 минут. Характерные плотности центров роста составляют  $10^{11}$  см<sup>-2</sup>. В работе [74] рассматриваются различные виды растворов для ультразвуковой обработки подложек: демитил сульфоксид в этаноле (1:3) с растворенным алмазным порошком размером 20-30 нм (0,5% по массе); демитил сульфоксид в метаноле (1:3) с растворенным алмазным порошком размером 20-30 нм (0,5% по массе); этаноловый спирт с растворенным алмазным порошком размером 20-30 нм (4 г/л). Делается вывод, что наилучшим из рассмотренных растворителей с точки зрения засева является этаноловый спирт.

В конце описания метода ультразвуковой обработки необходимо отметить, что существуют и другие способы нанесения суспензии наноалмазов на поверхность подложки, в частности при помощи электроспрея и метода центрифугирования [45]. В

первом случае на спрей подается 30кВ потенциал, чтобы зарядить и ускорить капли суспензии с частицами алмаза в сторону заземленной подложки. Во втором – в течение нескольких минут в центр подложки, вращающейся с частотой 4000 об/мин, непрерывно подается суспензия алмазного нанопорошка. Оба метода обеспечивают высокую плотность и однородность засева на подложке. Развитие последнего метода будет детально обсуждаться в данной работе.

Несмотря на распространенность описанных методов, до сих пор идет поиск новых, дешевых, простых и эффективных в использовании. Очевидно, что в качестве центров роста алмаза могут выступать частицы из углерода, помещенные на поверхности подложки. Однако в силу специфики CVD технологии осаждение алмазных пленок происходит из плазмы, содержащей атомарный водород. Он демонстрирует очень высокую скорость травления практически для всех фаз углерода, кроме алмаза. В связи с этим уже традиционно в качестве затравок используются частички алмаза. Однако обратим внимание на два оригинальных метода подготовки подложек.

Один из них – это покрытие неалмазных подложек специальным полимером. На начальном этапе плазмохимического осаждения происходит его частичное травление атомарным водородом, но остаются островки с углеродом, обладающим  $sp^3$ -гибридизацией, на базе которого и происходит рост алмазной пленки. Данный метод интересен тем, что он не накладывает никаких требований к материалу, размеру и форме подложек и очень просто встраивается в технологическую линию производства. Однако он требует оптимизации, поскольку максимальная плотность нуклеации, полученная на данный момент, не превышает  $10^8 \text{ см}^{-2}$  [75].

Аналогичными преимуществами обладает и другая альтернативная методика. Она основана на ультразвуковой обработке подложек в суспензии углеродных наночастиц. Последние получают в результате процессов, происходящих в мультиискровом высоковольтном импульсном разряде в жидко-газовой среде [76]. Растворителем в суспензии является жидкость, используемая в разрядных экспериментах. В типичных случаях это этиловый спирт. Исследования обработанных подложек до и после осаждения показали, что, несмотря на взаимодействие с агрессивной средой атомарного водорода, не происходит заметного травления углеродных наночастиц во время процессов осаждения из газоразрядной плазмы и они становятся центрами роста поликристаллической алмазной пленки [11A]. Полученные данным методом плотности углеродных наночастиц на поверхности немного превышает  $10^9 \text{ см}^{-2}$ .

Развитие технологии подготовки поверхности подложки позволило увеличить плотность центров роста алмаза, что позволило вырастить тонкую нанокристаллическую

алмазную пленку. В данной работе будут рассматриваться пленки с толщиной менее 10 мкм, а в большинстве случаев менее одного микрометра. Именно эти характеристики будут подразумеваться при обсуждении "тонких" алмазных пленок.

Условия осаждения нанокристаллических и ультрананокристаллических алмазных пленок имеют как сходство, так и различие, что в конечном итоге отражается на их свойствах. Действительно и тот, и другой кристаллический материал может быть синтезирован в плазмохимическом реакторе на базе магнетрона с частотой 2,45 ГГц [10, 34]. В обоих случаях используемая мощность СВЧ излучения варьируется в диапазоне от 0,5 до 3,5 кВт, а рабочее давление газа – от 30 до 200 Торр, но температура подложки и, главное, состав газовой смеси для них отличаются.

Для синтеза нанокристаллических алмазных пленок используется водород с небольшими, порядка нескольких процентов, добавками метана и температурой подложки в диапазоне от 700° С до 900° С [25, 10, 34]. Синтез ультрананокристаллических алмазных пленок происходит в атмосфере аргона с небольшими добавками водорода (~5%) и метана (~1%). Как было показано, принципиальное значение имеет отношение метана к водороду в смеси, а не наличие буферного газа (например, аргона или другого благородного газа). Пограничным при переходе от нанокристаллических алмазных пленок к ультрананокристаллическим можно считать значение  $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 0.2$  [33]. Для выращивания УНКА пленок используется диапазон температур подложки такой же, как в условиях осаждения НКА пленок, 700-900° С [3, 24, 25, 34], но возможно осаждение и при более низких температурах (от 400 °С) [31, 32]. Типичная скорость роста УНКА пленок в этих условиях имеет порядок 100 нм/час [5, 31]. В отличие от НКА пленок шероховатость их поверхности может не превышать нескольких сотен нанометров при толщине пленки до 10 микрометров.

### 1.5.2. Некоторые свойства нанокристаллических алмазных пленок

Тонкие поликристаллические алмазные пленки сохраняют большинство свойств монокристаллического алмаза. Поэтому в начале данного параграфа мы перечислим основные из них, а в дальнейшем перейдем к свойствам, характерным для ультранано- и нанокристаллических алмазных пленок.

Как известно, алмаз обладает очень высокой теплопроводностью при комнатной температуре ( $\kappa \approx 2\text{кВт}/\text{м}\cdot\text{К}$ , [77]), очень высоким модулем Юнга и, как следствие, большой скоростью звука ( $v_{зв} \approx 17\text{км}/\text{с}$ , [7]). Его прозрачность простирается в диапазоне от ультрафиолета до далекого ИК. Алмаз славится как самый твердый материал,

одновременно с этим он обладает одним из самых низких коэффициентов трения о металл на воздухе ( $\mu \approx 0,1$ ), что определяет его повышенную износостойчивость [3]. Он инертен к химическому и радиационному воздействию [31]. В силу того что он является диэлектриком с самой широкой запрещенной зоной ( $\varepsilon = 5,5 \text{ эВ}$ ), его пробойное поле самое большое ( $E \approx 10^7 \text{ В/см}$ , [78]). Однако алмаз может быть активирован другими элементами. Чаще всего для активации используется бор (глубина залегания зоны –  $0,37 \text{ эВ}$ , [10]), обеспечивающий дырочную проводимость. При низких температурах порядка одного кельвина у сильноактивированного бором алмаза наблюдается сверхпроводимость [79]. При низких уровнях активации (менее  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) свойства алмаза практически не изменяются, кроме его оптической прозрачности.

В НКА пленках удается сохранить уникальные свойства алмаза. Этому способствует предварительная подготовка подложек, обеспечивающая высокую плотность центров роста алмаза. Как показано в работе [3], модуль Юнга и коэффициент термодиффузии НКА пленок приближается к значениям для идеального алмаза с увеличением плотности затравки. Проводимость НКА пленок также может быть повышена путем их активации бором, при этом явление сверхпроводимости наблюдается и для данного материала [80]. Во многих применениях микроэлектроники и трибологии необходимым требованием является гладкая поверхность материала. У НКА пленок шероховатость увеличивается с ростом их толщины. Данный эффект объясняется спецификой осаждения поликристаллической пленки. Рост кристаллов начинается из центров с хаотически распределенной ориентацией. Они срастаются между собой и растут вдоль толщ пленки, образуя колоннообразную структуру. Одни кристаллы начинают конкурировать с другими, при этом в типичных условиях выигрывают те, чья ориентация приводит к увеличению шероховатости поверхности, а не к ее сглаживанию. Подобная структура поликристаллических алмазных пленок хорошо описывается моделью, предложенной Ван дер Дрифтом [81, 82]. Дополнительные свойства НКА пленок возникают при функционализации их поверхности. При насыщении поверхности атомарным водородом возникает поверхностная проводимость, интересная с точки зрения применений в микроэлектронике [83]. Одновременно такая поверхность обладает свойством гидрофобности и является идеальной стартовой площадкой для ковалентного присоединения биомолекул, таких как ДНК [8]. Насыщение поверхности кислородом делает НКА пленки гидрофильными.

Увеличение отношения метана к водороду в газовой смеси непосредственно или за счет добавок буферного газа приводит к качественному изменению условий роста алмазных пленок. В итоге мы получаем ультрананокристаллические алмазные пленки.

Характерная для них структура – множество сросшихся между собой очень маленьких кристалликов (размер порядка 10 нм) с большим объемом пограничных областей, содержащих графит [10, 24, 25]. Поверхность либо очень гладкая, либо напоминает по своей структуре цветную капусту. Нарушение структуры в таких пленках приводит к падению теплопроводности приблизительно на порядок по сравнению с алмазом и НКА пленками [10]. Резко растет поглощение во всем диапазоне длин волн окна прозрачности алмаза [3, 10]. Однако они практически не утрачивают механических свойств и одновременно обладают очень низкой шероховатостью, не зависящей от толщины пленок [24, 25]. Наличие большого количества приграничных областей создает проводящие каналы, которые вместе с наноструктурированной поверхностью позитивно сказываются на эмиссионных свойствах алмазных покрытий [2А, 84].

### 1.5.3. Области применения нанокристаллических алмазных пленок

Нанокристаллические алмазные пленки, выращиваемые плазмохимическим осаждением из газовой фазы в СВЧ реакторах, могут быть отнесены к новому типу конструкционных и функциональных наноматериалов. Перечисленные в предыдущем параграфе отдельные свойства нанокристаллических алмазных пленок в итоге формируют перспективные направления применений [10]. Самым простым примером, связанным с самой высокой теплопроводностью алмаза при комнатных температурах среди других веществ, является их использование в качестве теплоотводов для модулей мультичипов [3, 4]. Его твердость и оптическая прозрачность в широком диапазоне длин волн позволили создавать износостойкие просветляющие покрытия на некоторых видах стекла [5]. Устойчивость алмазных пленок к механическим повреждениям и износу могла бы иметь большой спектр применений, но он ограничивается плохой адгезией алмаза к большинству материалов [10]. Возможность получить у нанокристаллических алмазных пленок значение модуля Юнга, близкое к соответствующей величине у монокристалла, позволяет создавать на их основе высокодобротные ( $Q=2500\div3000$ ) механические резонаторы с частотой до 640 МГц [6]. В частности, такие резонаторы могут быть использованы при производстве износостойчивых кантиллеров для сканирующего зондового микроскопа [3]. Благодаря низкой шероховатости пленок и предельно высокой скорости звука в алмазе были получены фильтры на поверхностной акустической волне. При их создании на поверхности роста свободно стоящих алмазных пленок выращивались AlN пьезоэлектрические структуры. Данные фильтры имеют высокую рабочую частоту (до нескольких гигагерц) и используются в телекоммуникациях [7]. Низкая емкость и

широкое потенциальное окно в циклической ВАХ послужило причиной использования тонких алмазных покрытий на металлических электродах в электрохимической отрасли [85].

Бурное развитие биологии и медицины повлекло за собой постановку новых задач, выдвигая жесткие требования к разрабатываемым материалам и технологиям [10]. Однако нанокристаллические алмазные пленки и здесь нашли свою нишу. Биосовместимость алмаза позволила создать на базе тонких пленок решетку для выращивания на ней упорядоченных долгоживущих нейронных сетей и дальнейшего их изучения [8]. На базе алмазных кантилеверов, покрытых специальным клейким слоем, разработаны сенсоры биологических объектов. Коцентрация клеток, бактерий или органических молекул измеряется в них при помощи детектирования сдвига частоты механических колебаний [9].

Возможность создания проводимости у алмаза за счет легирования его другими элементами (азот, бор, фосфор и др.) открыло широкий спектр его применений в микроэлектронике. Алмаз – широкозонный полупроводник с глубоким залеганием примесных уровней и высокой химической и радиоактивной устойчивостью. Он оказывается идеальным для создания элементов электроники (диодов и транзисторов), работающих в экстремальных условиях (при температурах более 500 °С и высоком радиационном фоне) [10, 11]. Высокие подвижность носителей, скорость насыщения и поля пробоя по сравнению с конкурирующими материалами GaN и SiC открывает перед алмазными пленками перспективное направление применений в мощной высокочастотной электронике [86]. Учитывая оптические свойства алмазных пленок, на их основе создают такие простые элементы, как прозрачные электроды для SiC-электроники [4].

Несмотря на диэлектрические свойства алмаза, его легирование и поликристаллическая структура пленок позволяет создавать внутри них проводящие каналы. Вариации условий роста НКА пленок дают возможность контролировать размеры кристаллов и формировать наноострия на их поверхности. Все это вкуче с низким (а при некоторых условиях отрицательным) электронным сродством повышает характеристики автоэлектронной эмиссии (АЭЭ) с их поверхности. Комбинация описанных свойств дает возможность использования НКА пленок в различном вакуумном микроэлектронном оборудовании [10, 68]. В работе [87] на базе этого материала были созданы прототипы холодных катодов электронных полевых эмиттеров, которые могут быть использованы в качестве плоских панелей дисплеев. Поскольку одна из глав данной работы посвящена изучению эмиссионных свойств НКА пленок, обсудим результаты исследований в данной области подробнее.

Развитие многих областей современной микроэлектроники и СВЧ электроники связано с разработкой и созданием эффективных источников электронов (катодов) с высокой эмиссионной способностью. Широко используемые в различных СВЧ устройствах термокатоды обычно обеспечивают относительно низкую плотность тока ( $<10 \text{ А/см}^2$ ), имеют небольшой срок службы при высоких токах эмиссии и требуют дополнительных источников энергии. Автоэмиссионные и взрывоэмиссионные холодные катоды обладают рядом отличий от термокатодов: они потребляют значительно меньше энергии, работают при низкой температуре, безынерционны и имеют более узкий энергетический спектр эмитируемых электронов. Принцип работы холодных катодов основан на явлении автоэлектронной эмиссии, связанной с прохождением электронов через потенциальный барьер на границе твердое тело-вакуум под воздействием приложенного электрического поля. Вероятность такого эффекта определяется высотой потенциального барьера (работой выхода) и величиной электрического поля. Работа выхода зависит от фундаментальных свойств материала и составляет для большинства металлов величину порядка 5 эВ. При этом для достижения необходимых для большинства практических применений токов автоэмиссии требуются электрические поля с напряженностью порядка  $10^7 \text{ В/см}$ . Такие высокие напряженности обычно достигаются за счет эффекта усиления электрического поля на острой кромке катода или микроостриях на его поверхности, а плотность тока с одного микроострия достигает величины  $10^7\text{-}10^8 \text{ А/см}^2$  [88]. В настоящее время автоэмиссионные катоды разработаны в основном для слаботочных приборов (широкоформатные дисплеи, диоды Спиндта и т.д.), работающих при низких напряжениях и, соответственно, микронных зазорах между катодом и анодом. В приборах мощной вакуумной СВЧ электроники преимущественно используются взрывоэмиссионные лезвийные металлические или графитовые катоды [89], которые обеспечивают токи в несколько килоампер, но не обладают высокой однородностью эмиссии. Расстояние между катодом и анодом в этих приборах достаточно велико, поэтому для возникновения АЭЭ, которая приводит к появлению взрывоэмиссионных плазменных центров, требуются электрические поля в сотни кВ/см. Кроме того, эмиссионная способность таких катодов часто падает в результате распыления и химической деградации даже в условиях высокого вакуума. Поэтому поиск материалов, характеризующихся низким порогом возникновения эмиссии, высокой пространственной однородностью и плотностью эмиссионных токов, до сих пор является актуальной задачей.

Одним из перспективных материалов, способных понизить напряжение и обеспечить высокие токи эмиссии, могут служить покрытия на основе



поликристаллических алмазных пленок [90–97]. Алмазные пленки позволяют создать высокую плотность микронеоднородностей с высоким коэффициентом усиления поля на поверхности катода и обладают уникальными физическими свойствами, такими как наличие отрицательного сродства к электрону, высокая термическая, радиационная и химическая стойкость. В последнее время катоды на основе алмазных пленок активно исследуются в связи с их возможным применением в автоэмиссионных плазменных дисплеях и микроэлектронике [84, 98]. Подавляющее большинство исследований проводится в слаботочном режиме, когда плотность тока относительно невысока (менее  $\text{A}/\text{cm}^2$ ), межэлектродный зазор составляет несколько микрон, а напряжение на промежутке не превышает нескольких киловольт. При этом напыление пленок обычно осуществлялось на кремниевые подложки с относительно низкой проводимостью.

Прогресс в эволюции мощных высокочастотных вакуумных электронных приборов в значительной степени зависит от разработки и создания холодных (с автоэлектронной эмиссией) катодов. Вслед за низкоточными АЭЭ катодами на основе поликристаллических алмазных пленок активно исследуются свойства аналогичных катодов в режиме с сильной электронной эмиссией [3, 99, 3А], когда плотность тока превышает  $100 \text{ A}/\text{cm}^2$ , а напряжение – 100 кВ. Наибольшая плотность эмиссионного тока была продемонстрирована на мелкозернистых пленках с высоким содержанием  $sp^2$  фазы углерода (графита), которые были легированы бором или азотом.

Наряду со свойствами АЭЭ различных алмазных пленок, активно исследовалась возможность их использования в качестве усилителей тока электронного пучка [13, 100, 101, 102]. Работа усилителя основана на генерации относительно большого числа вторичных электронов внутри алмаза с большим коэффициентом вторичной электронной эмиссии (ВЭЭ), транспортировке электронов по направлению к внешней поверхности пленки и, как следствие, испускании электронов в вакуум. Действительно, глубина выхода низкоэнергетических вторичных электронов в высококачественном алмазе может достигать нескольких микрометров [103, 104]. В то время как низкая или даже отрицательная (в случае насыщенной водородом поверхности пленки) работа выхода способствует беспрепятственной электронной эмиссии с поверхности. В этом случае в зависимости от энергии первичных электронов и характеристик пленок коэффициент усиления электронного пучка может достигать нескольких десятков [104].

## **2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА, ПОДДЕРЖИВАЕМОГО ДВУМЯ ПЕРЕСЕКАЮЩИМИСЯ ВОЛНОВЫМИ ПУЧКАМИ НЕПРЕРЫВНОГО СВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ МИЛЛИМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА ДЛИН ВОЛН**

С появлением мощных источников СВЧ излучения (в том числе гиротронов и карсиотронов) в 80-х годах получили развитие исследования газовых разрядов, создаваемых в волновых пучках СВЧ излучения в диапазоне частот от 3 до 40 ГГц [105]. В основном изучались динамика и структура СВЧ разрядов, создаваемых импульсным излучением с длительностью  $10^{-8}$ - $10^{-5}$  с и низкой частотой повторения импульсов [51, 106, 107]. Обсуждались различные применения таких СВЧ разрядов: создание искусственно ионизированной области в атмосфере [108, 109], накачка УФ газовых лазеров [107] и другие [110, 111]. Данная работа посвящена исследованию СВЧ разряда, поддерживаемого в непрерывном режиме. Такой тип разряда перспективен для плазмохимического осаждения алмазных пленок. В ранее приведенных экспериментах для получения стабильного непрерывного СВЧ разряда над подложкой использовались четыре попарно пересекающихся волновых пучка [15]. Поскольку использование и управление системой из нескольких пучков является технически сложной задачей, данная работа проводилась на модернизированной экспериментальной установке с использованием всего двух волновых пучков. Одновременно для анализа новой системы использовался накопленный ранее опыт [51].

В данной главе представлены экспериментальные исследования формирования и поддержания однородных плазменных слоев большой апертуры над подложкой с помощью двух пересекающихся волновых пучков непрерывного СВЧ излучения миллиметрового диапазона длин волн. В начале дается краткое описание экспериментальной установки. Приведены общие характеристики СВЧ разряда, поддерживаемого в волновых пучках ТЕ- и ТМ-поляризации в атмосфере аргон-водород-метановой смеси. Описаны измерения кинетической температуры газа и концентрации электронов в плазме, сделанные методами оптической спектроскопии излучения. Представлены их зависимости от давления и состава газа, падающей мощности СВЧ излучения. В конце главы описан метод и результаты измерения потока атомарного водорода на подложку из разряда. Описанные здесь результаты экспериментальных

исследований будут использованы в следующей главе при моделировании и теоретическом анализе непрерывного СВЧ разряда в двух пересекающихся волновых пучках.

## 2.1. Описание экспериментальной установки

СВЧ разряд в двух пересекающихся волновых пучках исследовался на установке, созданной на базе гиротрона с частотой 30 ГГц [15, 17]. На рисунке 2.1(а) представлена схема получения двух пересекающихся волновых пучков в разрядной камере установки. Два фокусирующих зеркала (5) направляли СВЧ излучение гиротрона в область над подложкой (7), около которой поддерживался СВЧ разряд. К зеркалам (5) излучение доставлялось через систему зеркал (3) и (4). Образование двух когерентных пучков одинаковой интенсивности происходило на выходе из сверхразмерного прямоугольного волновода (2) вследствие эффекта мультипликации изображения в ходе распространения электромагнитной волны [112]. Квазигауссов пучок подавался на вход волновода (2) из сверхразмерного круглого волновода с гофрированной поверхностью (1). Такой волновод обеспечивал распространение электромагнитной волны с близким к гауссову поперечным распределением поля. На вход этого волновода (1) поступало линейно поляризованное СВЧ излучение от гиротрона. В такой схеме создания когерентных пучков вектор электрического поля в пучках был параллелен поверхности подложки (ТЕ-поляризация). С помощью замены плоских зеркал (3) на гофрированные поляризация излучения в падающих на подложку волновых пучках поворачивалась на 90 градусов и СВЧ разряд исследовался в пучках с ТМ-поляризацией. Подложка располагалась в фокальной области пучков. С помощью различных пар фокусирующих зеркал создавались две разные конфигурации пучков.

Исследования структуры СВЧ разряда и измерения параметров плазмы проводились в двух сериях экспериментов. В первой серии размер каждого гауссова пучка (по уровню спада  $E^2$  в  $e$  раз) вдоль подложки в фокальной плоскости составлял 46 мм, рисунок 2.1 (б). Во второй серии экспериментов размер каждого гауссова пучка вдоль подложки в фокальной плоскости был увеличен в два раза и составлял 92 мм, рисунок 2.1 (в), для получения СВЧ разряда, покрывающего большую площадь подложки. В первой серии исследовался разряд в волновых пучках с ТЕ-поляризацией, во второй – помимо ТЕ-поляризации был рассмотрен случай волновых пучков с ТМ-поляризацией. В проведенных экспериментах полная падающая мощность (в двух пучках) изменялась от 4 до 12 кВт, а давление газа – от 100 до 400 Торр. Для исследования СВЧ разряда была

выбрана  $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$  газовая смесь. В экспериментах содержание метана ( $\text{CH}_4/\text{H}_2$ ) в газовой смеси поддерживалось равным 2%, а содержание аргона  $\text{Ar}/(\text{H}_2+\text{Ar})$  варьировалось в диапазоне от 50% до 90%. Полный газовый поток равнялся 400 стандартным кубическим сантиметрам в минуту. Во всех экспериментах плазма была локализована над подложкой. Только в указанной области значение электрического поля превышало значение порогового поля, требующегося для поддержания стационарной плазмы.

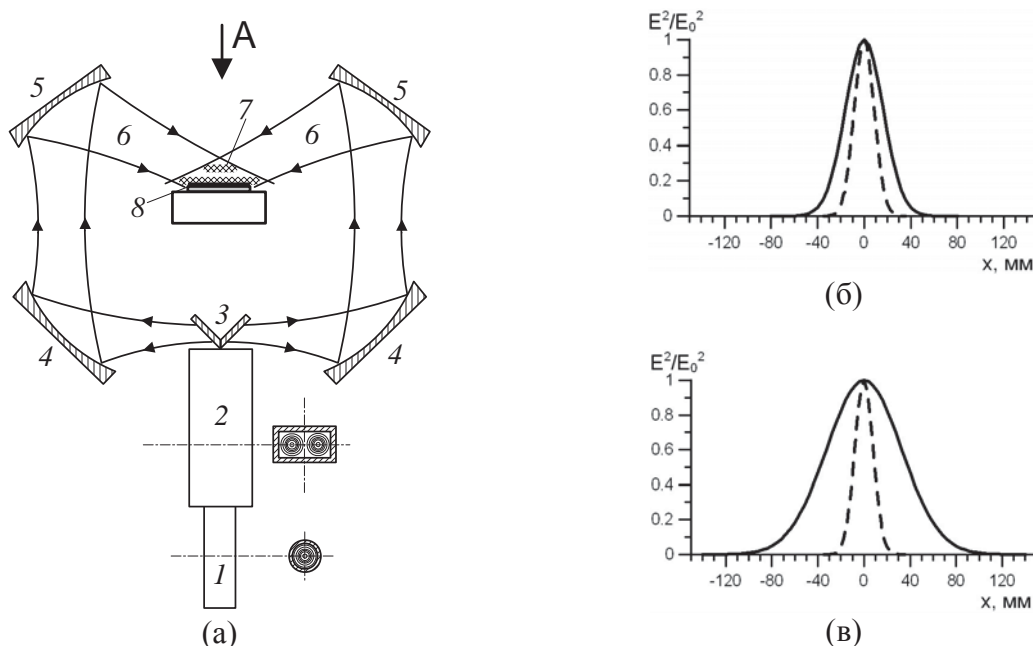


Рисунок 2.1. (а) Схема распространения двух волновых пучков: 1 – круглый гофрированный волновод, 2 – делитель волновых пучков, 3 – плоские зеркала, 4 – нижние фокусирующие зеркала, 5 – верхние фокусирующие зеркала, 6 – волновые пучки, 7 – область разряда, 8 – подложка. (б), (в). Рассчитанные распределения электрического поля в фокальной плоскости одного волнового пучка, сплошные линии – в направлении (ось  $x$ ), перпендикулярном плоскости рисунка 2.2 (б), пунктирные линии – в направлении, перпендикулярном оси  $x$ .

Структура и размеры СВЧ разряда определялись по фотографиям, рисунок 2.2 (а). В результате интерференции когерентных волновых пучков, распространяющихся навстречу друг другу и под небольшим углом к подложке, формируется сложная структура стоячих волн, рисунок 2.2 (б). После возникновения разряда плазма остается локализованной в ближайшем к подложке максимуме поля, отстоящем от нее на расстояние порядка половины длины волны, рисунок 3.7 (б). При этом она не повторяет полностью структуру «холодного» поля. Как видно из рисунков 2.2 (а) и 3.7 (б), разряд имеет форму тонкого плазменного слоя с диаметром, равным диаметру подложки (7,5 см), и толщиной около половины длины волны (0,5 см). Такая схема эксперимента с двумя пересекающимися волновыми пучками решала проблему локализации (устойчивости)

плазмы около подложки в широком диапазоне параметров (СВЧ мощности и газового давления).

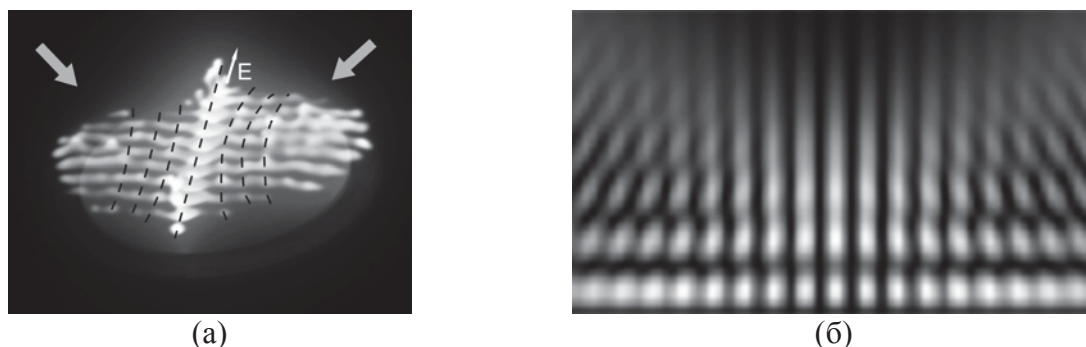


Рисунок 2.2. (а) Фотография СВЧ разряда в смеси аргона и водорода при типичных условиях поддержания над подложкой диаметром 75 мм. Стрелками указано направление распространения волновых пучков с ТЕ-поляризацией. Пунктирными линиями обозначено расположение пучностей поля в стоячей волне. (б) Рассчитанная структура электрического поля в пучках ТЕ-поляризации в вакууме (направление вектора электрического поля перпендикулярно плоскости рисунка).

Проведенные эксперименты показали, что в зависимости от поляризации СВЧ излучения наблюдались различные структуры непрерывного разряда. Разряд, создаваемый двумя пересекающимися волновыми пучками ТЕ-поляризации, имел неоднородную структуру, рисунок 2.3 (а). Наблюдалась его стратификация перпендикулярно вектору электрического поля во всем диапазоне давлений. Можно предположить, что расслоение плазмы в направлении вектора электрического поля возникало вследствие развития плазменно-резонансной неустойчивости [113]. В СВЧ разряде такая неустойчивость проявляется в диапазоне давлений, где частота столкновений электронов  $\nu$  порядка частоты волны  $\omega$  ( $\nu \sim \omega$ ). Вследствие нагрева газа данное условие, как будет понятно из оценок и проведенных измерений температуры газа, реализовывалось в наших экспериментах во всем диапазоне давлений. Для СВЧ разряда в пересекающихся пучках ТМ-поляризации страты не наблюдались, и неоднородность плазмы была слабо выражена, рисунок 2.3 (б).

Насколько велик нагрев газа в разрядной плазме такой формы и каково соотношение между частотой столкновений и частотой СВЧ поля, можно понять из простейших оценок. Для свободно локализованного СВЧ разряда, поддерживаемого излучением с частотой 30 ГГц, ожидаемая величина концентрации электронов должна быть меньше или порядка критической ( $10^{13} \text{ см}^{-3}$ ) [51]. Для оценки температуры газа рассмотрим СВЧ разряд в атмосфере водорода при давлении  $p = 100$  Торр и падающей мощности 10 кВт. Считаем, что в стационарном случае поглощенная мощность в основном уносится из разряда теплопереносом в газе, при этом будем пренебрегать

вкладом излучения. Теплоперенос разумно разделить на две части: одна определяется теплопроводностью молекулярного водорода, другая – уносом энергии диссоциации атомарным водородом. Необходимо отметить, что коэффициент диффузии атомарного водорода в молекулярном газе значительно больше, чем у молекулярного, т.е. процессы переноса атомарным водородом происходят быстрее. Несмотря на то, что константа диссоциации в наших условиях мала, уносимая атомарным водородом энергия настолько велика, что сток энергии для двух этих механизмов соразмерим. Учитывая довольно близкое расположение разряда у подложки и большую длину диффузии, можно говорить о резком градиенте концентрации атомарного водорода у подложки. Это приводит к тому, что поток атомарного водорода в подложку существенно ее нагревает за счет процессов рекомбинации на поверхности. Как будет показано далее, теплоперенос атомарным водородом достаточно резко зависит от температуры газа, что позволяет сделать ее приближенную оценку.

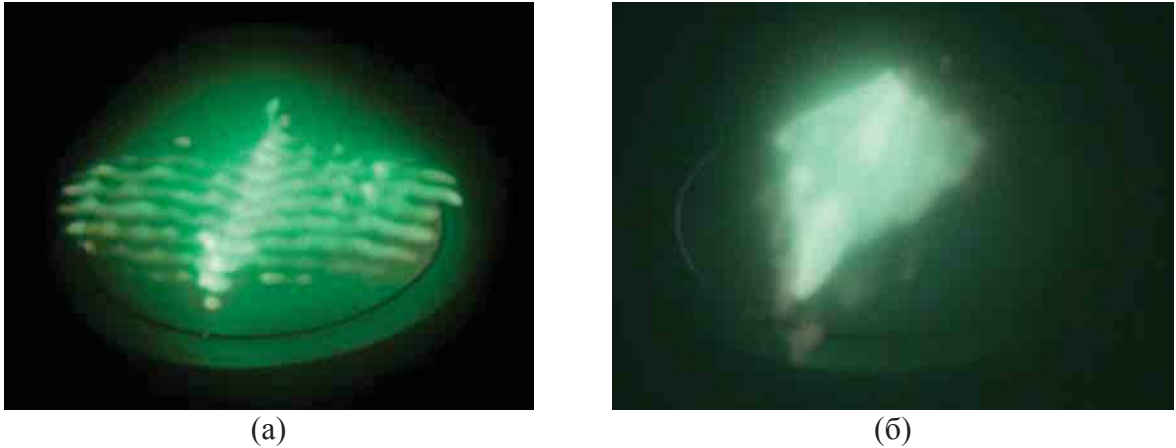


Рисунок 2.3. Фотографии разряда, поддерживаемого в волновых пучках с ТЕ-поляризацией (а) и ТМ-поляризацией (б) над подложкой диаметром 75 мм при давлении газа 150 Торр.

Как известно, вследствие реакции диссоциации молекулярного водорода в объеме газа поглощается энергия  $\varepsilon_d = 4,48 \text{ эВ}$ , уносимая двумя атомами водорода (приложение В). В результате их рекомбинации данная энергия выделяется в тепло и, в частности, может послужить для нагрева подложки.

Для простоты рассуждений рассчитаем длину диффузии атомарного водорода в молекулярном, предполагая, что она ограничена процессами объемной рекомбинации. Коэффициент диффузии атомарного водорода в молекулярном водороде [114]:

$$D_H = 9.48 \cdot 10^{-4} T^{1.72} \text{ см}^2 / \text{с} \quad (2.1)$$

Константа скорости рекомбинации атомов водорода определяется по следующей формуле [115]:

$$k_{\text{рек}} = 2.7 \cdot 10^{-31} T^{-0.6} [\text{см}^6 / \text{с}], \quad (2.2)$$

Тогда частота рекомбинации запишется следующим образом:

$$v_{рек} = k_{рек} N_H N_{H_2} = 2.7 * 10^{-31} T^{-0.6} \alpha_d N_{H_2}^2 [\Gamma y], \quad (2.3)$$

где  $\alpha_d = N_H / N_{H_2}$  – коэффициент диссоциации атомарного водорода. Из уравнения состояния можно получаем следующие выражение для концентрации молекулярного водорода при давлении 100 Торр:

$$N_{H_2} = 9.5 * 10^{20} \frac{1}{T} [см^{-3}] \quad (2.4)$$

Из полученных соотношений оценим длину диффузии атомарного водорода:

$$l_D = \sqrt{\frac{D_H}{v_{рек}}} = 6 * 10^{-8} T^{2.16} \alpha_d^{-1/2} [см] \quad (2.5)$$

Как можно видеть из последнего соотношения, значение длины диффузии составляет порядка 1 см даже при низких температурах вблизи подложки (1000 К) и низком уровне диссоциации ( $\alpha_d \approx 0.01$ ). Это больше, чем характерное расстояние между разрядом и подложкой в наших условиях ( $l_{подл} = 5 \text{ мм}$ ). А при более высоких температуре или степени диссоциации  $l_D$  становится значительно больше  $l_{подл}$ . Таким образом, характерный масштаб изменения концентрации атомарного водорода между СВЧ разрядом и подложкой определяется  $l_{подл}$ , а не длиной диффузии.

Оценим, с какой мощностью поток атомарного водорода греет подложку. Выражение потока атомарного водорода в описанных условиях имеет вид:

$$\Pi_H = D_H \nabla N_H = D_H \frac{\alpha_d N_{H_2}}{l_{подл}} = 9 * 10^{17} \frac{\alpha_d}{l_{подл}} T^{0.72} [см^{-2} c] \quad (2.6)$$

В типичных условиях поддержания СВЧ разряда в двух пересекающихся волновых пучках он покрывает подложку диаметром 75 мм, то есть ее площадь  $S$  составляет около  $44 \text{ см}^2$ . Умножая поток атомарного водорода на площадь подложки и энергию, выделяющуюся при диссоциации, получаем мощность тепла, идущего в подложку за счет рекомбинации на ее поверхности:

$$P_{подл} = \Pi_H \varepsilon_d S \quad (2.7)$$

Если оценивать коэффициент диссоциации  $\alpha_d$  из соображений термического равновесия между процессами термодиссоциации молекулярного водорода и рекомбинации атомарного водорода, то для температур 2500 К, 3000 К и 3500 К получим 0,04, 0,25 и 1 соответственно [116]. Оцененная мощность нагрева подложки для соответствующих температур будет равна 650 Вт, 4,6 кВт, 20,7 кВт. Из полученных данных ясно, что при падающей мощности 10 кВт температура газа не должна превышать 3500 К. Такая верхняя граница связана с тем, что при такой температуре 50% молекулярного водорода диссоциировано, а теплоемкость данной смеси при выбранном

давлении достигает своего максимума [116]. Отметим, что в условиях наших экспериментов сток энергии через систему охлаждения подложки составлял порядка 3 кВт при падающей мощности 10 кВт. Таким образом, простейшие оценки показывают, что температура газа в создаваемом нами около подложки СВЧ разряде должна быть в диапазоне  $T = 3000\text{--}3500$  К. При такой температуре эффективная частота столкновений электронов с нейтралами, которую можно оценить по формуле  $\nu_m \approx 4 \cdot 10^9 p(300/T)$  [55], будет порядка частоты волны ( $\nu_m \sim \omega$ ). Таким образом, условия в разрядной плазме удовлетворяют условиям развития плазменно-резонансной неустойчивости [51].

Приведенные оценки выполнены для разряда в водороде, тогда как используемая в эксперименте газовая смесь содержит большое количество аргона. Как известно, коэффициент диффузии атомарного водорода в аргоне приблизительно на порядок меньше, чем в водороде. Также ошибка в определении температуры может быть связана и с оценкой степени диссоциации водорода, поскольку она проводилась для термодинамически равновесной ситуации. В этом случае задача определения коэффициента диссоциации сильно усложняется. Однако если предполагать, что диссоциация составляет порядка нескольких десятков процентов, вывод из наших рассуждений остается прежним. Для получения более точных значений концентрации электронов и температуры газа, а также их зависимостей от других макроскопических параметров системы, были проведены описываемые ниже эксперименты. Сделанные оценки, несмотря на то, что они являются грубыми, были необходимы, так как позволили определить диапазон измеряемых величин и выбрать метод диагностики.

Достижимые параметры плазмы в разряде позволяют получать высокие концентрации радикалов, а форма разряда в виде тонкого плазменного слоя позволяет обеспечить мощный поток радикалов на поверхность подложки большой площади, что представляет интерес для применения такого разряда для осаждения алмазных пленок из газовой фазы [15, 17].

## 2.2. Методы диагностики плазмы

Оптимизация условий плазмохимического осаждения алмазных пленок из газовой фазы требует детального понимания процессов, происходящих внутри СВЧ разряда, а также влияния на них внешних параметров реактора, которыми можно управлять. В частности, такие физические величины, как концентрация и температура электронов, температура, давление и состав газа, удельный энергозатрат, определяют явления, происходящие при CVD синтезе алмаза. Часть из них непосредственно контролируются



по приборам плазмохимического реактора, знания же об остальных можно получить лишь косвенным образом. Поэтому важно уметь проводить диагностику плазмы и находить значения внутренних характеристик СВЧ разряда и их зависимости от внешних условий.

Несмотря на то, что существует множество методов измерения параметров газового разряда (электрические зонды, масс-спектрометрия), практическое их применение в плазмохимических реакторах для роста алмазных плёнок сталкивается с рядом проблем, связанных как с техническими сложностями применения конкретных методов, так и с неприменимостью некоторых методов в конкретных условиях (например, возмущение плазмы разряда или электромагнитного поля зондом или разрушение зонда СВЧ-излучением). Это означает, что для измерения характеристик разряда в CVD реакторах могут применяться только бесконтактные методы измерения, на практике сводящиеся к оптической спектроскопии излучения и поглощения.

Оптическая спектроскопия излучения и поглощения – это бесконтактные методы измерения спектральных характеристик исследуемого объекта. Объектом исследования в нашем случае является газовый разряд, создаваемый в СВЧ реакторе для осаждения поликристаллических алмазных пленок. Спектры излучения и поглощения позволяют получить информацию о различных характеристиках газового разряда, таких как газовая кинетическая температура, концентрация атомарного водорода и активных радикалов, концентрация электронов.

Типичный газовый разряд, используемый в CVD технологии, является оптически прозрачным. Поэтому оптическая спектроскопия излучения – основной метод, используемый при его диагностике. Иногда для получения данных об абсолютных значениях концентрации некоторых радикалов используют сложные многопроходные оптические системы [27]. Но это настолько усложняет конструкцию реакторов, что целесообразным оказывается их использование только при решении исследовательских, а не прикладных задач.

В газовом разряде, поддерживаемом в аргон-водород-метановой смеси, наблюдается излучение линий  $H_{\alpha}$ ,  $H_{\beta}$ ,  $H_{\gamma}$ ,  $CH$ ,  $CN$ ,  $C_2$  и некоторых линий  $Ag$ . В зависимости от внешних условий интенсивность и форма линий меняется [34]. При обсуждении вопросов диагностики газового разряда в диссертации основное внимание будет сосредоточено на исследовании кинетической температуры газа, концентрации электронов и их зависимостей от внешних параметров (падающей мощности СВЧ излучения, рабочего давления и состава газовой смеси). Остановимся подробнее на методах их измерения.

Схема оптической диагностики, используемой в экспериментах [117], представлена на рисунке 2.4(а). Свет, излучаемый плазмой, собирался кварцевой короткофокусной линзой и поступал на вход световода. Из световода излучение поступало на вход спектрометра Horiba Jobin Yvon FHR-1000, спектр регистрировался термоэлектрически охлаждаемой матрицей Horiba Synapse CCD-2048x512, соединенной со спектрометром, и записывался на компьютер. Для определения газовой кинетической температуры используется анализ распределения интенсивностей излучения с различных вращательных подуровней электронно-возбужденного уровня различных двухатомных молекул. Из спектрального распределения интенсивностей излучения можно получить распределение молекул по вращательным подуровням электронно-возбужденного уровня, из которого получить «вращательную температуру» уровня. Последняя при соблюдении некоторых условий совпадает с газовой кинетической температурой.

Как показали исследования, для измерения кинетической температуры газа в углеродсодержащей плазме целесообразно использовать спектр эмиссии перехода  $d^3P_g \rightarrow a^3P_u$  (516 нм, полоса Свана) радикала  $C_2$ , имеющего хорошо изученную и легко анализируемую вращательную структуру [117]. Поскольку  $a^3P_u$  – низколежащий электронный уровень (0.089 эВ), он должен находиться в равновесии с кинетической температурой. Излучательное время жизни уровня  $d^3P_g$  больше, чем частота столкновений [118], вращательные постоянные для этих уровней близки (1,62 и 1,74 соответственно), тем самым интенсивность излучения с уровня  $d^3P_g$  должна хорошо описываться Больцмановским распределением с вращательной температурой, близкой к газовой кинетической температуре. Для определения температуры по полученному спектру в работе [117] проводилась численная аппроксимация экспериментальных данных расчётным спектром, рисунок 2.4 (б). Необходимые постоянные для расчета спектра вращения молекулы  $C_2$  использовались из работ [119, 120], аппаратная функция спектрометра была аппроксимирована после проведенных измерений спектра тлеющего разряда в неоне.

Особенностью спектра излучения вращательной структуры перехода  $d^3P_g \rightarrow a^3P_u$  является чередование в хвосте канта линий Р и R ветвей с существенно различными квантовыми числами, при этом спектральное расстояние между линиями достаточно для их разрешения даже приборами с невысоким разрешением. За счет этого даже при небольших изменениях вращательной температуры происходило заметное изменение формы спектра в хвосте канта, что позволяло существенно увеличить точность измерения вращательной температуры по сравнению с измерениями, проводимыми по

неразрешенной вращательной структуре (как, например, у молекулярного азота), и обеспечить меньшую чувствительность к неточностям аппроксимации спектра [117].

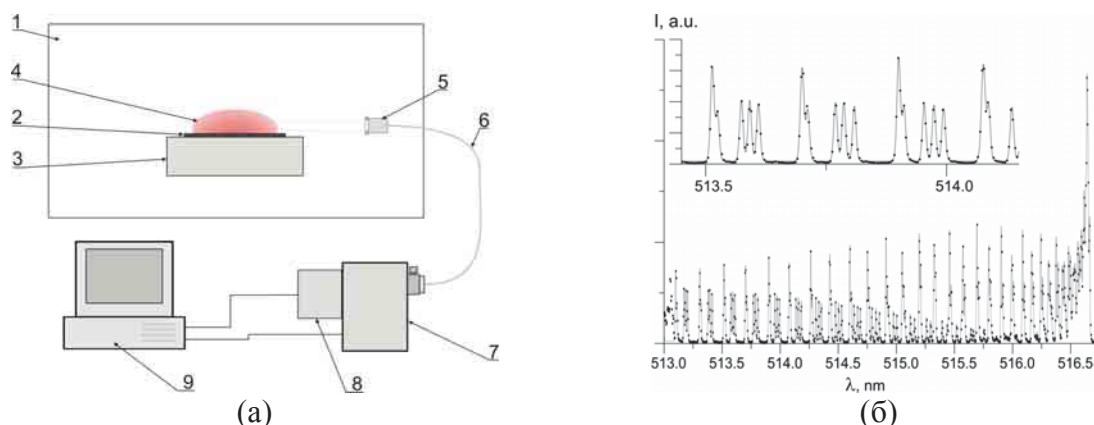


Рисунок 2.4. (а) Схематичная диаграмма оптической диагностики: 1 – камера реактора, 2 – подложка, 3 – подложкодержатель, 4 – СВЧ разряд, 5 – фокусирующая система, 6 – световод, 7 – спектрометр Jobin Yvon FHR1000, 8 – CCD матрица, 9 – компьютер. (б) Примеры аппроксимации экспериментальных данных (точки) расчетным спектром (сплошная линия) для эмиссионного спектра перехода  $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$  радикала  $C_2$ . Взято из работы [117].

Для определения величины электронной концентрации ( $N_e$ ) использовался анализ эффекта штарковского уширения Бальмеровской серии линий излучения атома водорода [117]. Значение штарковского уширения в наших условиях сильно зависит от электронной концентрации, что позволяет определить электронную концентрацию из измерений профиля спектральных линий атома водорода.

Предполагалось, что спектральные профили линий излучения представляют собой свертку нескольких профилей уширения: (1) профиля штарковского уширения хольцмарковскими полями, создаваемыми заряженными частицами в плазме; (2) доплеровского уширения за счёт теплового движения атомов; (3) столкновительного уширения; (4) собственной ширины линии; (5) профиля аппаратной функции спектрального прибора. Оптимальным для определения концентрации электронов оказалось использование линии  $H_\beta$  атомарного водорода. Уширение линии  $H_\alpha$  слабее зависит от электронной концентрации, также может оказаться существенным самопоглощение. Интенсивность же линии  $H_\gamma$  невелика, поэтому она может оказаться зашумлена, что снижает точность измерения её ширины, кроме того, профиль штарковского уширения линии  $H_\gamma$  сильнее зависит от температуры электронов [121]. Нами проводились измерения  $N_e$  как по линии  $H_\beta$ , так и по линии  $H_\gamma$ . Измерения по  $H_\gamma$  в целом совпадают с измерениями по  $H_\beta$ , но здесь эти данные не приведены в связи с их большей погрешностью.

Как показали исследования, величина штарковского уширения за счет хольцмарковского поля оказалась соизмеримой с уширениями, возникающими за счёт других эффектов, что позволяет определить концентрацию электронов, но требует аккуратного учёта всех механизмов уширения линии излучения в плазме [117]. Наблюдаемые уширения линии  $H_{\beta}$  (полная ширина на половине высоты, FWHM) при типичных условиях осаждения алмазных пленок составляют около 35-40 пм. Штарковское уширение хольцмарковскими полями в типичных условиях (концентрация электронов близка к критической) можно оценить на уровне 10 пм. Измеренная в работе [27] для аргоновой плазмы средняя вращательная температура составила  $3010 \pm 340$  К ( $\pm 11\%$ ). Характерные температуры газа, полученные для рассматриваемых условий, находятся в том же диапазоне [17], при этом доплеровское уширение имеет величину около 20 пм [122]. Аппаратная функция измерялась по излучению тлеющего разряда в неоне, её ширина составила 23 пм. Точный учёт всех уширений, в том числе аппаратной функции, является важным для определения концентрации электронов. Для определения аппаратной функции были измерены профили нескольких десятков линий излучения неона, отобраны линии с достаточной интенсивностью и не перекрывающиеся с другими линиями и определен усреднённый профиль уширения с учётом слабой зависимости ширины аппаратной функции от длины волны. Погрешность определения ширины аппаратной функции при этом составила менее 1 пм. Оценки столкновительного уширения [123] и собственной ширины линии показывают, что в совокупности они не превышают 1 пм, таким образом, их вкладом в общее уширение можно пренебречь.

Для определения концентрации электронов необходимо измерение штарковского уширения линии излучения  $H_{\beta}$  хольцмарковскими полями, имеющего величину порядка 10 пм, что с учётом в несколько раз большего суммарного уширения требует аккуратного учёта всех факторов. Формулы суммирования уширений не обеспечивают достаточной точности, необходимо использовать свёртку точных профилей, соответствующих различным компонентам уширения. Для расчёта профиля штарковского уширения заряженными частицами использовалась информация из статьи [124]. Эта работа содержит расчетные профили линий  $H_{\alpha}$ ,  $H_{\beta}$  and  $H_{\gamma}$  как в электронном виде, так и в виде аппроксимационных формул, что очень полезно при обработке экспериментальных данных. Также в работе [124] предлагается интерпретация Бальмеровских линий с использованием «полной ширины на половине площади» (FWHA) вместо «полной ширины на половине высоты» (FWHM). FWHA существенно слабее зависит от температуры электронов и массы тяжелых сталкивающихся частиц, чем FWHM, и поэтому даёт более точную информацию о концентрации электронов. Для определения

доплеровского уширения использовалась температура, измеренная по излучению вращательной структуры перехода  $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$  (полоса Свана) радикала  $C_2$ . Концентрация электронов численно подбиралась таким образом, чтобы расчётная форма спектра (свёртка всех профилей уширения) оказалась ближе всего к экспериментальным данным. Пример такого приближения для линий  $H_\beta$  and  $H_\gamma$  показан на рисунке 2.5. Случайная погрешность измерения концентрации электронов составляла не более  $10^{12} \text{ см}^{-3}$ .

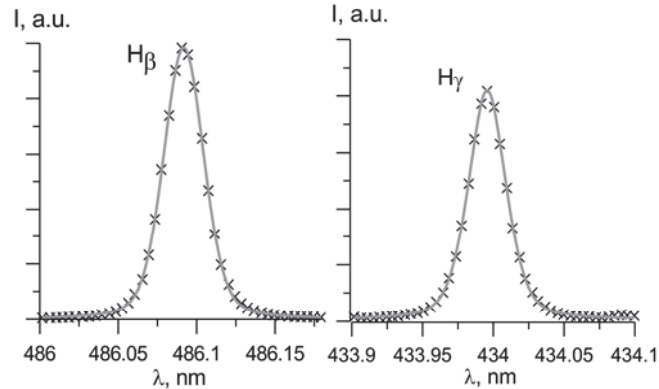


Рисунок 2.5. Пример приближения экспериментальных данных (крестики) с вычисленным спектром (сплошная линия) для линий атомарного водорода  $H_\beta$  и  $H_\gamma$  [117].

### 2.3. Характеристики СВЧ разряда, поддерживаемого в различных условиях

Знание характеристик СВЧ разряда очень важно для установления в реакторе требуемых условий CVD синтеза. Например, свойства осаждаемых алмазных пленок зависят в первую очередь от концентрации химически активных частиц вблизи поверхности алмазной пленки. В свою очередь химически активные частицы образуются в объеме газового разряда. Очевидно, их концентрации определяются в том числе такими параметрами плазмы, как ее плотность, температура электронов и нейтрального газа. Вместе с тем параметры газоразрядной плазмы зависят от конфигурации падающих волновых пучков, их мощности, давления и состава газовой смеси, подаваемой в реактор.

Общие сведения о характерных размерах и форме СВЧ разряда, поддерживаемого в волновых пучках с ТМ- и ТЕ-поляризацией, были даны в параграфе 2.1. Поскольку волновые пучки с ТЕ-поляризацией обеспечивают формирование плазменных слоев наибольшей площади, в дальнейшем будем рассматривать только такую конфигурацию пучков. В данном параграфе представлены результаты экспериментальных исследований СВЧ разряда, создаваемого в области пересечения двух волновых пучков непрерывного излучения гиротрона с частотой 30 ГГц в смеси аргона и водорода с добавкой метана. Процентное содержание аргона в рабочей газовой смеси изменялось в пределах от 50% до

90 %, давление смеси менялось в диапазоне 150–400 Торр, падающая мощность СВЧ излучения лежала в пределах от 4 до 12 кВт. Методами оптической спектроскопии излучения проведены измерения температуры газа и концентрации электронов в плазме при изменении условий поддержания разряда в широком диапазоне.

Описание оптической диагностики, используемой в экспериментах, было дано в предыдущем параграфе. Здесь необходимо добавить, что при измерениях использовались две конфигурации оптических систем. В первой конфигурации анализируемое излучение собиралось вдоль луча, проходящего параллельно подложке на высоте 10 мм от подложки и направленного под углом к плазменным образованиям, рисунок 2.6 (а). Поэтому полученные значения интенсивностей излучения являются усреднёнными по пространству. Вторая конфигурация оптической системы обеспечивала пространственное разрешение в плоскости пересечения волновых пучков порядка 3 мм, что позволило определить параметры в каждой пучности по отдельности, рисунок 2.6 (б).

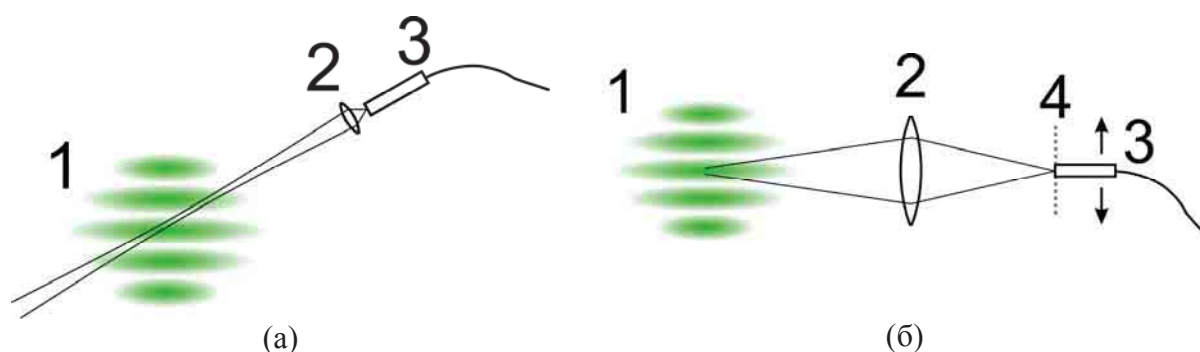


Рисунок 2.6. (а) Схема измерения усредненного оптического излучения плазмы над подложкой. (б) Схема измерений пространственно разрешенного оптического излучения плазмы над подложкой. 1 – СВЧ разряд, 2 – фокусирующая линза, 3 – световод, 4 – плоскость изображения разряда.

Как описывалось в предыдущем параграфе, измерения кинетической температуры газа происходило на основе аппроксимации экспериментальных данных о структуре канта линии Свана димера  $C_2$ , связанной с его колебательным энергетическим спектром. Помимо описанной процедуры измерений также учитывалось доплеровское уширение для фиксированной температуры 3200 К (характерной для проводимых измерений). При варьировании температуры, используемой для расчёта уширения, от 3000 до 3500 К, определяемая аппроксимацией спектра температура изменялась менее чем на 100 К, таким образом, связанная с этим погрешность относительно невелика. Случайная погрешность измерения температуры газа составляла не более 50 К. Погрешность оценивалась путем анализа результатов многократных измерений температуры газа при идентичных условиях.

Измерения температуры газа в разряде были получены в газовой смеси Ar- $H_2$ - $CH_4$  при различных концентрациях аргона (Ar/ $H_2$ +Ar): 50%, 65% и 75%. Зависимости

температуры газа от падающей мощности СВЧ излучения и от давления в газовой смеси представлены на рисунке 2.7. Как было указано выше, регистрируемое спектрографом излучение собиралось из протяжённой области разряда, таким образом, численная аппроксимация происходила для суммы излучения из разных точек пространства, полученная температура при этом соответствовала усредненному значению. Как было показано в работе [125], при наших условиях газовая кинетическая температура ограничена сверху за счёт потерь тепловой энергии на термодиссоциацию молекулярного водорода. Одновременно с этим в центральной части разряда происходит активный перенос тепла за счет теплопроводности и быстрой диффузии атомарного водорода, обеспечивающий выравнивание температуры. В итоге распределение температуры внутри разряда имеет слабую неоднородность. Численное моделирование СВЧ разряда, представленное в дальнейшем, подтверждает данные рассуждения. Таким образом, измеряемая температура должна соответствовать среднему значению в объеме плазмы.

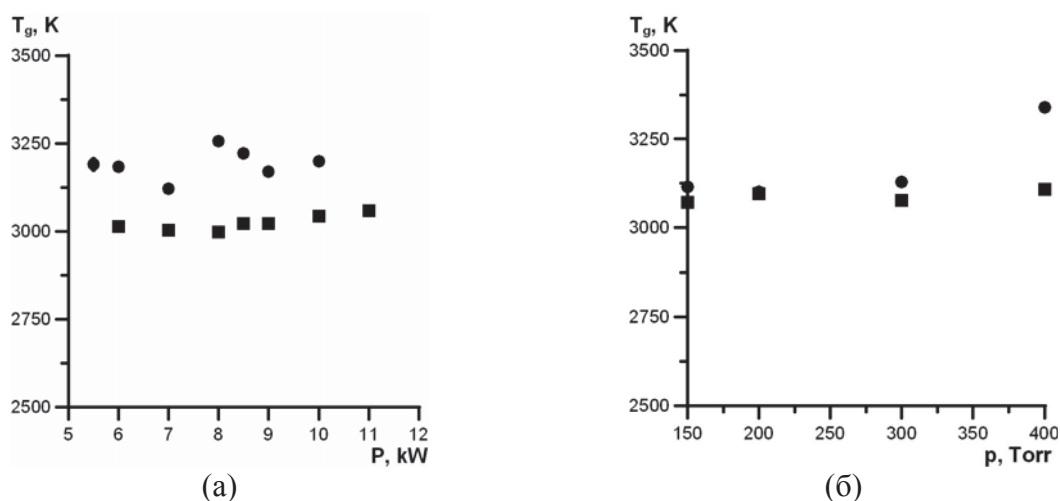


Рисунок 2.7. Зависимость температуры газа от падающей СВЧ мощности при давлении газа 150 Торр (а) и от давления газа при падающей СВЧ мощности 8 кВт (б). Содержание аргона 65%. Пучки с апертурой 46 мм (●) и 92 мм (■).

Вторым параметром, исследуемым в данном эксперименте, была электронная концентрация. Основные черты метода определения величины электронной концентрации на основе эффекта штарковского уширения Бальмеровской серии линий излучения атома водорода описаны в разделе 2.2. Благодаря учету дополнительных факторов, влияющих на уширение оптических линий, в данной работе был дополнительно развит указанный метод измерений, что позволило повысить его точность.

Во всех экспериментах отслеживались характеристики оптической линии излучения  $H_{\beta}$  атомарного водорода. Как обсуждалось ранее, спектральный профиль линии излучения представляет собой свертку профилей, определяющихся разными физическими эффектами. Помимо штарковского уширения хольцмарковскими полями, доплеровского уширения, столкновительного уширения, собственной ширины линии и профиля

аппаратной функции спектрального прибора, учитывалось также влияние штарковского уширения внешним СВЧ полем и тонкой структуры уровней атома водорода.

Тонкая структура излучения линии  $H_{\beta}$  атомарного водорода представляет собой сложную структуру линий определённой интенсивности, которая существенно влияет на форму спектральной линии. Максимальное расщепление внутри тонкой структуры излучения  $H_{\beta}$  атомарного водорода составляет около 9 пм [126]. Учитывая, что типичное уширение линии  $H_{\beta}$  порядка 40 пм, в нашем случае ее учет также необходим. При учёте тонкой структуры мы пренебрегли лэмбовским сдвигом, вносящим незначительные изменения в тонкую структуру на фоне ее максимального расщепления. В итоге на фоне других уширений (вклад эффекта Доплера был порядка 20 пм) «двугорбость» линии замыкалась. Однако профиль линии качественно изменялся за счет уширения его центральной части.

Штарковское уширение внешним СВЧ полем можно рассмотреть отдельно от уширения хольцмарковскими полями, поскольку характерные времена изменения соответствующих полей существенно различаются. При воздействии на атом внешнего гармонического поля в спектре излучения, кроме основной линии излучения, появляются так называемые спутники Блохинцева, расположенные на расстоянии, соответствующем частоте внешнего поля, и с амплитудой, описываемой функциями Бесселя  $J_s(n)$  где  $s$  – номер спутника (0 – основная линия), а  $n$  – индекс модуляции (отношение величины полевого расщепления уровня к расстоянию между спутниками) [127].

В нашем случае в отсутствие плазмы СВЧ поле в фокальной области на оси пучков при различных мощностях излучения и геометрических размерах пучков варьировалось от 350 до 700 В/см. После зажигания разряд имел неоднородную структуру, наблюдался слоистый разряд со стратами, перпендикулярными вектору электрического поля во всем диапазоне давлений газа. Если предположить, что расслоение плазмы в направлении вектора электрического поля возникало вследствие развития плазменно-резонансной неустойчивости, то могло возникать локальное усиление поля в плазме. Эту величину поля в плазме грубо можно оценить из выражения (2.8) для поля внутри однородного плазменного цилиндра диаметром много меньше длины волны и ориентированного перпендикулярно внешнему переменному электрическому полю.

$$E = 2 E_0 / (1 + \epsilon). \quad (2.8)$$

Здесь  $E_0$  – среднеквадратичное значение внешнего электрического поля,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость плазмы. При концентрации электронов, близкой к критической, величина  $\epsilon \sim 0$ . Поэтому, как видно из соотношения (2.8), локальное поле в плазме будет примерно  $2E_0$ . В условиях резонанса внутри наблюдаемых страт



электрическое поле могло достигать величины 700-1400 В/см. В таком поле простая оценка штарковского уширения, полученная по формуле Эпштейна-Шварцшильда [128], даёт величину уширения 2-4.7 пм:

$$\Delta\omega = \frac{3h}{4\pi m_e} E \quad (2.9)$$

Однако на самом деле влиянием уширения внешним СВЧ полем можно пренебречь [129], поскольку расстояние между спутниками для частоты излучения (модуляции) 30 ГГц составляет 23 пм, что при напряжённости поля 1400 В/см даёт индекс модуляции 0.1, что обеспечивает интенсивность излучения ближайших спутников на уровне менее 1% от интенсивности излучения основной линии. Случайная погрешность измерения концентрации электронов составляла не более  $10^{12}$  см<sup>-3</sup>. Погрешность оценивалась путем анализа результатов многократных измерений концентрации электронов при идентичных условиях.

Как было указано ранее, регистрируемое спектрографом излучение усреднялось по разряду вдоль луча наблюдения. Как видно на рисунке 2.2, светимость разряда имеет существенную неоднородность с масштабом порядка нескольких миллиметров, на масштабе же порядка размера подложки неоднородность невелика. Поскольку светимость определяется концентрацией атомарного водорода, находящегося в возбуждённом состоянии, а основным каналом возбуждения водорода является возбуждение электронным ударом, концентрация электронов имеет пространственную неоднородность, близкую к распределению светимости. Однако поскольку при усреднении интенсивности более яркие области (с большей концентрацией электронов) дают больший вклад в суммарную интенсивность, измеряемая усреднённая концентрация электронов не должна сильно отличаться от пиковой концентрации. Результаты измерений электронной концентрации в плазме разряда при изменяющихся падающей мощности СВЧ излучения и давлении газа представлены на рисунке 2.8. Зависимости электронной концентрации ( $N_e$ ) и температуры газа от падающей СВЧ мощности для различных составов газовой смеси приведены на рисунке 2.9.

Полученные результаты исследования параметров СВЧ разряда, поддерживаемого в двух пересекающихся пучках, интересно сравнить с измеренными ранее параметрами разряда в четырех пересекающихся пучках [17, 10А]. Разряд в четырех пучках имел также форму плазменного диска, но значительно большей толщины. Концентрация электронов и температура газа для разрядов в четырех и двух пересекающихся волновых пучках имели одинаковые зависимости от падающей мощности СВЧ излучения, рабочего давления и состава газовой смеси. Средняя электронная концентрация в разряде в двух волновых

пучках примерно на 10–50% больше в зависимости от давления газа, чем в разряде в четырех пересекающихся пучках. Проведенные эксперименты показали, что установка с двумя пучками значительно проще в настройке и создании условий для поддержания непрерывного СВЧ разряда. Кроме того, она позволяет также изменять размеры плазменного слоя над подложкой, варьируя апертуру пересекающихся пучков.

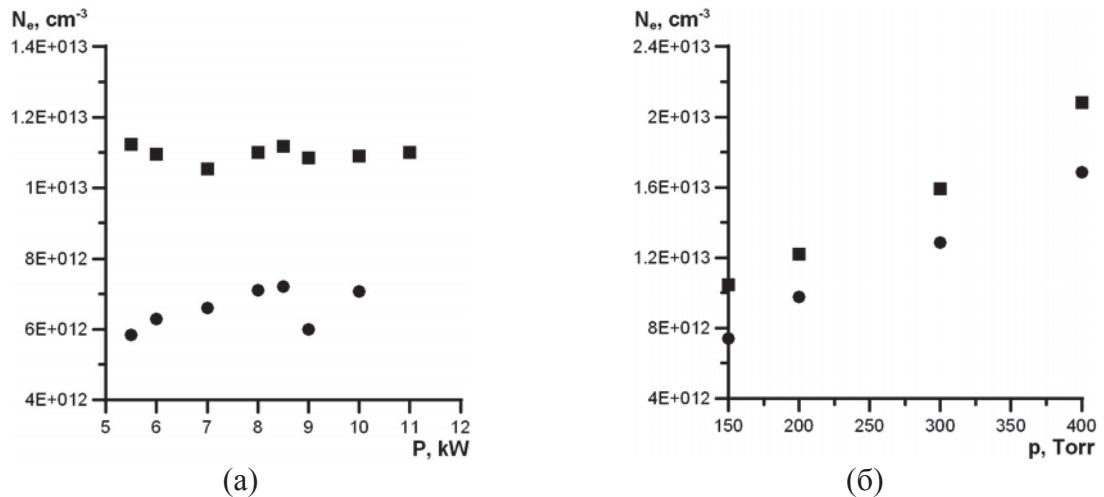


Рисунок 2.8. Зависимость электронной концентрации от падающей СВЧ мощности при давлении газа 150 Торр (а) и от давления газа при падающей СВЧ мощности 8 кВт (б). Содержание аргона 65%. Пучки с апертурой 46 мм (●) и 92 мм (■).

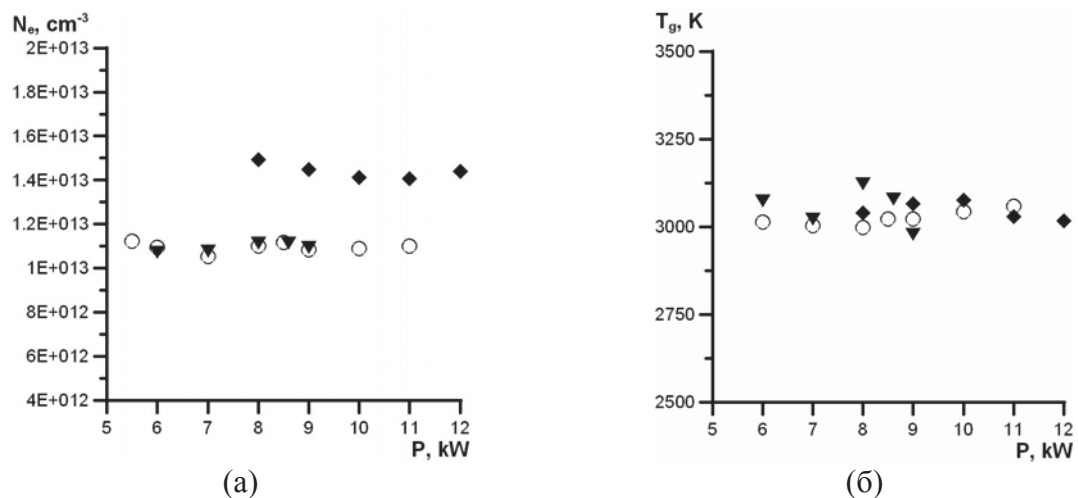


Рисунок 2.9. Зависимость электронной концентрации (а) и температуры газа (б) от падающей СВЧ мощности для различного содержания аргона в газовой смеси (♦ -50%, ○-65%, ▼ -75%) при давлении 200 Торр.

Для разряда в двух пересекающихся волновых пучках ТЕ-поляризации, как можно видеть из представленных ранее графиков, электронная концентрация и температура газа слабо зависят от падающей мощности, но наблюдается их зависимость от давления и состава газовой смеси. Отсутствие зависимости от падающей СВЧ мощности можно объяснить расширением разряда вдоль подложки при увеличении мощности и практически неизменном удельном энергокладе в плазму. Возрастание процентного содержания аргона в газовой смеси приводило, с одной стороны, к увеличению частоты

ионизации, что влечет за собой рост  $N_e$  и температуры газа. Однако с другой стороны, данный эффект компенсировался увеличением размеров СВЧ разряда вдоль подложки, что в итоге приводило даже к небольшому уменьшению электронной концентрации и температуры газа.

Для исследуемого СВЧ разряда наблюдалось сильное увеличение концентрации электронов с ростом давления газа, тогда как температура газа изменялась слабо. Данный эффект можно объяснить уменьшением размеров плазмы и ростом пиковой электронной концентрации в окрестности каждой пучности поля. В результате локально возрастал удельный энерговклад в плазму, что приводило к увеличению коэффициента поглощения энергии с ростом давления газа. Поглощаемая энергия перераспределялась по всему объему разряда, который сохранял свой размер во всем диапазоне рабочих давлений. Таким образом, с ростом давления постепенно возрастала температура газа.

Как было отмечено выше, измеряемая усреднённая концентрация электронов не сильно отличалась от пиковой концентрации. Значение измеряемой концентрации электронов в СВЧ разряде было порядка критической концентрации для частоты микроволнового излучения, и наблюдалась сильная зависимость  $N_e$  от давления газа, рисунок 2.8 (б). Достижение таких высоких концентраций могло быть связано со стратификацией разряда, рисунок 2.3 (а). В случае развития в плазме разряда плазменно-резонансной неустойчивости электронная концентрация в каждом слое может превышать критическую, что и наблюдалось при более высоких давлениях.

Отметим, что отношения интенсивностей линий излучения атомов водорода  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$  слабо спадают при росте давления и остаются постоянными при варьировании других внешних условий. Поскольку эти линии излучаются с уровней с различной энергией возбуждения, то это косвенно свидетельствует о том, что температура электронов в разряде практически не меняется.

Помимо оптической спектроскопии излучения в данной работе был использован и другой метод исследования характеристик СВЧ разряда, интересный с точки зрения применения его в CVD технологии. Дополнительно, для более четкого представления о процессах, происходящих у поверхности подложки, была проведена серия экспериментов по измерению потока атомарного водорода на подложку. Для этого исследовались процессы травления графита в газовых смесях, аналогичных рабочим, но в отсутствие метана. При этом использовались круглые графитовые цилиндры (с диаметром порядка 5 мм), которые вставлялись в специально подготовленный круглый подложкодержатель на разном расстоянии от его центра. Данные о температуре подложкодержателя во время процесса травления, скорости травления графита водородом [130], массе стравленного

графита за заданное время позволили определить значения и зависимость потока водорода от расстояния до центра подложки при заданных условиях.

Как показывают результаты проведенных экспериментов, несмотря на резкую неоднородность плазменных образований в стоячей волне двух пересекающихся пучков, поток атомарного водорода на подложку имеет слабую неоднородность и плавно спадает от центра к краям области СВЧ разряда, рисунок 2.10.

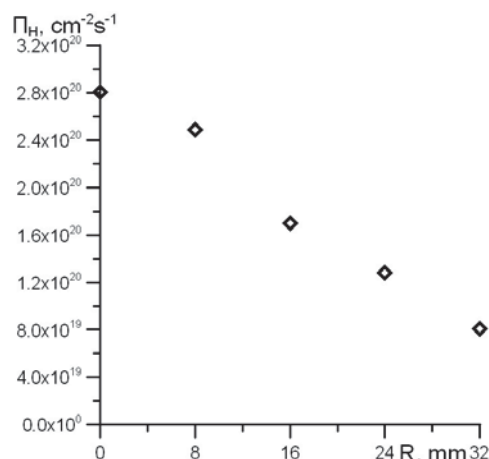


Рисунок 2.10. Зависимость потока атомарного водорода на подложку от расстояния до ее центра при концентрации аргона 65%, давлении 200 Торр и мощности 8 кВт.

Коэффициент травления одного атома углерода на один атом водорода взят из работы [130] и равен 0,002.

Таким образом, проведенные исследования параметров плазмы показали, что при изменении таких параметров, как давление, СВЧ мощность, содержание аргона в трехкомпонентной смеси, температура электронов не меняется, температура газа меняется слабо, а изменение концентрации электронов наблюдается только при вариации давления газа. Степень диссоциации водорода в основном зависит от состава газовой смеси. Естественно, что основным фактором, влияющим на концентрацию углеродсодержащих частиц, будет являться содержание метана в исходной смеси.

Материалы, изложенные в главе 2, опубликованы в работах [5А], [7А], [9А] и [10А].

### **3. МОДЕЛЬ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА В ДВУХ ПЕРЕСЕКАЮЩИХСЯ ВОЛНОВЫХ ПУЧКАХ**

Для применения обсуждаемого разряда в CVD реакторе, помимо создания над подложкой плазменных слоев большой площади, необходимо поддержание параметров плазмы однородными на всем протяжении подложки. Для достижения указанной цели необходимо оптимизировать как геометрию реактора, так и условия поддержания СВЧ разряда. Это является довольно сложной многопараметрической задачей. В то же время качественная численная модель могла бы подсказать верные направления анализа и решения указанной задачи. Поэтому одной из задач данной работы были исследование и оптимизация внешних условий, необходимых для устойчивого поддержания однородного непрерывного СВЧ разряда большой площади, методами численного моделирования и теоретического анализа.

Данная глава разбита на две части по количеству поставленных в ней задач. Первая посвящена построению численной модели СВЧ разряда, поддерживаемого в двух квазиоптических пучках в многокомпонентной газовой смеси. Адекватность ее описания подтверждается при сравнении с результатами экспериментов, описанными в предыдущей главе. На основе полученных расчетных данных во второй части проведен анализ и выявлены некоторые закономерности, позволяющие описать поведение исследуемого СВЧ разряда в широком диапазоне условий. В конце главы обсуждается практическая значимость полученных результатов для технологии CVD синтеза поликристаллических алмазных пленок.

#### **3.1. Численная модель СВЧ разряда в многокомпонентной газовой смеси**

В данном разделе представлены результаты численного моделирования непрерывного СВЧ разряда в двух пересекающихся пучках миллиметрового диапазона длин волн в многокомпонентной газовой смеси. Детально обсуждаются используемые в модели приближения и упрощения. Адекватность полученной модели подтверждается при сравнении результатов счета с экспериментальными данными. В конце раздела на основе модели предсказывается возможность получения однородных плазменных слоев большой площади в водороде.

### 3.1.1. Электронная функция распределения и кинетические характеристики газового разряда

Все физико-химические процессы, происходящие в плазмохимическом реакторе, протекают в объеме СВЧ разряда или между ним и поверхностью подложки. Определяющую роль при создании и поддержании газового разряда играет электронная кинетика. Поэтому отдельно от численной модели СВЧ разряда были проведены расчеты функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) и различных кинетических констант для разных параметров плазмы. Расчеты проводились методом Монте-Карло, при этом учитывались упругие столкновения электронов с атомами и молекулами, неупругие соударения, неупругие соударения 2-го рода, температура нейтрального газа, напряженность и частота поля (Приложение Б). Колебательная температура молекулярного водорода полагалась равной поступательной (см. подробнее ниже в параграфе 3.1.2.3). Для проверки правильности модели, используемой при вычислениях ФРЭЭ, было проведено сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными для чистых аргона и водорода [131, 132, 133], которое показало их хорошее совпадение.

Кратко опишем положения, которые лежали в основе вычислений ФРЭЭ и кинетических констант. В программе не учитывались процессы рассеяния электронов на электронах и ионах в силу их низкой концентрации по сравнению с нейтральной составляющей газовой фазы исследуемого СВЧ разряда. Предполагалось выполнение теоремы об эргодичности. Поэтому исследовались характеристики движения всего одного электрона в электрическом поле, совершающего за все время движения множество столкновений. Для расчета использовался алгоритм, развитый для случая постоянного поля в работе [134], и «метод фиктивных столкновений» [135].

С помощью программы расчета ФРЭЭ для разных составов газовой смеси Ar-H<sub>2</sub>-H, давления и температуры газа были вычислены: средняя температура электронов, эффективная частота столкновений, константа ионизации, коэффициент диссоциации водорода электронным ударом, которые использовались впоследствии в моделировании плазмы СВЧ разряда [7А]. Эти параметры, как показали расчеты для разных плотностей газа и величин электрического поля, с хорошей точностью можно считать зависящими

только от приведенного электрического поля  $E_e / N$ , где  $E_e = \frac{E}{\sqrt{1 + \omega^2 / \nu_m^2}}$  – эффективное электрическое поле,  $E$  – среднеквадратичное электрическое поле,  $\omega$  – круговая частота электромагнитной волны,  $\nu_m$  – эффективная частота столкновений электронов с нейтралами,  $N$  – концентрация атомов и молекул газа. Непосредственно в программе

изменялась величина  $E/N$  в диапазоне от  $10^{-17}$  до  $3 \cdot 10^{-15}$  В·см<sup>2</sup>, после чего для каждого значения вычислялось приведенное электрическое поле и зависимости от него других кинетических констант.

Рассмотрим некоторые полученные в ходе моделирования результаты. Расчет частоты ионизации смеси газов производился по следующей формуле:

$$v_{\text{ион}} = K_{\text{Ar}} N_{\text{Ar}} + K_{\text{H}_2} N_{\text{H}_2} + K_{\text{H}} N_{\text{H}}, \quad (3.1)$$

где  $K_{\text{Ar}}$ ,  $K_{\text{H}_2}$ ,  $K_{\text{H}}$  – константы скорости ионизации для аргона, молекулярного и атомарного водорода соответственно, которые были рассчитаны в созданной программе,  $N_{\text{Ar}}$ ,  $N_{\text{H}_2}$ ,  $N_{\text{H}}$  – заданные концентрации аргона, молекулярного и атомарного водорода в газовой смеси.

На рисунке 3.1 (а) представлены график зависимости частоты ионизации от  $E/N$  в Ar-H<sub>2</sub> газовой смеси при различном объемном содержании аргона. Из данного графика видно, что существует резкая зависимость частоты ионизации от наличия аргона в смеси. Энергии ионизации аргона и водорода практически совпадают ( $I_{\text{ион}}(\text{H}_2) = 15,43 \text{ эВ}$ ,  $I_{\text{ион}}(\text{Ar}) = 15,76 \text{ эВ}$ ). Однако молекулярный водород обладает сложной структурой колебательных и вращательных уровней (с порогом  $\sim 1$  эВ), он отбирает энергию у электронов на ранней стадии ее набора и резко ограничивает количество тех из них, которые могут осуществить ионизацию. Напротив, аргон такой структурой не обладает, позволяя электронам беспрепятственно набирать энергию до уровней возбуждения ( $\sim 10$  эВ). Таким образом, при замене аргоном водорода в смеси средняя температура электронов повышается, что приводит к росту частоты ионизации.

Рост частоты ионизации наблюдается и при увеличении количества атомарного водорода в Ar/H<sub>2</sub>/H газовой смеси, рисунок 3.1 (б). Даже при небольшом его количестве частота ионизации может быть больше в несколько раз, чем в случае отсутствия атомарного водорода в смеси, что обусловлено следующими причинами. Во-первых, как и аргон, он не обладает структурой колебательных и вращательных уровней. Во-вторых, порог его ионизации самый низкий ( $I_{\text{ион}}(\text{H}) = 13,6 \text{ эВ}$ ) по сравнению с остальными компонентами в газовой смеси.

По сравнению с частотой ионизации эффективная частота столкновений изменяется очень слабо при изменении состава газовой смеси, рисунок 3.2. В то же время на рисунке 3.3 видно, что константа скорости диссоциации молекулярного водорода электронным ударом значительно возрастает при увеличении количества аргона в смеси. В меньшей степени этот эффект проявляется при добавке атомарного водорода. В обоих случаях он может быть объяснен теми же механизмами, которые обеспечивали

увеличение частоты ионизации, то есть ростом средней температуры электронов при замещении молекулярного газа атомарным.

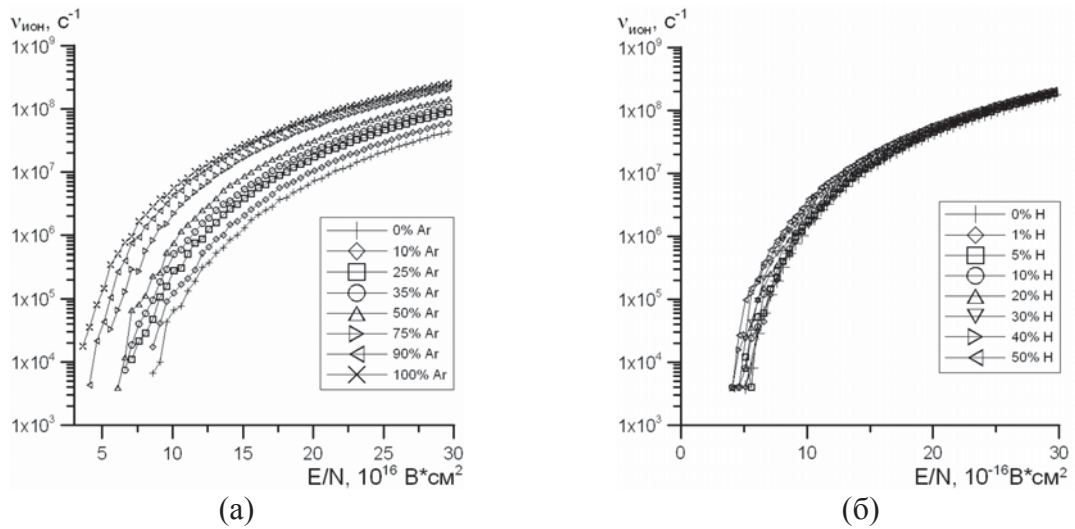


Рисунок 3.1 (а) Зависимость частоты ионизации от  $E/N$  в Ar-H<sub>2</sub> газовой смеси при различном объемном содержании аргона. (б) Зависимость частоты ионизации от  $E/N$  в Ar/H<sub>2</sub>/H газовой смеси (с фиксированным объемным соотношением компонент [Ar]/[H<sub>2</sub>+H]=65/35) при различных отношениях [H]/[H<sub>2</sub>+H].

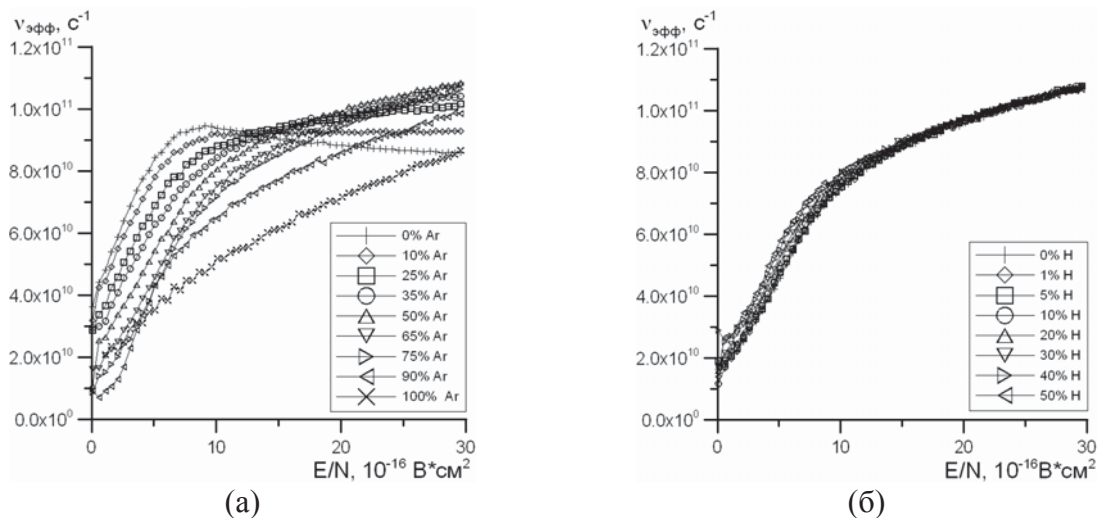


Рисунок 3.2 (а) Зависимость эффективной частоты столкновений от  $E/N$  в Ar-H<sub>2</sub> газовой смеси при различном объемном содержании аргона. (б) Зависимость эффективной частоты столкновений от  $E/N$  в Ar/H<sub>2</sub>/H газовой смеси (с фиксированным объемным соотношением компонент [Ar]/[H<sub>2</sub>+H]=65/35) при различных отношениях [H]/[H<sub>2</sub>+H].

Необходимо отметить еще один результат, часто используемый в различных оценках. Согласно проделанным расчетам в условиях проведенных экспериментов средняя энергия электронов колебалась в диапазоне от 1,3 до 2 эВ.

Как известно, при плазмохимическом осаждении алмаза в рассмотренные газовые смеси добавляют углеродосодержащий газ. В данной работе в ходе эксперимента и численного моделирования исследовался СВЧ разряд в Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> газовой смеси. В то же



время даже малые добавки новых газов могут привести к существенным изменениям характеристик СВЧ разряда. В связи с этим было проведено дополнительное исследование ФРЭЭ и получаемых на ее основе кинетических характеристик, связанных с малыми добавками углеродсодержащего газа (в частности, метана) в уже рассмотренную аргон-водородную газовую смесь. В типичных условиях поддержания непрерывного СВЧ разряда в аргон-водородной смеси с малыми добавками метана последний практически полностью конвертируется в нейтральный ацетилен [1]. Данный факт позволил не рассматривать влияние добавок целого спектра углеводородов на кинетику разряда, а ограничиться одним. Моделирование в газовых смесях с добавкой 1% ацетилена и без нее показало, что зависимости всех важных кинетических постоянных с точностью порядка 10% не изменяются. Учитывая, что расчет основан на сечениях рассеяния, полученных экспериментальным путем с ошибками того же порядка, можно с уверенностью считать, что влиянием малых добавок углеводородов можно пренебречь.

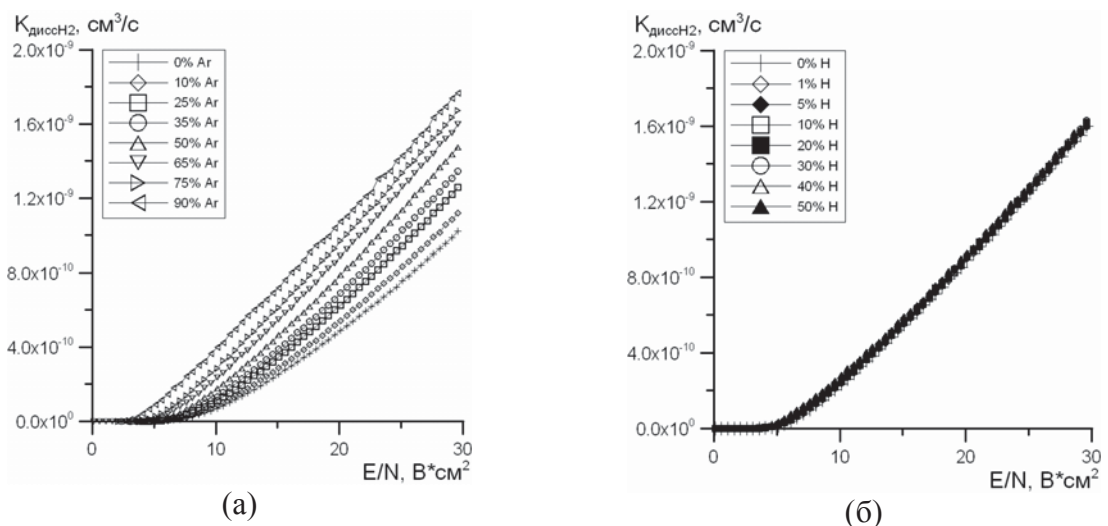


Рисунок 3.3. (а) Зависимость константы скорости диссоциации молекулярного водорода электронным ударом от  $E/N$  в Ar-H<sub>2</sub> смеси при различном объемном содержании аргона. (б) Зависимость константы скорости диссоциации молекулярного водорода электронным ударом от  $E/N$  в Ar/H<sub>2</sub>/H газовой смеси (с фиксированным объемным соотношением компонент  $[Ar]/[H_2+H]=65/35$ ) при различных отношениях  $[H]/[H_2+H]$ .

### 3.1.2. Двумерная модель СВЧ разряда в заданной геометрии плазмохимического реактора

В данном параграфе рассматривается численная модель стационарного состояния СВЧ разряда в двух пересекающихся пучках миллиметрового диапазона длин волн. На данный момент существует ряд моделей, описывающих процессы, протекающие в плазмохимических реакторах с частотой излучения 2,45 ГГц [136, 137]. В этих реакторах электродинамическая система представляет собой резонатор, поэтому их модели не могут

быть непосредственно использованы для описания разряда в рассматриваемых условиях. Настоящая работа основывается на построенной ранее численной модели [138], используемой при моделировании газового разряда в водороде в CVD-реакторе на базе магнетрона с частотой излучения 2,45 ГГц. Ввиду существенного изменения условий поддержания разряда указанная модель была сильно модифицирована. Для проверки достоверности результатов вычислений и адекватности построенной модели мы использовали данные, полученные в серии экспериментов [5А] и представленные в предыдущей главе.

Как известно, для устойчивого поддержания непрерывного СВЧ разряда необходимо создание области усиленного поля с его резким спаданием на ее границах. В нашем случае локализация электрического поля определяется фокусировкой пучков в плоскости их распространения. Как уже отмечалось ранее, для различных применений интересен СВЧ разряд большой площади. Для его создания необходимо использовать волновые пучки с широкой апертурой в направлении вдоль подложки (вдоль оси Oz на рисунке 3.4). Увеличение размера пучков вдоль данного направления практически не играет роли в локализации поля у подложки. В указанном приближении широкоапертурные пучки могут быть заменены волной с плоским фронтом в одном направлении. Таким образом, мы можем сделать переход от трехмерной модели к двумерной, что значительно упрощает ее и существенно экономит время счета.

Даже с учетом такого упрощения в условиях рассматриваемой задачи все еще остается необходимость применения сеток с большим ( $\sim 100000$ ) количеством точек. Это связано с тем, что характерный масштаб изменения параметров плазмы составляет размер порядка четверти длины электромагнитной волны (несколько миллиметров), а характерные размеры подложки ( $\sim 100$  мм) и всей электродинамической системы ( $\sim 500$  мм) значительно больше. Такая сетка все еще требует существенных временных затрат, поэтому для максимального упрощения модели СВЧ разряда использовались только основные процессы и явления, протекающие в плазме.

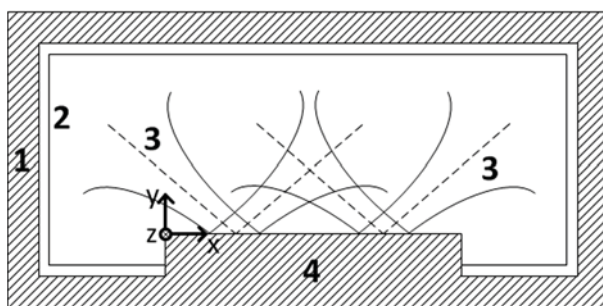


Рисунок 3.4. Расчетная схема: 1 – металл, 2 – поглотитель, 3 – волновые пучки, 4 – держатель подложки.

Двумерное моделирование непрерывного СВЧ разряда производилось в изобарическом приближении. Для описания процессов, протекающих в плазме, использовалось уравнение состояния идеального газа и параллельно решались следующие уравнения: уравнения Максвелла и уравнение на плотность тока проводимости в плазме, уравнение баланса электронов, уравнение транспорта атомов водорода, уравнение теплопроводности. Практически все уравнения были динамическими, и в каждом использовалась своя собственная переменная псевдовремени, не связанная с реальным временем физических процессов. В моделировании использовались результаты, полученные ранее при расчете ФРЭЭ и кинетических параметров в различных условиях. Для самосогласованного решения всех уравнений периодически между ними производился обмен данными (напряженность поля, электронная концентрация, температура газа и т.д.). Расчет завершался при выходе всех исследуемых параметров на стационарные значения. Далее будет представлен вид указанных уравнений, обсуждены сделанные приближения и используемые методы при их решении.

### 3.1.2.1. Вычисление электромагнитных полей волновых пучков

Распределение электромагнитного поля в двух пересекающихся волновых пучках рассчитывалось из уравнений Максвелла при помощи численного метода конечных разностей во временной области (FDTD метод) [139]:

$$\begin{cases} \operatorname{rot} \vec{H} = 4\pi \vec{j} / c + \partial_t \vec{D} / c, \\ \operatorname{rot} \vec{E} = -\partial_t \vec{B} / c. \end{cases} \quad (3.2)$$

В двух плоскостях вне области разряда задавались системы переменных электрических и магнитных токов, амплитуды и фазы которых были подобраны так, что от каждой плоскости в сторону подложки излучалась электромагнитная волна в виде гауссова пучка с фокусом вблизи подложки.

Использовались следующие граничные условия. В области держателя подложки и корпуса реакционной камеры расчетная область ограничивалась идеальным металлом (с соответствующими граничными условиями). На границе остальной части расчетного объема задавался поглотитель, параметры которого подбирались так, чтобы отсутствовала отраженная волна, рисунок 3.4. Наличие плазмы учитывается введением токов проводимости, аналогично модели [138]:

$$\partial_t \vec{j} = \frac{e^2}{m} N_e \vec{E} - \nu_m \vec{j}, \quad (3.3)$$

где  $j$  – плотность тока проводимости,  $e$  и  $m$  – заряд и масса электрона,  $N_e$  – концентрация электронов,  $E$  – напряженность электрического поля,  $\nu_m$  – эффективная

частота столкновений электронов с нейтрами. В результате находилось распределение величины среднеквадратического электрического поля в разрядном объеме. При расчетах вычислялась мощность СВЧ излучения, поглощаемая в плазме. Этот параметр дополнительно контролировался как разность СВЧ мощности, излучаемой системой токов, и СВЧ мощностью, вышедшей за пределы разрядного объема и поглощенной в поглотителе. Относительная разность этой величины, вычисленной двумя указанными способами, не превышала 3%.

### 3.1.2.2. Распределение электронной концентрации в СВЧ разряде

Определяющую роль в газовом разряде играют реакции с участием электронов. Для их описания необходима информация о величинах констант реакций. В работе [138] использовались данные из литературы для водорода, при этом степень диссоциации была малой и предполагалось, что наличие атомарного водорода не влияет на кинетику электронов. В данной работе рассматривались более сложные аргон-водород-метановые газовые смеси различного состава в условиях высоких удельных (на единицу объема) энергокладов, при которых степень диссоциации водорода не могла считаться малой. Поэтому мы использовали кинетические константы, рассчитанные ранее методом Монте-Карло.

В силу того, что для типичных параметров рассматриваемого СВЧ разряда ( $N_e \sim 10^{13}$  см<sup>-3</sup>,  $T_e \sim 1$ эВ) радиус Дебая порядка 2 мкм, что много меньше всех других характерных размеров задачи, будем считать плазму квазинейтральной. Другими словами концентрация ионов равна концентрации электронов. Напомним также, что концентрация заряженных частиц в наших условиях на несколько порядков меньше, чем концентрация нейтралов ( $N \sim 10^{17}$  см<sup>-3</sup>). Таким образом, влияние ионов на плазму в построенной модели проявляется только в виде зависимостей константы скорости электрон-ионной рекомбинации и коэффициента амбиполярной диффузии от параметров задачи. Поэтому для вычисления плотности плазмы достаточно рассмотреть уравнение баланса электронов в приближении локальной связи ФРЭЭ с СВЧ полем и с учетом ионизации электронным ударом, рекомбинации и диффузии:

$$\partial_t N_e = \nabla(D_a \nabla N_e) + k_i N_e N - \alpha_r N_e^2, \quad (3.4)$$

где  $k_i$  – константа скорости ионизации,  $\alpha_r$  – константа скорости электрон-ионной рекомбинации,  $D_a$  – коэффициент амбиполярной диффузии электронов. Здесь частота ионизации  $\nu_{ион} = k_i N$  записана в сокращенном виде, на самом деле в ней учитывается специфика ионизации для каждой компоненты газа, см. соотношение (3.1). В качестве начальных условий в объеме задавалось небольшая концентрация затравочных

электронов. На границах счетного объема (поверхности подложки и стенки реакционной камеры) концентрация электронов полагалась равной нулю.

Как уже отмечалось ранее, небольшая добавка углеводородов меняет основной ион на  $C_2H_x^+$  ( $x=2, 3$ ) [57]. Смеси, содержащие углеводороды, используются при осаждении алмаза, кроме того в проведенных нами экспериментах для проверки численной модели в газовую смесь добавлялось небольшое количество метана для диагностики СВЧ разряда. В данной работе для упрощения рассматривается единственный основной ион с константой скорости электрон-ионной рекомбинации и коэффициентом амбиполярной диффузии, имеющими вид [57]:

$$\alpha_r [cm^3 / c] = 3.5 \cdot 10^{-8} / T_e^{0.68} [эВ], \quad (3.5)$$

$$D_a [cm^2 / c] = a_+ T[K] (T[K] + T_e[K]) / p [Topp], \quad (3.6)$$

где в последнем соотношении:  $T$  – температура газа (ионов),  $T_e$  – электронная температура,  $p$  – давление газа. Расчет постоянной  $a_+$  на основе данных из работы [57] для смесей  $Ar/H_2=50\%/50\%$ ;  $Ar/H_2=65\%/35\%$  и  $Ar/H_2=75\%/25\%$  дал значения 0,00056; 0,00044 и 0,000388 соответственно.

Как показали расчеты [138], концентрация отрицательных ионов водорода незначительна и они не играют заметной роли. Это связано с быстрым отлипанием электронов от ионов при столкновениях с атомарным водородом. Поэтому в данной модели отрицательные ионы водорода и процессы прилипания электронов не учитывались.

### 3.1.2.3. Расчет концентрации атомарного водорода

В СВЧ разряде, поддерживаемом при средних давлениях в СВЧ реакторе с частотой 2,45 ГГц, доля атомарного водорода в газе может составлять максимум несколько процентов [57, 138]. Поэтому его влиянием на свойства разряда можно было пренебречь. Однако в нашем случае уровень диссоциации молекулярного водорода может достигать десятков процентов, поэтому атомарный водород начинает играть важную роль в процессах теплопереноса. Более того, свечение возбужденных атомов водорода, а также его поток на подложку легко измеряются в эксперименте и служат одним из критериев адекватности построенной модели. Поэтому основным отличием от модели [138] был учет влияния больших концентраций атомарного водорода на процессы в разряде.

Для определения распределения концентрации атомов водорода решалось стационарное уравнение непрерывности с источниками:

$$div([H]\vec{V}_H) = I_H, \quad (3.7)$$

где  $[H]$  – концентрация атомарного водорода,  $\vec{V}_H$  – скорость переноса атомарного водорода. На границе с подложкой и стенками камеры концентрация атомарного водорода принималась равной нулю. Правая часть  $I_H$  уравнения (3.7) определяла объемные источники и стоки атомарного водорода и имела следующий вид:

$$I_H = 2k_{\text{дисс}}(T_e, T_V)N_e[H_2] + 2k_T(T, T_V)N[H_2] - 2k_{\text{рек}}(T)[H]^2 N, \quad (3.8)$$

где  $k_{\text{дисс}}(T_e, T_V)N_e[H_2]$  – описывает образование атомов водорода в результате диссоциации прямым электронным ударом с учетом колебательного возбуждения ( $T_V$  – колебательная температура),  $k_T(T, T_V)N[H_2]$  – описывает термодиссоциацию в межмолекулярных столкновениях,  $k_{\text{рек}}(T)[H]^2 N$  – рекомбинацию атомов водорода. Здесь рекомбинация и термодиссоциация записаны в сокращенном виде и  $k(T)N$  представляет собой сумму произведений соответствующих коэффициентов на концентрацию компонент газовой смеси.

Одним из отличий используемой в расчетах модели от представленной в работе [138] являются упрощения, связанные с расчетом колебательной температуры молекулярного водорода. В рассматриваемых нами условиях средних давлений (от 100 Торр и выше) колебательную температуру газа можно считать равной поступательной ( $T = T_V$ ) и пренебречь эффектами неравновесной колебательной кинетики [140]. В этом случае оценки показывают, что для характерных для такого разряда температур электронов и газа учет колебательного возбуждения приводит к росту скорости диссоциации электронным ударом не более чем на 10%, поэтому для упрощения расчетов этой прибавкой можно пренебречь. Равенство колебательной и поступательной температур соответствует равновесному случаю, поэтому для описания диссоциации в межмолекулярных столкновениях необходимо использовать константу, зависящую только от поступательной температуры газа. Таким образом, окончательно для расчета  $I_H$  получаем следующее выражение:

$$I_H = 2k_{\text{дисс}}(E_e / N, T)N_e[H_2] + 2k_T(T)N[H_2] - 2k_{\text{рек}}(T)[H]^2 N. \quad (3.9)$$

Значения коэффициента диссоциации электронным ударом в зависимости от  $E_e / N$  для фиксированной газовой смеси были получены при расчете ФРЭЭ. Используемые зависимости коэффициентов термодиссоциации и рекомбинации представлены в Приложении В.

Скорость переноса атомарного водорода можно вычислить из плотности потока массопереноса в многокомпонентной среде, которая определяется по формуле (1.9). Рассмотрим стационарное состояние непрерывного СВЧ разряда в трехкомпонентной

газовой смеси ( $N = [Ar] + [H_2] + [H]$ ), в котором выполняется условие отсутствия массопереноса:

$$j_{Ar} + j_{H_2} + j_H = 0 \quad (3.10)$$

Выражение для массовых потоков атомарного водорода и аргона будет иметь вид:

$$j_H = [H]m_H\vec{V}_H = \frac{N^2}{\rho}m_H[m_{Ar}D_{HAr}\nabla([Ar]/N) + m_{H_2}D_{HH_2}\nabla([H_2]/N)], \quad (3.11)$$

$$j_{Ar} = \frac{N^2}{\rho}m_{Ar}[m_H D_{ArH}\nabla([H]/N) + m_{H_2}D_{ArH_2}\nabla([H_2]/N)] \quad (3.12)$$

Для упрощения вычислений, учитывая отсутствие источников и стоков для аргона, вместо последнего соотношения сделаем предположение, что  $j_{Ar} = 0$ . Из равенства потока аргона нулю следует линейная связь между градиентами относительной концентрации атомарного и молекулярного водорода:

$$\nabla([H_2]/N) = -\alpha\nabla([H]/N), \text{ где } \alpha = \frac{m_H D_{ArH}}{m_{H_2} D_{ArH_2}} \quad (3.13)$$

Тогда из условия  $([Ar] + [H_2] + [H])/N = 1$  следует:

$$\nabla([Ar]/N) = -\nabla([H_2]/N) - \nabla([H]/N) = (\alpha - 1)\nabla([H]/N) \quad (3.14)$$

Оценка величины параметра  $\alpha$  для различных температур и концентраций компонент газа во всем диапазоне рассматриваемых условий показывает, что она близка к единице, рисунок 3.5. Таким образом, если  $[H]/([H_2] + [H])$  изменяется, например, от 20% до 0%, то относительная концентрация аргона изменится не более чем на 1%. То есть изменением относительной концентрации аргона можно пренебречь, в то же время изменение относительной концентрации атомарного водорода на порядок больше и его необходимо учитывать.

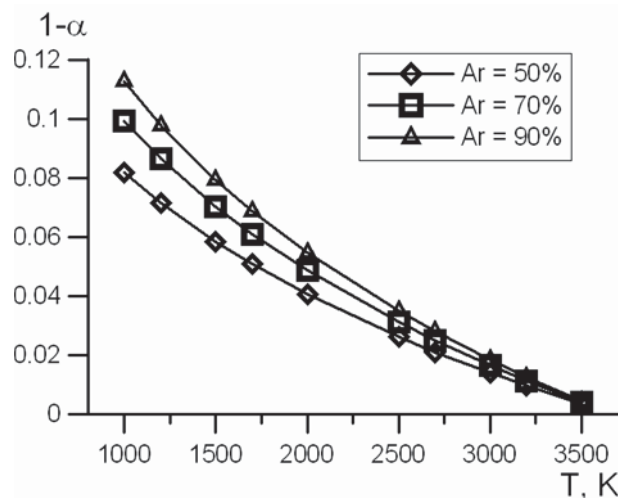


Рисунок 3.5. Зависимость величины  $(1 - \alpha)$  от температуры для различных концентраций аргона и для фиксированного отношения  $H/(H_2 + H) = 0.2$ .

Помимо рассмотренных существует еще один не учтенный механизм диффузии, связанный с градиентом температуры – термодиффузия [59]:

$$j_i \sim \left( \frac{\nabla n_i}{n} + \frac{n_i}{n} \frac{\nabla T}{T} \right) + \lambda_T \frac{\nabla T}{T}, \quad (3.15)$$

где  $\lambda_T \approx a \frac{n_i}{n}$  – термодиффузионное отношение. Оценки показывают, что для наших условий  $a \approx 0.1$  [141]. Таким образом, термодиффузионный поток атомов водорода много меньше общего диффузионного потока. Поэтому в модели он не учитывался. Таким образом, получаем следующее выражение для скорости переноса атомарного водорода:

$$\vec{V}_H = \frac{N^2}{\rho[H]} [m_{Ar} D_{HAr} (\alpha - 1) - m_{H_2} D_{HH_2} \alpha] \nabla([H]/N). \quad (3.16)$$

С учетом полученного выражения для скорости атомарного водорода вычислялась величина его потока на подложку:

$$\Pi_H = -[H]_{surf} (\vec{V}_H)_n, \quad (3.17)$$

где  $[H]_{surf}$  – концентрация атомарного водорода у поверхности подложки,  $(\vec{V}_H)_n$  – проекция скорости атомарного водорода у подложки на нормаль к ее поверхности.

#### 3.1.2.4. Газодинамика и теплоперенос

В отличие от модели [138], в которой рассматривался импульсно-периодический разряд, в данной модели непрерывного СВЧ разряда полагалось, что нет макроскопического движения газа и давление газа постоянно. Несмотря на, то что решалось динамическое уравнение теплопроводности, в итоге рассматривалось только стационарное состояние, к которому оно сходилось:

$$\partial_r T = \nabla(\kappa \nabla T) + Q, \quad (3.18)$$

где  $\kappa$  – коэффициент теплопроводности,  $Q$  – удельная мощность источника тепла. Вычисление коэффициента теплопроводности для многокомпонентной смеси газов представлено в Приложении В.

Перенос энергии, связанный с транспортом атомов водорода, был учтен в уравнении (3.16) в члене  $Q$ . Его можно представить в следующем виде:

$$Q = \delta \sigma E^2 + Q_{рек} - Q_{дис}, \quad (3.19)$$

здесь  $\sigma E^2$  – удельная мощность СВЧ излучения, поглощаемая в плазме;  $\delta$  – коэффициент, равный доле этой мощности, пошедшей на нагрев газа;  $Q_{рек}$  – тепло, выделяемое в единицу времени в единицу объема в процессе рекомбинации атомов;  $Q_{дис}$  – тепло, поглощаемое в процессе диссоциации молекул водорода. Значение коэффициента  $\delta$  вычислялось при расчете ФРЭЭ.



Известно, что  $\varepsilon_d = 4.48$  эВ – энергия, затрачиваемая на диссоциацию молекулы водорода и выделяемая при его рекомбинации. Тогда тепловую энергию, идущую на диссоциацию и выделяемую в процессах рекомбинации, можно записать в виде:

$$Q_{дис} = \varepsilon_d k_T N[H_2], \quad (3.20)$$

$$Q_{рек} = \varepsilon_d k_{рек} [H]^2 N \quad (3.21)$$

Энергия диссоциации на один-два порядка больше тепловой энергии молекул газа, поэтому энергия, переносимая даже небольшим количеством атомарного водорода, играет важную роль в процессах транспорта и распределения тепла.

Граничные условия для температуры газа были следующими. На подложке температура задавалась равной 1000 К, на поверхности реакционной камеры – комнатной, 300 К. Плотность газа вычислялась в изобарическом приближении из уравнения состояния:

$$p = NkT, \quad (3.22)$$

где  $p$  – давление газовой смеси,  $k$  – постоянная Больцмана. Концентрация аргона находилась из  $N$ , в предположении, что его относительная концентрация постоянна. Оставшаяся концентрация распределялась между молекулярным и атомарным водородом. Концентрация последнего находилась при решении уравнения (3.7).

Совместно решались уравнения (3.2), (3.3), (3.4), (3.7), (3.18) и (3.22). Периодически происходил обмен данными между различными уравнениями. Расчет завершался при выходе всех параметров на стационарные значения. В итоге для широкого диапазона внешних условий были получены двумерные распределения различных параметров стационарного непрерывного СВЧ разряда. Полученные данные непосредственно или после усреднения сравнивались с результатами проведенных ранее экспериментов [7А].

### 3.1.3. Результаты моделирования и сравнение с экспериментом

Результаты численного моделирования разряда при высоком содержании аргона представлены на рисунке 3.6. Концентрация электронов повторяет структуру электрического поля и имеет выраженные максимумы в пучностях стоячей волны, образованной двумя пересекающимися волновыми пучками вдоль направления их распространения. Удельный энерговклад в плазму ( $\sigma E^2$ ) обладает аналогичным распределением. Как показал расчет, максимум величины удельного энерговклада в плазму в пучностях поля может достигать 1000 Вт/см<sup>3</sup>. Распределение концентрации атомарного водорода и температуры газа плавное по сравнению с распределением

электронной концентрации. На фоне плавных изменений происходят мелкомасштабные отклонения малой амплитуды, отслеживающие узко локализованные источники тепла, рисунок 3.6. Данный эффект связан с высокой теплопроводностью и с быстрой диффузией атомов водорода в сильно нагретом газе. При характерных температурах газа (порядка 3000 К) длина диффузии атомарного водорода на порядок превышает длину волны. Таким образом, мелкомасштабная неоднородность генерации атомарного водорода сглаживается в процессе его диффузии к подложке, вблизи которой формируется более однородное распределение концентрации атомов водорода.

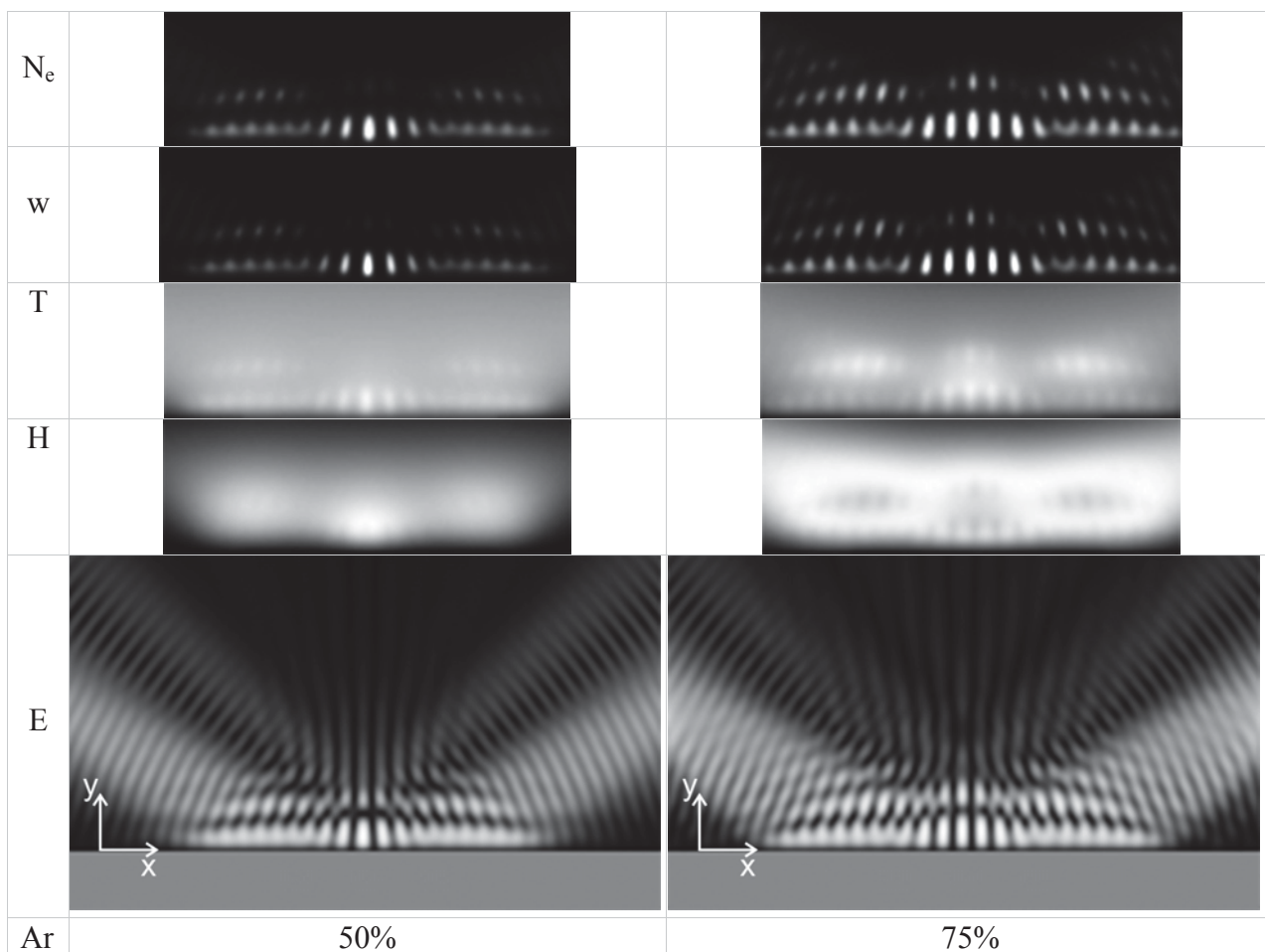
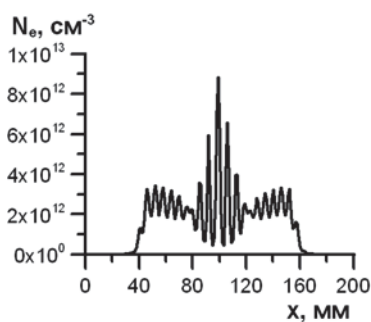


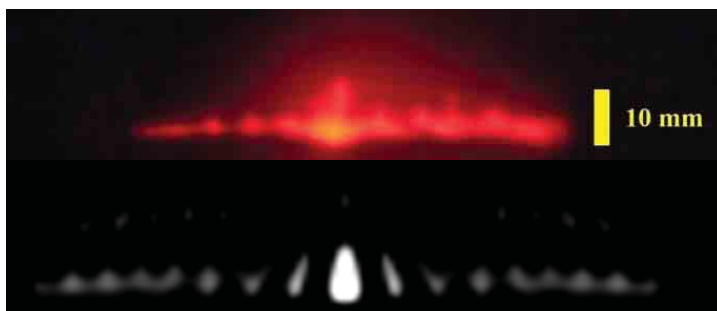
Рисунок 3.6. Результаты численного моделирования. Двумерные распределения концентрации электронов  $N_e$ , удельного энерговклада  $w$ , температуры газа  $T$ , концентрации атомарного водорода  $H$  и распределение поля  $E$  (направлено перпендикулярно рисунку) для СВЧ разрядов в аргон-водородной газовой смеси, с содержанием аргона 50% (левая колонка) и 75% (правая колонка).

Важной особенностью такого разряда является ярко выраженный максимум в его центре, который наблюдается экспериментально. Значения параметров при этом превышают средние величины, а характерные их изменения происходят на масштабах одной-двух длин волн, рисунок 3.7 (а). В частности, ярко выраженную центральную часть можно экспериментально наблюдать в распределении интенсивности спектральной линии

$H_{\alpha}$  серии Бальмера вдоль подложки. Оно находится в хорошем соответствии с расчетной формой распределения концентрации электронов. На рисунке 3.7 (б) оба распределения представлены с одним и тем же пространственным масштабом. Такое сравнение проведено, поскольку атомарный водород расплывается значительно сильнее масштабов неоднородности разряда (рисунок 3.9), в то же время его возбуждение происходит электронным ударом, а длина тушения составляет несколько нанометров, поэтому свечение  $H_{\alpha}$  должно идти из области с достаточно высокой концентрацией и температурой электронов.



(а)



(б)

Рисунок 3.7. (а) Зависимости распределения концентрации электронов в центре СВЧ разряда от координаты вдоль подложки, полученные в расчете. (б) Фотография разряда над подложкой, полученная через фильтр, выделяющий линию  $H_{\alpha}$  серии Бальмера (сверху). Расчетная форма разряда (распределение электронной концентрации) с тем же пространственным масштабом (снизу).

На рисунке 3.8 представлены распределения температуры газа в центре СВЧ разряда и потока атомарного водорода  $\Pi_H$  на подложку в зависимости от координаты вдоль нее, полученные в эксперименте и численной модели. Профили температуры газа, полученные как в эксперименте, так и в численной модели, совпадают с точностью 10% ошибки измерения ( $\sim 300$  K).

Поток атомарного водорода  $\Pi_H$  на подложку определялся по изменению массы небольших образцов графита, встроенных в подложку и травящихся в СВЧ разряде в аналогичных условиях, но без содержания метана. Для оценки потока атомарного водорода использовались данные из работы [130] о зависимости коэффициента травления (равного количеству стравленных с графита атомов углерода на один атом водорода) от температуры подложки. В эксперименте был получен неоднородный профиль потока атомов водорода с характерным значением порядка  $10^{20}$   $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ . Однако диапазон вариации указанного коэффициента травления достаточно широк (от 0,002 до 0,004 при температурах подложки от  $700^{\circ}\text{C}$  до  $900^{\circ}\text{C}$ ), поэтому для сравнения с моделью использовался такой коэффициент, чтобы максимум потока был равен расчетному. Как

видно из рисунка 3.8 (б), полученное модельное распределение потока атомарного водорода в подложку хорошо совпадает с экспериментальными данными.

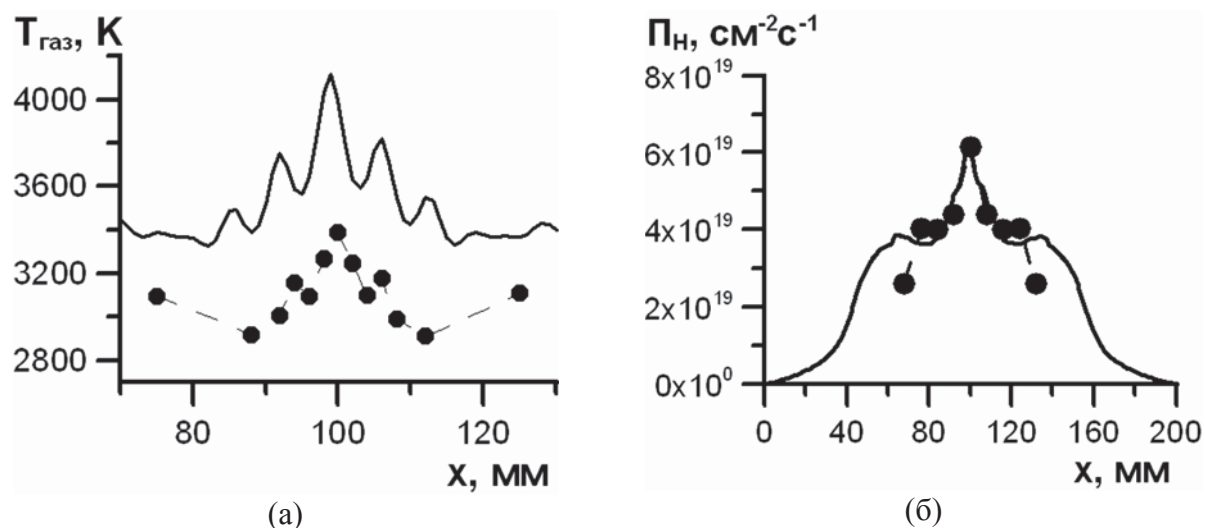


Рисунок 3.8. (а) Зависимости распределения температуры нейтрального газа в центре СВЧ разряда от координаты вдоль подложки. (б) Зависимость распределения потока Н в подложку от координаты вдоль нее. Сплошная линия – численный счет, черные круги – экспериментальные данные. Условия эксперимента при измерении температуры газа:  $P = 10$  кВт,  $p = 200$  Торр,  $Ar/H_2 = 65\%/35\%$ ,  $CH_4/H_2 = 0.02$ .

Результаты расчетов температуры газа и потока атомарного водорода в подложку в пределах ошибки измерений совпали с результатами измерений параметров разряда [5А]. Однако наблюдалось заметное различие между значениями концентрации электронов. В эксперименте ее среднее значение колебалось в диапазоне  $1-2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ , в то время как в расчете оно было меньше, рисунок 3.7 (а). Такое расхождение может быть объяснено плазменно-резонансной неустойчивостью [113], которая при условии  $v_m \leq \omega$  приводит к расслоению плазмы в направлении вдоль вектора электрического поля, рисунок 2.3. В результате развития такой неустойчивости возможно формирование стационарных структур разряда с концентрацией электронов порядка критической  $N_e \sim N_c = \frac{m_e(\omega^2 + v_m^2)}{4\pi e^2}$ , поддерживаемых за счет квазистатического усиления поля в плазме [142]. Действительно, в эксперименте [5А] выполнялись приведенные условия и наблюдалось расслоение плазмы в направлении вектора электрического поля. Учет указанных физических эффектов возможен только при переходе от двумерной модели к трехмерной.

Таким образом, разработанная модель адекватно описывает основные параметры СВЧ разряда в двух пересекающихся над подложкой волновых пучках. Наблюдаемые в эксперименте форма и структура разряда, а также измеренные зависимости для макроскопических параметров плазмы хорошо совпадают с данными, рассчитанными в

построенной численной модели. Это позволяет использовать модель для поиска оптимальных условий поддержания СВЧ разряда с заданными характеристиками.

### 3.1.4. Моделирование СВЧ разряда в атмосфере водорода с малыми добавками метана

Получение слоев плотной газоразрядной плазмы в квазиоптической системе волновых пучков миллиметрового диапазона длин волн является интересным с точки зрения технологии CVD синтеза алмазных пленок и пластин. Реактор на базе гиротрона имеет ряд особенностей по сравнению с традиционно используемыми в данной области реакторами на базе магнетронов с частотой 2,45 ГГц. В последних возбуждение поля происходит в резонаторе, при этом существует сразу несколько областей с сильным полем, где может поддерживаться разряд [136, 137]. Для формирования разряда над подложкой возникает необходимость отделять рабочую область от остальных при помощи диэлектрических окон, колб и т.п. Загрязнение диэлектрика или его сильный нагрев близко расположенной плазмой устанавливает дополнительные ограничения на условия поддержания разряда и его размеры в реакторах такого типа. В квазиоптической системе волновых пучков поддержание СВЧ разряда возможно только в области их пересечения, где локализовано сильное электрическое поле, поэтому не существует принципиальных технических ограничений на диапазон условий поддержания и размер плазмы. Система пересекающихся волновых пучков позволяет проводить плазмохимическое осаждение из газовой фазы не только на плоские подложки, но и подложки сложной, объемной формы, так как изменение конфигурации пучков дает возможность регулировать расстояние между разрядом и подложкой. Все это говорит о перспективности описанного подхода создания тонкого слоя газоразрядной плазмы, прилегающего к подложке большой площади.

Однако значение для CVD технологии имеет не только получение плазмы СВЧ разряда, покрывающей большую площадь, но и обеспечение в ней однородного распределения основных параметров. Как показано в работе [22], скорость роста и качество алмаза при осаждении из газовой фазы определяется потоком атомарного водорода на подложку. То есть для однородного осаждения алмазной пленки необходимо постоянное значение концентрации (или потока) атомарного водорода над ее поверхностью. Как видно из экспериментов, добавление аргона в газовую фазу создает сильную неоднородность в центре разряда, нежелательную с точки зрения применений.

Как показывают численные расчеты СВЧ разряда в водороде с малыми добавками метана, можно получить однородный поток атомарного водорода на всем его протяжении.

На рисунке 3.9 для сравнения проиллюстрированы рассчитанные распределения концентрации электронов, температуры газа, концентрации атомарного водорода и потока атомарного водорода  $\Pi_H$  для СВЧ разрядов в аргон-водород-метановой (Ar=65%, CH<sub>4</sub>~1%) и в водород-метановой (CH<sub>4</sub>~1%) газовых смесях. Как можно видеть из рисунка 3.9, модель предсказывает возможность, управляя условиями поддержания СВЧ разряда, получить однородный (с отклонениями менее 10 %) поток атомарного водорода на большом протяжении вдоль подложки. Этот результат позволяет сузить область поиска данных условий экспериментально и использовать их в процессах CVD синтеза алмазных пленок большой площади.

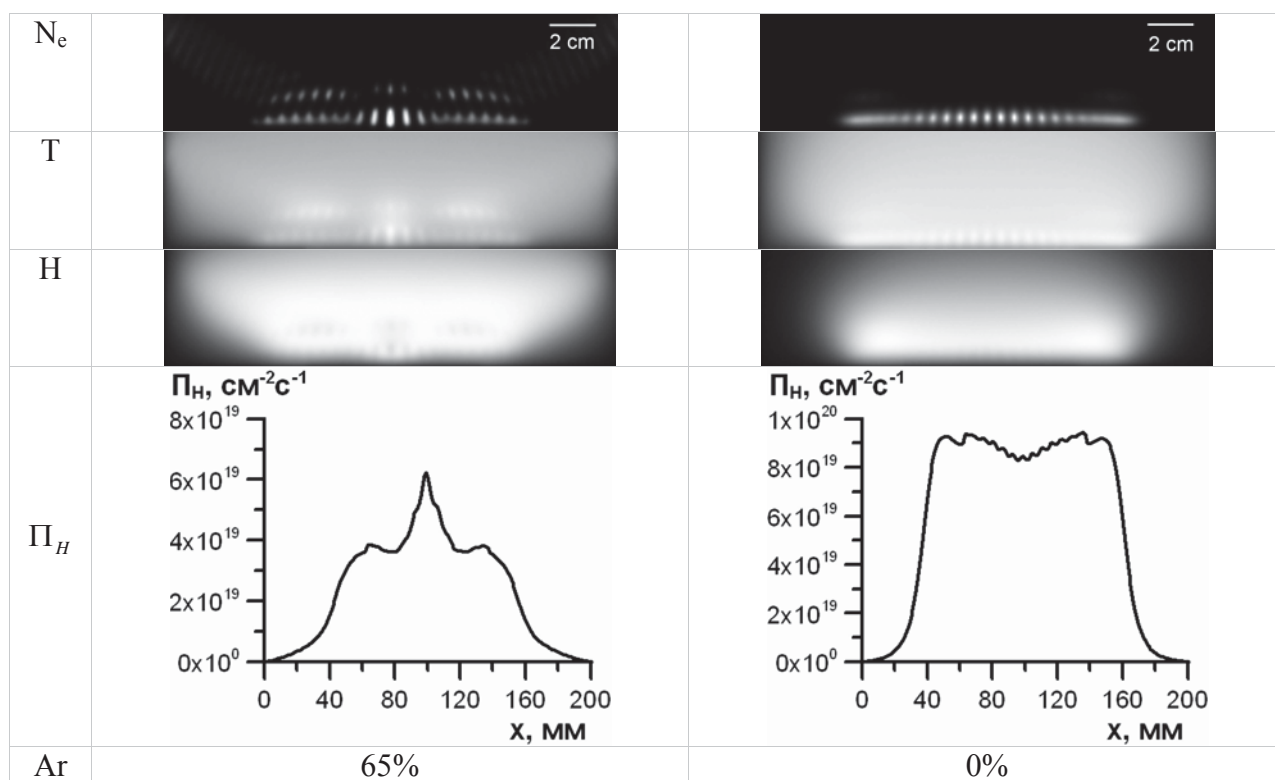


Рисунок 3.9 Результаты численного моделирования. Двумерные распределения концентрации электронов, температуры газа, концентрации атомарного водорода и распределение потока атомарного водорода в подложку для СВЧ разряда в аргон-водород-метановой (Ar=65%, CH<sub>4</sub>~1%) и в водород-метановой (CH<sub>4</sub>~1%) газовых смесях.

Результаты непосредственного и численного эксперимента показали, что в пересекающихся волновых пучках излучения гиротрона миллиметрового диапазона длин волн контролируемым образом можно создавать и поддерживать устойчивый непрерывный СВЧ разряд заданной формы и размера. Несмотря на мелкомасштабную неоднородность плазмы, обеспечивается однородное распределение атомарного водорода над поверхностью подложки. Из этого следует, что данный тип СВЧ разряда может быть

эффективно использован для плазмохимического осаждения поликристаллических алмазных пленок большой площади (диаметром до 90 мм [10А]) и составлять конкуренцию разрядам, создаваемым в традиционных плазмохимических реакторах на базе магнетрона с частотой 2,45 ГГц.

### 3.2. Анализ характеристик СВЧ разрядов от условий их поддержания

Довольно много сведений было получено о характеристиках газового СВЧ разряда, благодаря проведенным экспериментальным исследованиям и построению адекватно описывающей его модели. Однако остались не рассмотренными вопросы, важные с точки зрения применений. Например, какие оптимальные условия необходимы для формирования и поддержания однородных плазменных слоев большой апертуры на установках, в которых плазма создается с помощью двух пересекающихся волновых пучков СВЧ излучением от непрерывного гиротрона миллиметрового диапазона длин волн. Несмотря на широкий диапазон условий, в которых проводились эксперименты, этот вопрос до конца не прояснен. Поскольку сбор экспериментальных данных затратен по времени, а порой имеет определенные технические ограничения, то нами проводились также исследования с использованием численной модели, уже показавшей свою работоспособность.

В данном разделе ставилась следующая задача – проанализировать изменения формы и размеров СВЧ разряда в зависимости от условий его поддержания (размеров волновых пучков, давления и состава газовой смеси), изменяющихся в широком диапазоне. Частной целью было установление наилучших условий, при которых получается однородный слой плазмы, покрывающий подложку большой площади. Основным критерием достижения цели являлось получение однородного потока атомарного водорода на подложку заданного продольного размера с минимальными энергетическими затратами. Такая постановка задачи обусловлена применениями исследуемого СВЧ разряда в технологии CVD синтеза алмазных пластин большой площади. В этом случае атомарный водород у подложки играет первостепенную роль, поэтому в дальнейшем среди многочисленных характеристик газового разряда в основном будут иллюстрироваться зависимости распределения потока атомарного водорода от изменяющихся условий поддержания разряда.

Учитывая многопараметричность задачи, нужно отметить ряд положений, на которые опиралось проведенное исследование. На протяжении всего численного моделирования не изменялись следующие характеристики: форма волновых пучков (Гаусс) в плоскости распространения, расположение фокуса относительно подложки, угол падения волновых пучков, геометрия камеры реактора. Волновые пучки были значительно шире в перпендикулярном направлении к плоскости падения во всех проведенных экспериментах. Поэтому можно пренебречь ролью их фокусировки в этом направлении и рассматривать только двумерную задачу (аналогично численной модели). Для удобства сравнения с результатами исследования поперечную форму волновых пучков можно считать прямоугольной, что реализуемо на практике, хотя и не было сделано в наших экспериментах.

На начальной стадии исследования фиксировались все параметры, кроме одного, после чего отслеживалось его влияние на характеристики плазмы в численной модели. При этом необходимо рассматривать зависимость свойств СВЧ разряда, например от давления при различных остальных условиях. Однако, как оказалось, качественное влияние каждого из параметров неизменно во всем диапазоне условий. Поэтому далее представлены те условия, в которых наиболее ярко выражена качественная зависимость характеристик газового разряда от одного из физических параметров задачи. Очертим диапазон условий, в которых проводились исследования. Рассматривались водородная и аргон-водородная газовые смеси с любыми соотношениями между компонентами и малой добавкой метана. Давление изменялось от 100 до 760 Торр. На падающую мощность излучения не накладывалось никаких ограничений. Расстояние между точками отражения волновых пучков от подложки было в пределах от 40 мм (как в эксперименте) до 120 мм. Ширина гауссова пучка в плоскости модельной задачи по уровню квадрат поля в  $e$  раз ограничивалась явным образом только снизу значением длины волны СВЧ излучения (дифракционный предел).

Основная часть анализа результатов моделирования была посвящена поиску закономерностей, связывающих характеристики непрерывных СВЧ разрядов, поддерживаемых при различных условиях. В середине раздела рассмотрены правила подстройки внешних условий для масштабирования размеров плазменного слоя вдоль подложки при фиксированной частоте. После обсуждаются вопросы сохранения однородности СВЧ разряда при изменении давления газа. Далее проведен анализ поддержания плазмы излучением с разными частотами. В результате указан метод нахождения области параметров задачи, отвечающих за условия поддержания СВЧ разряда с однородным потоком атомарного водорода на подложку. Обсуждаются



неучтенные физические ограничения и недостатки численной модели. В частности, разрушительная роль конвекции при высоких давлениях и экспериментально наблюдаемая стратификация плазмы при типичных условиях задачи. В конце параграфа с учетом результатов проведенного анализа рассматривается задача выбора оптимальных условий (частоты и мощности СВЧ излучения, геометрии волновых пучков, давления газа), при которых поток атомарного водорода на подложку размером 10 см максимален, а энергозатраты минимальны.

### 3.2.1. Распределения холодного поля для разных конфигураций пересекающихся электромагнитных пучков. Область пробоя и условия его реализации.

В данном параграфе рассмотрены распределения «холодного» (в отсутствие поглощающей плазмы) поля, получаемые при интерференции четырех гауссовых пучков (два падающих и два отраженных). Интерес представляют распределения поля над центром подложки и в первой пучности вдоль подложки, а также формы областей, ограниченных постоянным полем. В частности, для исследования важно знать соотношение полей между первой и второй пучностью над подложкой при различной геометрии пучков. Данные вычисления дадут понять, в каком диапазоне мощностей пробой газа уже происходит в области пересечения двух волновых пучков, а поля одного пучка для этого еще не хватает. Результаты этого параграфа хорошо описывают специфику устойчивого поддержания непрерывного СВЧ разряда в двух пересекающихся волновых пучках и понадобятся при определении границ диапазонов рассматриваемых параметров задачи.

Рассматриваем следующую задачу. Два волновых пучка падают под углом  $60^\circ$  на идеально отражающую подложку таким образом, что пути их следования лежат в одной плоскости, а они распространяются навстречу друг другу. Будем варьировать расстояние  $d$  между точками падения-отражения волновых пучков на подложку. Середину отрезка между этими точками будем считать центром подложки. Нас будет интересовать распределение поля в пространстве над подложкой как результат интерференции этих пучков. Для удобства рассчитаем распределение «холодного» поля только для одной частоты (30 ГГц). Полученные результаты легко обобщаются и на другие частоты.

Обобщая формулу изотропного гауссова пучка в квазиоптическом приближении (например, представленную в работе [143]) для нашего анизотропного случая, получим комплексное выражение для величины электрического поля:

$$E(x, y, z) = iA \sqrt{\frac{L_{x0}L_{y0}}{L_xL_y}} \exp(i\omega t - ikz) \exp(i(\varphi_x + \varphi_y)/2) \exp\left\{-\frac{i\pi x^2}{\lambda R_x} - \frac{i\pi y^2}{\lambda R_y}\right\} \exp\left\{-\frac{x^2}{L_x^2} - \frac{y^2}{L_y^2}\right\} \quad (3.23)$$

где  $x, y$  – координаты в плоскости перпендикулярной распространению пучка,  $z$  – координата, вдоль которой распространяется волновой пучок, причем его фокус находится в точке  $z=0^b$ .  $A$  – максимальное значение амплитуды поля в фокусе волнового пучка,  $\omega$  – круговая частота поля,  $k$  – величина волнового вектора,  $\lambda$  – длина волны. Сдвиги фазы  $\varphi_x$  и  $\varphi_y$  определяются по формуле:

$$\varphi_{x,y} = \arctg\left(-\frac{kL_{x,y0}^2}{2z}\right) = -\frac{\pi}{2} + \arctg\left(\frac{2z}{kL_{x,y0}^2}\right), \quad (3.24)$$

$L_{x0}$  и  $L_{y0}$  – полуширины гауссова пучка в фокусе,  $L_x$  и  $L_y$  – полуширины гауссова пучка по спадаению поля вдоль соответствующих координат:

$$L_{x,y}^2 = L_{x,y0}^2 \left(1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi L_{x,y0}^2}\right)^2\right), \quad (3.25)$$

$R_x$  и  $R_y$  – радиусы кривизны гауссова пучка вдоль соответствующих координат:

$$R_{x,y} = z \left(1 + \left(\frac{\pi L_{x,y0}^2}{\lambda z}\right)^2\right). \quad (3.26)$$

Используя данную для поля формулу и простые геометрические построения, можно определить поле любого из волновых пучков (падающего или отраженного). Для нашей задачи реальное значение полного поля в произвольной точке будет иметь вид суммы полей двух падающих и двух отраженных гауссовых пучков:

$$E = |\operatorname{Re}\{\exp(i\omega t)(E_1 + E_2 + E_3 + E_4)\}|. \quad (3.27)$$

Необходимо отметить, что существует сдвиг фаз между падающими и отраженными пучками, равный  $\pi$ . Максимум амплитуды каждого из пучков считался равным  $E_0$ . При расчете поля и при построении графиков временная фаза подбиралась таким образом, чтобы поле достигало своего максимума в исследуемых точках.

На рисунке 3.10 представлены результаты численного расчета квадрата максимума поля вдоль разных прямых и в разных плоскостях над подложкой. Как можно видеть, при раздвигании волновых пучков относительно друг друга максимум поля спадает, рисунок 3.10 (б). В некоторый момент поле в центре становится меньше, чем поле по краям (приблизительно над точками отражения волновых пучков от подложки). Таким образом, если задаться шириной волновых пучков и углом их падения, можно определить оптимальное расстояние между ними, чтобы получить однородное поле вдоль подложки

<sup>b</sup> Введенная здесь система координат используется только для описания распределения поля в одном гауссовом пучке. В дальнейшем все графики построены в системе координат, приведенной на рисунке 3.4.

на уровне первой пучности. Однородное поле будет простирается в некоторой центральной области между пучками. Такая конфигурация пучков может рассматриваться для создания и поддержания однородного СВЧ разряда в области первой пучности.

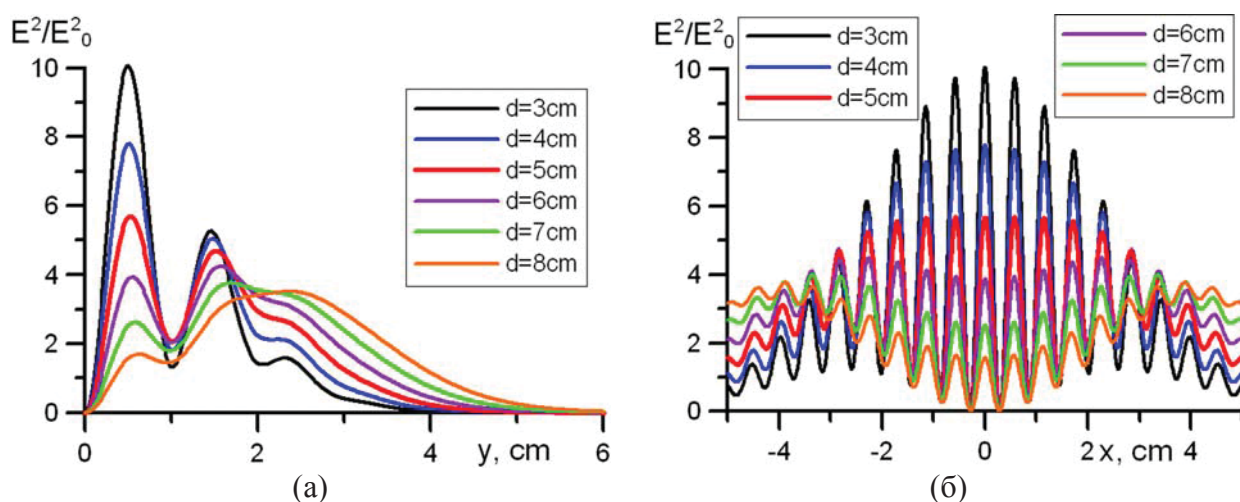


Рисунок 3.10. Распределение максимума квадрата поля перпендикулярно подложке, начиная от ее центра (а), и вдоль подложки на уровне первой пучности (б) при различных расстояниях между точками отражения волновых пучков.

В некоторых случаях может возникнуть необходимость в увеличении размеров области однородности «холодного» поля для дальнейшего создания СВЧ разряда большей площади. Для того чтобы эффективно увеличить указанную область, будем расширять пучки в плоскости их падения пропорционально увеличению расстояния между точками падения пучков на подложку. За базовую конфигурацию была взята ситуация, когда расстояние  $d = 5\text{ см}$ , а полуширина  $L_{x0} = 1.725\text{ см}$ . Необходимо отметить, что мы дополнительно неявным образом увеличивали мощность каждого пучка пропорционально их расширению, поскольку сохраняли в расчетах максимум амплитуды поля  $E_0$  одного волнового пучка. Как видно из рисунка 3.11 (б), предложенный метод действительно позволяет расширять область однородности «холодного» поля вдоль первой пучности. Однако вместе с этим мы начинаем увеличивать уровень поля в следующих пучностях, рисунок 3.11 (а). Это может привести к поддержанию нескольких плазменных слоев, что, как будет показано ниже, негативно сказывается на однородности характеристик разряда, важной для его применения.

На рисунках 3.12 и 3.13 представлены изолинии приведенного квадрата максимального поля в различных плоскостях задачи. Области, ограниченные этими линиями, по сути, представляют собой форму разряда, поддерживаемого при определенных мощностях СВЧ излучения. При построении изолинии предполагалось, что  $L_{c0} = 3.29\text{ см}$ , в соответствии со значением, используемым в одном из экспериментов,

рисунок 2.1 (б). Можно заметить, что в Гауссовых пучках форма разряда будет иметь квазипрямоугольный вид, рисунок 3.13. Очевидно, увеличивая ширину  $L_{z0}$ , можно неограниченно увеличивать размеры разряда в направлении, перпендикулярном распространению волновых пучков, сохраняя его устойчивость.

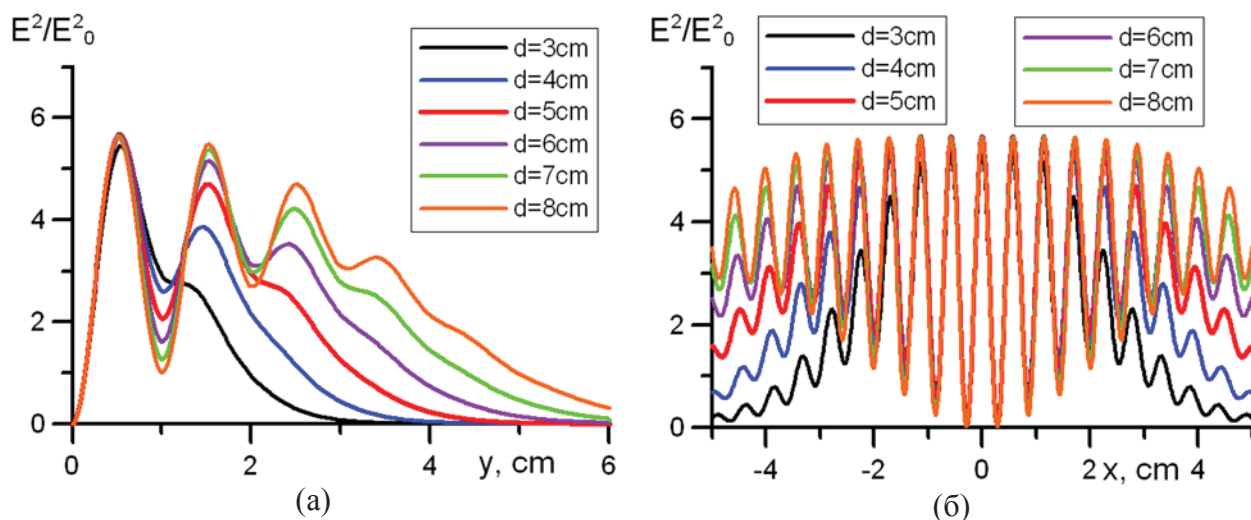


Рисунок 3.11 Распределение максимума квадрата поля перпендикулярно подложке, начиная от ее центра (а), и вдоль подложки на уровне первой пучности (б) при различных конфигурациях волновых пучков.

Как видно из рисунка 3.12 (б), несмотря на предложенный метод, увеличение размеров однородного поля вдоль распространения пучков ограничено. Это связано с тем, что максимум поля при раздвигании пучков начинает отрываться от первой пучности и удаляться от подложки в сторону пересечения пучков. Как будет показано в дальнейшем, в такой ситуации СВЧ разряд начинает дробиться на три выделенные области: одна в пересечении пучков и две в окрестности точек их отражения от подложки, что приводит к неоднородности разряда и не разрешает задачи, поставленные в данном разделе.

Из рисунков можно сделать вывод, что для поддержания устойчивого разряда существуют условия, ограничивающие мощность излучения в определенном диапазоне. Причем отношение максимума мощности поддержания к ее минимуму равно приблизительно 4-5. Очевидно, что при превышении максимального значения будет происходить пробой в одном пучке и распространение разряда в сторону источника излучения. Такая ситуация является нежелательной с точки зрения применений.

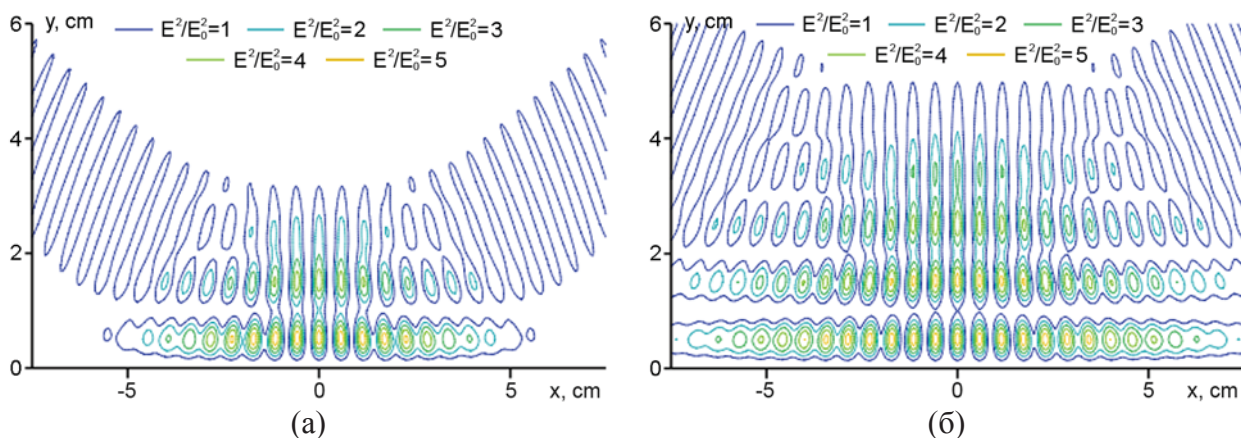


Рисунок 3.12 Изолинии приведенного квадрата максимального поля в плоскости падения волновых пучков. Расстояние между точками отражения волновых пучков равно 5 см (а) и 8 см (б).

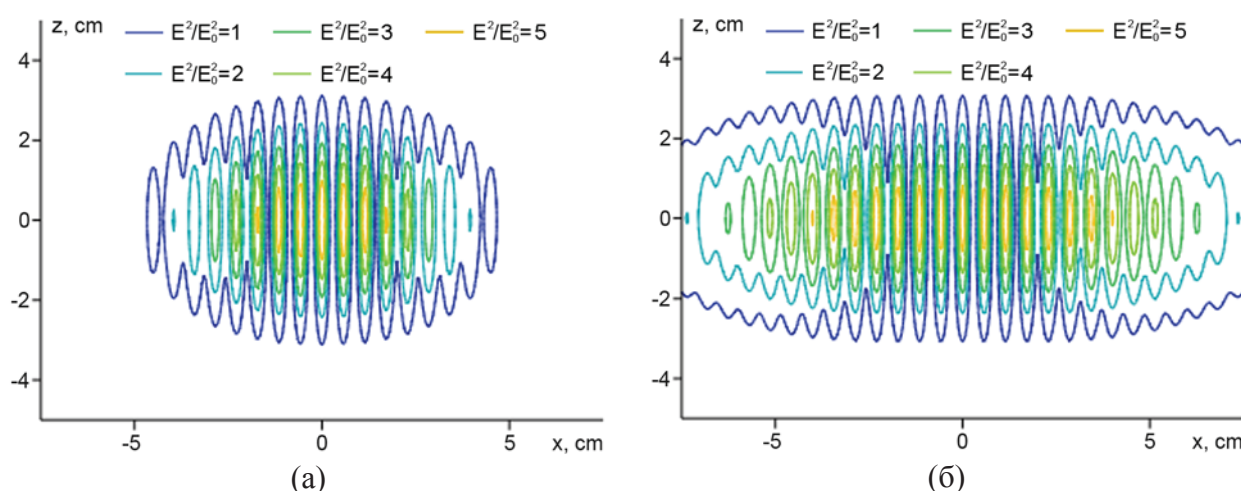


Рисунок 3.13 Изолинии приведенного квадрата максимального поля в плоскости, параллельной поверхности подложки на высоте 0,5 см от нее (первая пучность). Расстояние между точками отражения волновых пучков равно 5 см (а) и 8 см (б).

### 3.2.2. Исследование условий создания однородного потока атомарного водорода в подложку при минимальных энергозатратах.

Данный параграф посвящен выявлению качественных закономерностей поведения СВЧ разряда в случае изменения одного из параметров: давление газа, мощности, геометрии волновых пучков и состава газовой смеси. Эти закономерности важны для практического поиска оптимальных условий поддержания однородного плазменного слоя, когда они изначально неизвестны. В то же время в конце раздела вводится величина – энергоцена атома водорода, прилетевшего к подложке  $\varepsilon_H$ , имеющая значение как в теоретических исследованиях, так и практических применениях. В дальнейшем она будет использоваться как количественный критерий энергетической эффективности процессов, протекающих в СВЧ разряде.

### 3.2.2.1. Пространственные характеристики СВЧ разряда в зависимости от давления газовой смеси

На рисунке 3.14 проиллюстрированы результаты моделирования потока атомарного водорода на подложку для СВЧ разряда, поддерживаемого в двух пересекающихся волновых пучках при различном давлении. С увеличением давления наблюдается переход от колоколообразного профиля потока атомарного водорода в подложку к двугорбому (с провалом в центральной части). Очевидно, что существует давление (в рассматриваемых параметрах оно близко к 200 Торр), при котором на протяженной области над подложкой поток атомарного водорода практически однороден.

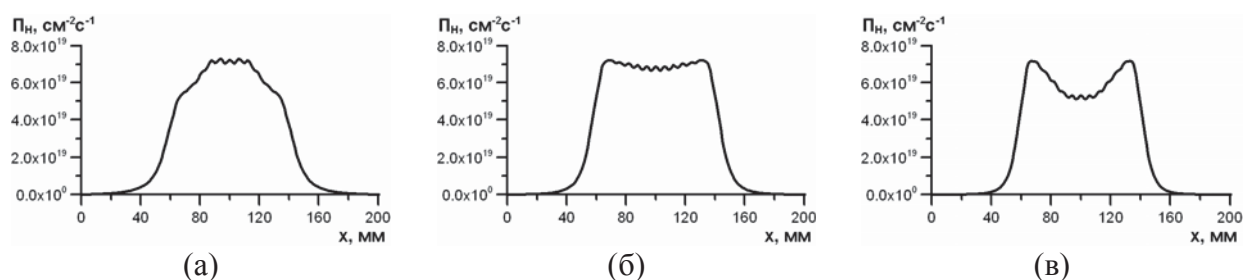


Рисунок 3.14 Распределения потока атомарного водорода на поверхность подложки от координаты вдоль подложки, полученные в численной модели. Условия подержания разряда: газовая смесь - водород с малой добавкой метана, полуширина пучков 1,725 см, расстояние между точками отражения пучков от подложки 50 мм, падающая мощность 2кВт/см, при давлении 100 Торр (а), 200 Торр (б) и 300 Торр (в, соответственно).

Данный эффект можно объяснить следующим образом. Замывание резких неоднородностей, существующих в СВЧ разряде, в случае атомарного водорода обеспечивается его быстрой диффузией относительно областей его наработки. В то же время коэффициент диффузии обратно пропорционален давлению в газовой смеси. В данном случае при высоком давлении (300 Торр) длины диффузии уже недостаточно для поддержания потока атомарного водорода в центральную область, находящуюся между двух областей его наработки, образованных за счет раздвигания волновых пучков относительно друг друга. Несмотря на то, что диффузия сильно зависит от температуры газа, это оказывается несущественным, поскольку последняя очень слабо меняется от давления.

### 3.2.2.2. Пространственные характеристики СВЧ разряда в зависимости от падающей мощности СВЧ излучения

На рисунке 3.15 проиллюстрированы результаты моделирования потока атомарного водорода на подложку для СВЧ разряда, поддерживаемого в двух пересекающихся волновых пучках при различной падающей мощности. При довольно низкой мощности, слегка превосходящей пробойный уровень, образуется неоднородный

СВЧ разряд. Плотная плазма сконцентрирована в областях над подложкой, где отражаются волновые пучки. Суммарного поля волн, прошедших через эти области и поглощенных в них, уже не хватает (в силу малой мощности), чтобы поддерживать концентрацию электронов той же плотности в центре разряда. По этой причине на рисунке 3.15 (а) виден провал в центральной части потока атомарного водорода. С увеличением мощности поле в центре разряда растет и компенсирует наблюдаемую неоднородность. В нашем случае оптимальным является выбор мощности близкой к 4кВт/см, рисунок 3.15 (б). Однако в некоторых неоптимальных условиях вместо однородного плато мы получаем трехгорбое распределение потока атомарного водорода в подложку, рисунок 3.15 (в). Дальнейшее повышение мощности СВЧ излучения приводит сначала к росту центральной части потока атомарного водорода, а потом к пробое газа в одном пучке и невозможности устойчивого поддержания разряда над подложкой.

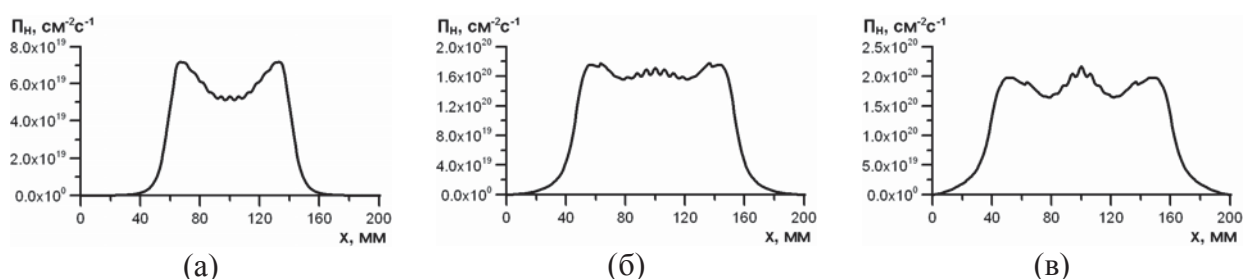


Рисунок 3.15. Распределения потока атомарного водорода на поверхность подложки от координаты вдоль подложки, полученные в численной модели. Условия подержания разряда: газовая смесь - водород с малой добавкой метана при давлении 300 Торр, полуширина пучков 1,725 см, расстояние между точками отражения пучков от подложки 50 мм, падающая мощность 2кВт/см (а), 4кВт/см (б) и 6кВт/см (в), соответственно.

### 3.2.2.3. Пространственные характеристики СВЧ разряда в зависимости от геометрии и размера волновых пучков

Исследуем влияние увеличения расстояния между волновыми пучками на особенности разряда в атмосфере водорода с малыми добавками метана. При расстоянии между точками отражения  $d$ , равного 40 мм, в распределении потока атомарного водорода на подложку наблюдается максимум, рисунок 3.16 (а), пусть не столь ярко выраженный, как в смеси с аргоном. Увеличение расстояния в итоге приводит к образованию провала в центральной области распределения потока атомарного водорода, рисунок 3.16 (в). Дальнейшее увеличение расстояния при достаточной падающей мощности приведет к формированию в области фокусировки пучков двух отдельных свободно локализованных СВЧ разрядов. В силу специфики поддержания разряда в данном диапазоне частот они скорее всего будут неустойчивы и «убегут» в сторону источника СВЧ излучения.

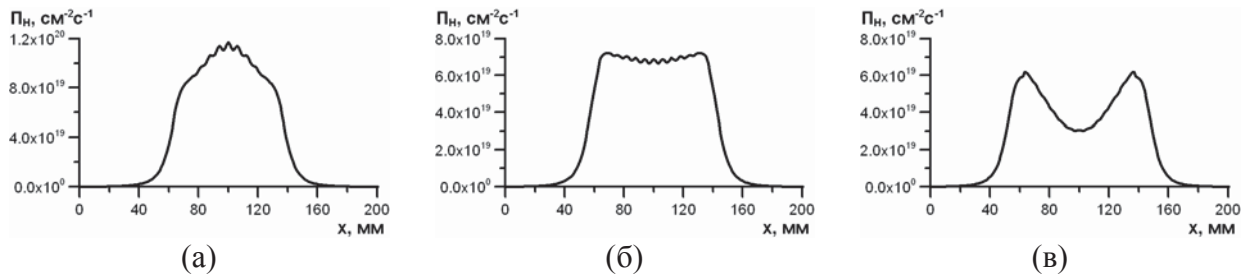


Рисунок 3.16. Распределения потока атомарного водорода на поверхность подложки от координаты вдоль подложки, полученные в численной модели. Условия поддержания разряда: газовая смесь - водород с малой добавкой метана при давлении 200 Торр, падающая мощность 2кВт/см, полуширина пучков 1,725 см, расстояние между точками отражения пучков от подложки 40 мм (а), 50 мм (б) и 60 мм (в), соответственно.

Для наглядного представления зависимости распределения потока атомарного водорода на подложку от ширины гауссовых пучков электромагнитного излучения были выбраны условия, при которых области фокусировки максимально разнесены между собой, рисунок 3.17. Как и ранее, наблюдается переход от одного неоднородного состояния, провал в центре на рисунке 3.17 (а), к другому – максимум в центре на рисунке 3.17 (в), с промежуточным оптимальным состоянием, рисунок 3.17 (б). Для объяснения данного эффекта область поддержания СВЧ разряда можно условно разбить на три зоны: центральную и две симметричные периферийные. В центральной усилению поля происходит за счет интерференции двух волновых пучков при их пересечении. В периферийных же зонах изначально первостепенную роль играет сильная фокусировка, сложение же с «крыльями» соседнего пучка вторично. Также необходимо отметить, что периферийные области поглощают часть энергии поля, ослабляя его при распространении к центру.

Уширение волновых пучков при фиксированной мощности приводит к эффективному уменьшению электрического поля, что влечет за собой уменьшение концентрации электронов на периферии, ослабляя поглощения СВЧ излучения в этой области. В итоге усиливается электрическое поле в центральной зоне, увеличивая количество электронов и нагрев газа, которые определяют наработку атомарного водорода. Очевидно, что дальнейшее увеличение ширины ограничено пробойным полем, которое в некоторый момент может превысить максимальное суммарное поле от двух пересекающихся в центре пучков, и генерация разряда будет невозможна.



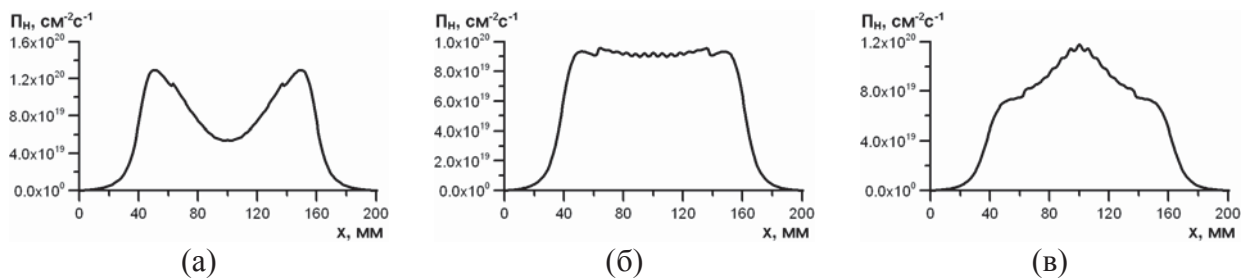


Рисунок 3.17. Распределения потока атомарного водорода на поверхность подложки от координаты вдоль подложки, полученные в численной модели. Условия подержания разряда: газовая смесь - водород с малой добавкой метана при давлении 200 Торр, падающая мощность 3кВт/см, расстояние между точками отражения пучков от подложки 70 мм, полуширина пучков  $L_{x0}$  1,725 см (а), 2,25 см (б) и 2,75 мм (в), соответственно.

Важным результатом последней серии численных расчетов является получение плато в распределении потока атомарного водорода на подложку на протяжении около 100 мм. Полученные результаты указывают направление поиска подобных условий в эксперименте, перспективных с точки зрения применений в CVD технологии. Как и предсказывалось ранее, существует возможность масштабировать размеры СВЧ разряда, хотя такой процесс имеет различные физические ограничения.

#### 3.2.2.4. Пространственные характеристики СВЧ разряда в зависимости от состава газовой смеси

Несмотря на то, что экспериментальная работа проводилась с газовыми смесями с большим содержанием аргона, первые три параграфа были полностью посвящены плазме в водороде с малой добавкой метана. Объяснением такой последовательности служат следующие причины. Во-первых, как уже обсуждалось в конце предыдущего раздела, численные расчеты аргон-водород-метановой плазмы показали, что однородность СВЧ разряда улучшается при последовательном исключении аргона из газовой смеси, рисунок 3.9 [7А]. Во-вторых, исследуемые зависимости от внешних параметров более наглядны в водород-метановой плазме. Поскольку в аргон-водород-метановых смесях влияние условий замыкается постоянно наблюдающейся яркой неоднородностью в центре разряда. В-третьих, так исторически сложилось, что наибольший интерес с точки зрения CVD синтеза алмаза представляет разряд в атмосфере водорода с небольшой добавкой углеродсодержащего газа.

В данном параграфе рассматривается более сложная, трехкомпонентная газовая смесь. В нашем случае высокая частота излучения приводит к увеличению пробойных полей по сравнению с традиционно используемой частотой 2,45 ГГц. Использование квазиоптической системы ограничивает уровень поглощения в плазме. Возникают вопросы, при каких условиях можно понизить пробойные поля и повысить уровень

поглощенной мощности, а желательно достигнуть обеих целей одновременно. Одним из вариантов решения данной задачи является добавка газа с высоким коэффициентом ионизации (низким пробойным полем). Наилучшими кандидатами для этого являются инертные газы. Ко всему прочему, они не участвуют в плазмохимических реакциях, что является их дополнительным достоинством. Далее мы рассмотрим модельное поведение СВЧ разряда в атмосфере водорода с добавкой аргона.

На рисунке 3.18 проиллюстрировано изменение распределения потока атомарного водорода на подложку при добавлении аргона в рабочую газовую смесь. Добавка атомарного газа приводит к увеличению коэффициента ионизации. В силу резкой зависимости коэффициента ионизации от поля это повышает плотность электронов в областях фокусировки и пересечения волновых пучков. В свою очередь это приводит к возникновению крупномасштабной неоднородности в распределении потока атомарного водорода на подложку, рисунок 3.18 (б). При дальнейшем увеличении доли аргона в газовой смеси в численной модели и эксперименте наблюдается ярко выраженная центральная область, в которой значения параметров СВЧ разряда в несколько раз превышают средние, рисунки 3.7, 3.9 (а) и 3.18 (в).

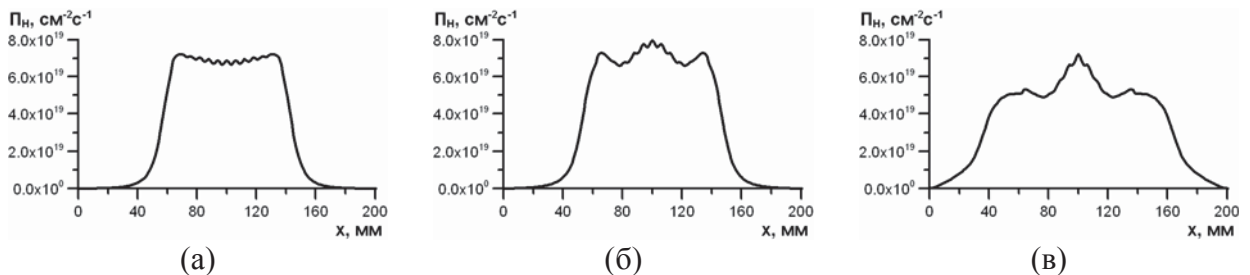


Рисунок 3.18 Распределения потока атомарного водорода на поверхность подложки от координаты вдоль подложки, полученные в численной модели. Условия поддержания разряда: аргон-водородная смесь с малой добавкой метана при давлении 200 Торр, падающая мощность 2 кВт/см, расстояние между точками отражения пучков от подложки 50 мм, полуширина пучков  $L_{x0}$  1,725 см. Содержание аргона в смеси 0% (а), 20% (б) и 50% (в), соответственно.

### 3.2.2.5. Зависимость энергоцены от условий поддержания СВЧ разряда

Анализ большого количества расчетных данных, полученных при изменении макроскопических параметров в исследуемой области ( $d \geq 40 \text{ мм}$ ), показал следующую зависимость для среднего потока атомарного водорода на подложку:

$$\langle \Pi_H \rangle \sim \frac{P}{d}, \quad (3.28)$$

где  $P$  – падающая мощность,  $d$  – расстояние между точками отражения волновых пучков от подложки. Прямая пропорциональность мощности связана с тем, что наработка

атомарного водорода линейно зависит от вкладываемой в разряд энергии. Поток обратно пропорционален характерному размеру, а не площади из-за двумерности рассматриваемой задачи. Из представленного соотношения можно вывести важную энергетическую характеристику разряда:

$$\varepsilon_H = \frac{P_{abs}}{\int_{-\infty}^{\infty} \Pi_H(l) dl}, \quad (3.29)$$

где  $l$  – координата вдоль подложки,  $P_{abs}$  – поглощенная мощность. Если домножить числитель и знаменатель на погонный сантиметр, то станет ясен смысл данной величины – это энергоцена одного атома водорода, прилетевшего на подложку. Очевидно, что энергоцена не может быть меньше половины<sup>c</sup> энергии диссоциации молекулярного водорода ( $\varepsilon_d = 4.48 \text{ эВ}$ ). Учитывая, что часть поглощенной энергии уходит из разряда за счет процессов теплопереноса и не участвует в диссоциации молекулярного водорода, энергоцена может существенно превышать свое минимально возможное значение. Таким образом, если задаваться определенными параметрами системы и иметь возможность варьировать другие параметры, можно найти оптимум (локальный минимум) по энергоцене.

Из результатов численного моделирования следует, что локальный минимум энергоцены достигается в условиях близких к тем, когда мы получаем плато у распределения потока атомарного водорода. Небольшие вариации указанных условий слабо изменяют значение энергоцены. Подтверждение этого хорошо проиллюстрировано на рисунках 3.19–3.21. Другими словами, для предложенного способа поддержания СВЧ разряда в довольно широком диапазоне условий ее можно считать постоянной величиной. Однако если рассматривать другой способ поддержания газового разряда, например, традиционно используемый на моде СВЧ резонатора, то мы можем получить другое ее значение. Таким образом, энергоцену  $\varepsilon_H$  можно использовать для сравнения различных плазмохимических реакторов между собой. Чем она меньше, тем лучше с точки зрения технологии синтеза CVD алмаза.

Введем величину эффективности наработки атомарного водорода в реакторе и определим ее как отношение энергии диссоциации молекулярного водорода к энергоцене ( $\chi_{eff} = \varepsilon_d / 2\varepsilon_H$ ). Из результатов численного моделирования следует, что эффективность наработки атомарного водорода для систем с различной частотой излучения колеблется в диапазоне 20-25%. Теперь мы можем вновь определить поток атомарного водорода на

---

<sup>c</sup> В процессе диссоциации образуется сразу два атома водорода.

подложку. Его величина будет равна отношению удельного энерговклада (отношение поглощенной мощности к площади подложки, покрытой разрядом) к энергоцене ( $\Pi_H = w_s / \varepsilon_H$ ). Поскольку  $\varepsilon_H$  практически не меняется, то поток атомарного водорода просто будет пропорционален удельному энерговкладу.

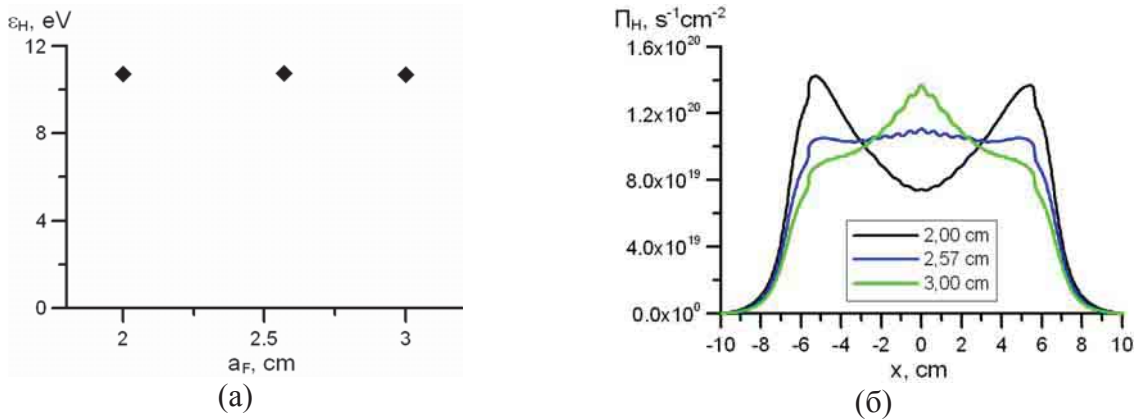


Рисунок 3.19. Зависимость энергоцены от ширины волновых пучков (а). Распределение потока атомарного водорода вдоль подложки в зависимости от ширины волновых пучков (б).

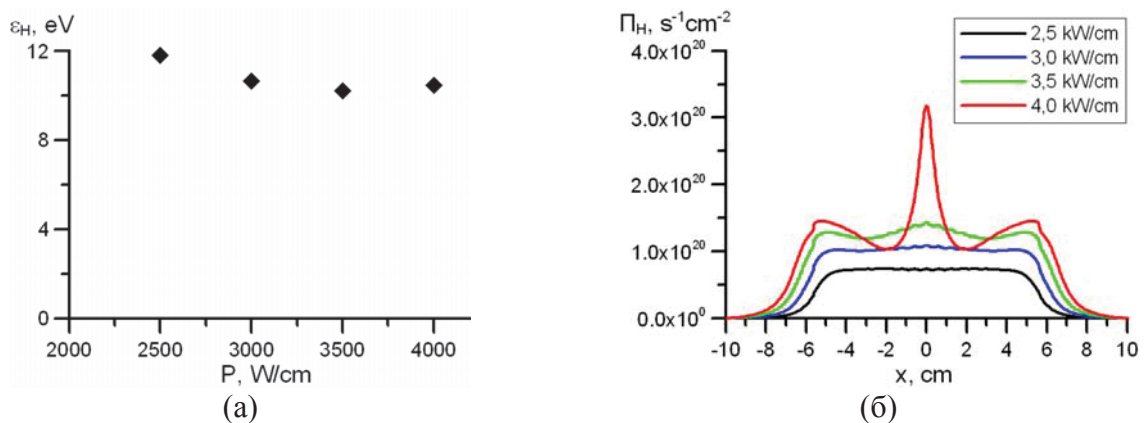


Рисунок 3.20. Зависимость энергоцены от мощности падающего излучения (а). Распределение потока атомарного водорода вдоль подложки в зависимости от мощности падающего излучения (б).

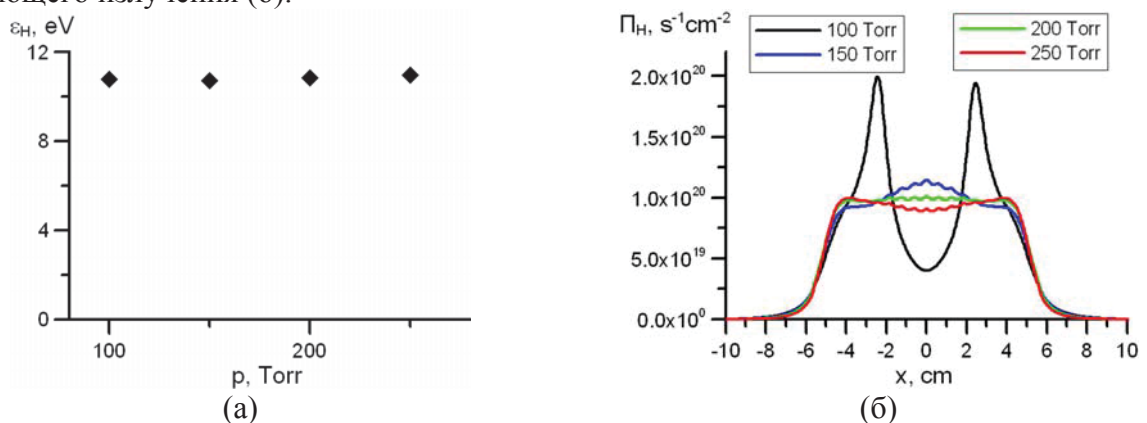


Рисунок 3.21. Зависимость энергоцены от давления газа (а). Распределение потока атомарного водорода вдоль подложки в зависимости от давления газа (б).

### 3.2.3. Правила изменения условий поддержания СВЧ разряда для масштабирования его размера вдоль подложки

В предыдущем параграфе при помощи численного моделирования была найдена область параметров, в которой возможно поддержание плазменных слоев в водород-метановой смеси, обеспечивающих однородный поток атомов водорода на подложку. Предположим, что, используя данные результаты, мы экспериментальным путем нашли выделенный набор условий, в которых СВЧ разряд, поддерживаемый излучением с частотой 30 ГГц, обеспечивает однородный поток атомарного водорода на подложку. Возникает вопрос, можно ли увеличить латеральные размеры СВЧ разряда, не сильно меняя условия его поддержания. Для решения данной задачи воспользуемся результатами, полученными для «холодного» поля в параграфе 3.2.1.

Будем рассматривать поддержание непрерывного СВЧ разряда в двух пересекающихся волновых пучках с фиксированной частотой излучения (30 ГГц). Ранее уже было получено несколько наборов условий, при которых поддерживается разряд с однородным потоком атомарного водорода на подложку. Рассмотрим один из них: полуширина волновых пучков  $L_{x0} = 2,25 \text{ см}$ , расстояние между точками отражения от подложки  $d = 7 \text{ см}$ , падающая мощность  $P = 3 \text{ кВт/см}$ , давление газа  $p = 200 \text{ Торр}$ . Далее будем сдвигать и раздвигать волновые пучки, одновременно пропорционально изменяя их ширину и мощность.

На рисунке 3.22 представлены зависимости характеристик СВЧ разрядов, полученных масштабированием их линейных размеров и мощности, от координаты вдоль подложки. Как видно, при увеличении размеров разряда линейно возрастает область, в которой достигаются максимальные значения физических характеристик, при этом они сами практически не изменяются. Однако такое масштабирование невозможно проводить до бесконечности. При определенном значении параметра  $d$  поток атомарного водорода в подложку становится сильно неоднородным, рисунок 3.23 (а). Значение энергоцены  $\varepsilon_H$  в этом случае начинает резко возрастать, рисунок 3.23 (б). В целом же диапазоне размеров СВЧ разряда энергоцена остается постоянной (близкой к ее минимуму). Таким образом, протяженность области, в которой достигается максимум потока атомарного водорода, может ограничиваться только мощностью используемого источника СВЧ излучения.

Помимо разработанных правил изменения условий для масштабирования размеров разряда вдоль подложки, получен еще один важный результат. Максимальный размер однородного СВЧ разряда в виде тонкого слоя плазмы, прижатого к подложке, который

можно получить в пересекающихся квазиоптических волновых пучках, ограничивается приблизительно десятью длинами волн. Это не значит, что мы не можем получить в данной системе плазму большего размера, но она будет сильно неоднородна, что непригодно для применений. Такое поведение разряда можно объяснить его дроблением на несколько частей. Две остаются в окрестности первой пучности и точек отражения волновых пучков. Центральная же область следует за точкой их пересечения, которая удаляется от подложки с увеличением размера разряда, поскольку поле в пучностях с более высокими номерами становится сравнимым с полем в первой пучности, рисунок 3.11 (а).

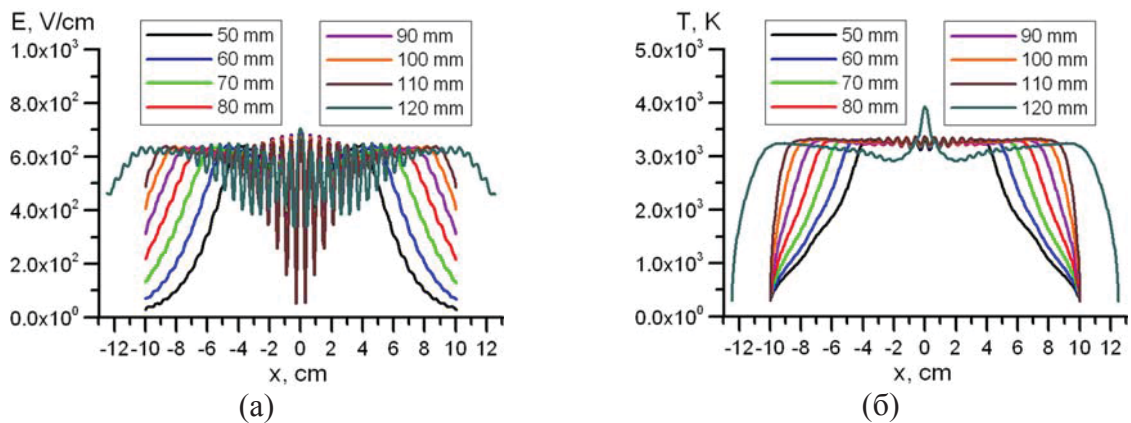


Рисунок 3.22. Распределение величины поля вдоль подложки для различных  $d$  (а). Распределение температуры газа вдоль подложки для различных  $d$  (б).

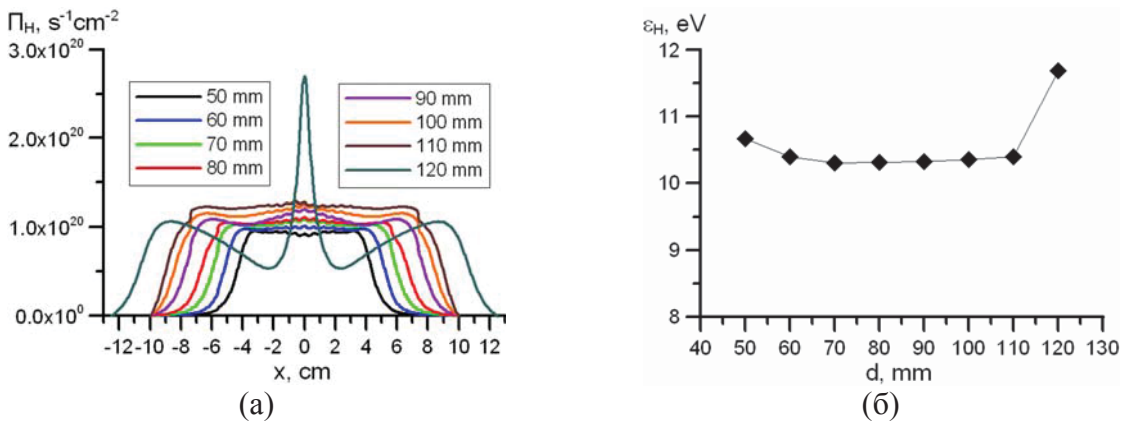


Рисунок 3.23. Распределение потока атомарного водорода вдоль подложки в зависимости от конфигурации пучков (а). Зависимость энергии от расстояния между точками отражения волновых пучков от подложки (б).

### 3.2.4. Влияние давления газа на изменение характеристик СВЧ разряда

Изучение влияния давления на характеристики СВЧ разряда оказывается самым сложным. Действительно, он напрямую или косвенно входит во все уравнения, описывающие физические процессы в системе. При увеличении давления пропорционально уменьшаются коэффициенты диффузии, и поток атомарного водорода

становится чувствительнее к неоднородности источников тепла. При уменьшении давления понижается порог пробоя, что приводит к возникновению новых областей разряда (например, в пересечении волновых пучков) и также влечет за собой неоднородность потока атомарного водорода. В худшем случае устойчивость разряда будет утеряна полностью в силу возможности пробоя газа в одном пучке и распространении его в сторону источника СВЧ излучения [51].

Как уже было продемонстрировано, существует набор параметров внешних условий, при которых поддерживается тонкий плазменный слой в водород-метановой газовой смеси, обеспечивающий однородный поток его атомов на подложку. Очевидно, что при малых отклонениях параметров, полученный результат не может измениться кардинально. То есть существует диапазон давлений, при котором разряд остается устойчивым, а его характеристики однородны. Задача данного параграфа – выяснить границы указанного диапазона и найти оптимум по давлению, если он существует.

Как и в предыдущем параграфе, рассмотрим задачу о поддержании непрерывного СВЧ разряда только для одной частоты излучения (30 ГГц). Отправной точкой будут служить условия поддержания разряда, описанные в предыдущем параграфе. Напомним их: полуширина волновых пучков  $L_{x0} = 2,25 \text{ см}$ , расстояние между точками отражения от подложки  $d = 7 \text{ см}$ , падающая мощность  $P = 3 \text{ кВт/см}$ , давление газа  $p = 200 \text{ Торр}$ . На этот раз мы будем менять давление, подбирая остальные параметры так, чтобы не нарушалась однородность потока атомарного водорода на подложку, обеспечиваемого СВЧ разрядом.

Необходимо отметить, что поток атомарного водорода  $\Pi_H = D_H \nabla H$  в явном виде не зависит от давления при фиксированной геометрии. Действительно, концентрация атомарного водорода в первом приближении пропорциональна давлению, а коэффициент диффузии обратно пропорционален. Вариация давления дополнительно влияет на однородность распределения потока атомарного водорода на подложку, вследствие поправок к поглощаемой мощности и расположению источников атомарного водорода. Однако небольшое увеличение ширины и мощности волновых пучков с ростом давления позволяет сохранить однородность потока атомарного водорода. Как показывают результаты численного моделирования, величина потока, как и предсказывалось, остается практически неизменной, рисунок 3.24 (а). Для сохранения латерального размера СВЧ разряда для разных давлений параметр  $d$  не изменялся.

Как можно видеть, предложенный подход позволил сохранить однородность и величину потока атомарного водорода в широком диапазоне давлений. Возникают два вопроса: можно ли еще расширить диапазон давлений, при которых реализуется данный

подход, и при каком давлении целесообразно практически поддерживать газовый СВЧ разряд. При ответе на первый вопрос необходимо отметить несколько физических явлений, ограничивающих исследуемый диапазон давлений. При повышении давления на величине потока атомарного водорода все больше будет сказываться отрицательное влияние конвекции, не учтенной в двумерной численной модели СВЧ разряда. Как будет показано далее (параграф 3.2.6), при давлениях, начиная с 400 Торр, ролью конвекции в процессах переноса уже нельзя пренебрегать. Также высокое давление уменьшает длину диффузии атомарного водорода, что сказывается на однородности его потока вдоль подложки. Как показывают оценки, данный эффект будет существенен при давлениях более двух атмосфер.

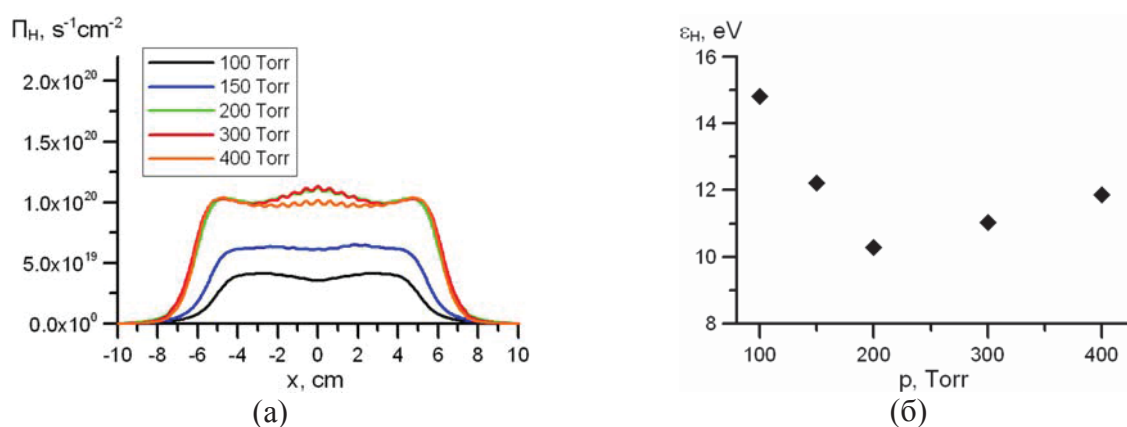


Рисунок 3.24. (а) Зависимость распределения потока атомарного водорода на подложку от давления. (б) Зависимость энергоцены от давления при тех же условиях.

При понижении давления для сохранения однородности потока атомарного водорода необходимо фокусировать и понижать мощность волновых пучков. При этом ширина волнового пучка не может быть меньше длины волны (дифракционный предел), что накладывает ограничение на минимум давления (порядка нескольких десятков Торр). Одновременно с этим в определении полей пробоя и поддержания СВЧ разряда все большую роль играют диффузионные потери. Также необходимо отметить, что при давлениях менее 100 Торр в процессах, протекающих в СВЧ разряда, начинает играть роль колебательная кинетика [140], которая не учитывалась в численной модели.

Рассматривая второй вопрос, логично опираться на зависимость величины энергоцены одного атома водорода, прилетевшего на подложку, от давления. На рисунке 3.24 (б) представлена данная зависимость, полученная численным моделированием. Как видно, при увеличении давления, начиная с 200 Торр, энергоцена плавно нарастает. Это связано с сохранением размера и максимальной величины потока атомарного водорода при небольшом увеличении мощности волновых пучков. При уменьшении давления менее



200 Торр при оптимальных условиях спадает величина потока атомарного водорода, что приводит к росту энергоцены. В итоге можно утверждать, что в рассматриваемом диапазоне давлений существует оптимум, при котором энергоцена минимальна. В нашем случае он находится вблизи 200 Торр.

### 3.2.5. Сравнение СВЧ разрядов, поддерживаемых в волновых пучках излучения с различной частотой

Предположим, что на основе выработанных в предыдущих параграфах правил нам удалось экспериментально или в результате численного моделирования для фиксированной частоты СВЧ излучения найти область условий, позволяющих создать такой газовый разряд, от которого поток атомарного водорода на подложку будет однороден. Возникает вопрос: возможно ли обобщить эти результаты на другие частоты излучения? С одной стороны, для новой выбранной частоты излучения можно было бы повторить все проведенные исследования при помощи численного моделирования и получить искомую область условий поддержания СВЧ разряда. С другой стороны, такой подход требует много времени и дает ответ только для конкретной частоты. Задачей данного параграфа было установить общие правила преобразования оптимальных условий поддержания СВЧ разряда при известной частоте излучения для другой частоты излучения из некоторого диапазона.

Для решения поставленной задачи предположим, что существует некоторая двумерная система координат и набор условий, при которых описание протекающих в СВЧ разряде процессов и его характеристик одинаково вне зависимости от частоты излучения. А искомые правила преобразования позволяют перейти к системе с заданными внешними условиями и частотой излучения. Таким образом, мы свяжем между собой СВЧ разряды и их свойства, например, однородность потока атомарного водорода на подложку. В поиске указанных правил нам поможет закон подобия, указывающий переход между описаниями газового разряда, поддерживаемого при различных частотах электромагнитного излучения [55]. При точном выполнении закона подобия сохраняется приведенное электрическое поле и зависящие от него константы электронной кинетики, которые определяют протекающие в газовом разряде процессы.

Предположим, что нам известны оптимальные условия поддержания газового СВЧ разряда при заданной частоте излучения  $\omega_0$ : заданная геометрия волновых пучков  $(d_0, a_{F0})$ , падающая мощность  $P_0$  и давление газа  $p_0$ . Рассмотрим задачу о поддержании

СВЧ разряда в двух пересекающихся волновых пучках излучения с частотой  $\omega$ . Постараемся изменить указанные условия (давление, падающую мощность, характерные размеры) таким образом, чтобы новое распределение приведенного эффективного поля и холодного поля волновых пучков совпадало с полученным ранее в некоей приведенной системе координат. Для этого введем вспомогательный параметр:

$$\gamma = \frac{\omega}{\omega_0} = \frac{\lambda_0}{\lambda}. \quad (3.30)$$

Поскольку, переходя к новой задаче, мы одновременно меняем длину волны излучения, логично характерные размеры ( $a_F$  и  $d$ ) и приведенную систему координат связать с длиной волны:

$$\tilde{x} = x/\lambda, \quad \tilde{y} = y/\lambda, \quad \tilde{a}_F = a_F/\lambda, \quad \tilde{d} = d/\lambda, \quad \tilde{\lambda} = 1. \quad (3.31)$$

Постараемся сохранить структуру величины  $E_e/N$  в приведенной системе координат. Это можно сделать множеством способов. Выберем наиболее простой для реализации и понимания. Сохраним по отдельности зависимости  $E/N$  и  $\sqrt{1 + \omega^2/v_m^2}$  от координат. Для этого увеличим частоту столкновений для системы с новой частотой:

$$\omega/v_m = \omega_0/v_{m0} \Rightarrow v_m = \gamma v_{m0} \Rightarrow N = \gamma N_0. \quad (3.32)$$

Для простоты рассуждений предположим, что распределение температуры газа в рассматриваемых задачах одинаково в приведенной системе координат ( $T = T_0$ ), тогда концентрация  $N$  пропорциональна давлению. Отметим, что как концентрация  $N$ , так и эффективная частота столкновений электронов  $v_m$  зависят от координаты. Поэтому, когда речь идет о преобразовании этих величин, имеются в виду их характерные значения (например, в области холодного газа, где отсутствует разряд), в то же время предполагается, что их пространственное распределение сохраняется. Аналогичные процедуры проделываются и для других величин, зависящих от координат. Увеличение концентрации частиц газа возможно в условиях новой задачи при увеличении давления в параметр подобия раз ( $p = \gamma p_0$ ). Для сохранения  $E/N$  необходимо аналогичным образом увеличить электрическое поле:

$$E = \gamma E_0. \quad (3.33)$$

Оценим амплитуду электрического поля через мощность падающих на подложку волновых пучков с учетом двумерности рассматриваемой задачи:

$$E^2 = K_E \frac{P}{a_F}, \quad (3.34)$$

где  $K_E$  – коэффициент, связанный с поглощением электромагнитной энергии в среде. Используем закон Бугера и выразим данный коэффициент следующим образом:

$$\ln K_E = \text{const} - 0,5 \int \mu_\omega dl, \quad (3.35)$$

где  $\mu_\omega$  – коэффициент поглощения электромагнитной волны [55]:

$$\mu_\omega = \frac{4\pi e^2 N_e \nu_m}{m_e c \sqrt{\varepsilon_\omega} (\omega^2 + \nu_m^2)}. \quad (3.36)$$

Предполагая, что действительная часть диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_\omega$  порядка 1, а концентрация электронов прямо пропорциональна квадрату частоты (верность данной гипотезы обсуждается далее), имеем:

$$\mu_\omega = \gamma \mu_{\omega_0}, l = l_0 / \gamma, \Rightarrow, K_E / K_{E0} = 1. \quad (3.37)$$

В результате для выполнения соотношения (3.34) необходимо увеличить падающую мощность:

$$P = \gamma P_0. \quad (3.38)$$

Исходя из предложенных рассуждений, для двухмерной задачи можно сформулировать следующие простые правила при переходе от одной частоты к другой для сохранения структуры приведенного эффективного поля в поддерживаемых СВЧ разрядах. При увеличении частоты в  $\gamma$  раз необходимо: 1) уменьшить все характерные размеры системы в  $\gamma$  раз, 2) увеличить давление газа в  $\gamma$  раз, 3) увеличить падающую мощность в  $\gamma$  раз.

Используя построенную для численной модели систему уравнений, запишем уравнения, описывающие стационарное состояние СВЧ разряда, поддерживаемого двумя пересекающимися волновыми пучками в двумерной системе координат. Уравнения Максвелла и уравнение для плотности тока проводимости в плазме:

$$\begin{cases} \text{rot} \vec{H} = 4\pi \vec{j} / c + \partial_t \vec{D} / c, \\ \text{rot} \vec{E} = -\partial_t \vec{B} / c. \end{cases} \quad (3.39)$$

$$\vec{j} = \sigma_\omega \vec{E} \quad (3.40)$$

Предполагаем, что в стационарном состоянии поля изменяются от времени по гармоническому закону с частотой СВЧ излучения. Уравнение баланса электронов:

$$\nabla(D_a \nabla N_e) + k_i N_e N - \alpha_r N_e^2 = 0 \quad (3.41)$$

Уравнение транспорта атомов водорода в диффузионном приближении:

$$2k_{\text{дисс}}(E_e / N) N_e [H_2] + 2k_T(T) N [H_2] - 2k_{\text{рек}} [H]^2 N + \nabla(D_H(T) \nabla [H]) = 0 \quad (3.42)$$

Уравнение теплопроводности:

$$\nabla(\kappa \nabla T) + Q = 0 \quad (3.43)$$

Уравнение состояния идеального газа:

$$p = NkT \quad (3.44)$$

К сожалению, при использовании указанных простых правил преобразования не возможно абсолютно точно сохранить закон подобия на данной системе уравнений.

Покажем, что в силу специфики зависимостей некоторых констант это можно сделать приближенно. Подтверждение данного подхода будет продемонстрировано на основе результатов численного моделирования.

В силу линейности уравнений Максвелла при преобразованиях условий их структура может измениться только за счет характеристик среды, в которой распространяются волновые пучки. Для сохранения вида уравнений при выполнении правил преобразования необходимо, чтобы диэлектрическая проницаемость столкновительной плазмы сохранялась в приведенной системе координат, а ее проводимость изменялась в  $\gamma$  раз<sup>d</sup>:

$$\varepsilon_{\omega} = 1 - \frac{4\pi e^2 N_e}{m_e(\omega^2 + \nu_m^2)}; \quad \sigma_{\omega} = \frac{e^2 N_e \nu_m}{m_e(\omega^2 + \nu_m^2)} \quad (3.45)$$

Очевидно, что это возможно, если величина  $N_e \lambda^2$  сохраняется. Проанализируем уравнение баланса электронов (3.41). Для этого оценим вклад диффузионных потерь и электрон-ионной рекомбинации. Коэффициент амбиполярной диффузии выражается следующим образом:

$$D_a = a_+ T(T + T_e) / p, \quad (3.46)$$

где  $T$  – температура газа (ионов) в кельвинах,  $T_e$  – электронная температура в кельвинах,  $p$  – давление газа в Торах. Размерность получаемого коэффициента амбиполярной диффузии  $\text{см}^2/\text{с}$ . В чистом водороде коэффициент  $a_+$  равен 0,0047. Если предполагать, что характерная длина диффузии порядка расстояния между плазменным слоем и подложкой (для излучения с частотой 30 ГГц это расстояние равно 5 мм), то диффузионные и комбинационные потери сравнимы при концентрации электронов  $2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ . Предполагая, что пиковое значение концентрации электронов близко к критическому (для 30 ГГц,  $N_c = 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ), можно сделать следующий вывод. Распределение электронной концентрации внутри газового разряда определяется равновесием между процессами ионизации и электрон-ионной рекомбинации:

$$N_e = \frac{k_i(E_e / N) N}{\alpha_r(E_e / N)} \quad (3.47)$$

Правила преобразования определялись таким образом, чтобы сохранить без изменений параметр  $E_e / N$ , поэтому отношение коэффициентов ионизации и электрон-ионной рекомбинации и его структура в пространстве должны оставаться неизменными. В то же время концентрация газа  $N$  будет увеличиваться только в  $\gamma$  раз (а не в  $\gamma^2$ , как

<sup>d</sup> Предполагается, что рассматриваемая нами низкотемпературная плазма не обладает магнитными свойствами, поэтому  $\mu = 1$  и  $\vec{B} = \vec{H}$ .

необходимо). Однако за счет резкой функции от поля  $k_i$  этот эффект компенсируется. Действительно приведенная концентрация электронов не может быть существенно меньше (или больше) указанной величины, поскольку существует обратная положительная связь через коэффициент поглощения в уравнениях Максвелла. Если мы уменьшаем электронную концентрацию, уменьшается коэффициент поглощения, следовательно, растет электрическое поле, компенсирующее это падение. Как показывают результаты численного моделирования при использовании правил преобразования на оптимальные условия, полученные для частоты излучения 30 ГГц, структура поля и концентрации электронов приблизительно сохраняются, а их амплитуды изменяются соответствующим образом для диапазона частот излучения от 20 до 60 ГГц, рисунок 3.25. Необходимо отметить, что спадание электронной концентрации ( $N_e < 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ) на периферии разряда определяется диффузией электронов, в этом случае правила преобразования в точности сохраняют структуру уравнения (3.41). Однако в нашем случае область диффузионных потерь сильно прижата к подложке, поэтому ее влияние на концентрацию электронов в силу относительно крупных ячеек счетной сетки не заметно на модельных зависимостях, рисунок 3.25 (б).

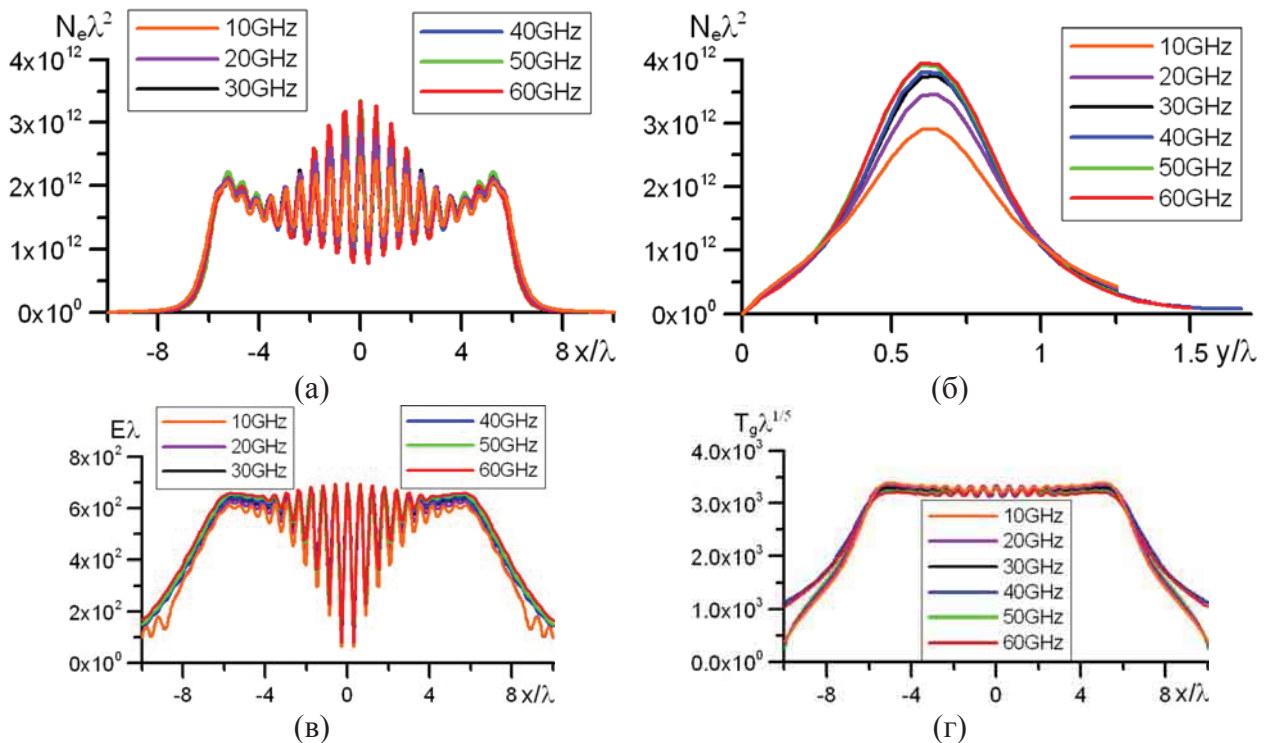


Рисунок 3.25. Пространственные распределения некоторых характеристик СВЧ разряда, поддерживаемого излучением с разными частотами. Пространственное распределение приведенной концентрации электронов вдоль подложки на высоте первого максимума холодного поля (а). Распределение приведенной концентрации электронов от высоты над центром подложки (б). Пространственное распределение приведенного электрического поля вдоль подложки на высоте первого максимума холодного поля (в). Пространственное распределение температуры газа вдоль подложки на высоте первого максимума холодного поля (г).

Для простоты проведенных ранее рассуждений было предположено, что абсолютное значение температуры газа не меняется при использовании правил преобразования условий поддержания СВЧ разрядов излучением с различными частотами. Для того чтобы подтвердить верность сделанного предположения, необходимо разобраться с транспортом энергии в системе, который осуществляется за счет теплопереноса и переноса энергии диссоциации атомами водорода. Для этого рассмотрим уравнения (3.42) и (3.43) совместно.

Начнем с уравнения теплопроводности. Для удобства дальнейших рассуждений добавим и вычтем мощность, отдаваемую полем на диссоциацию электронным ударом, в выражении (3.19) для источника тепла  $Q$ :

$$Q = \delta \sigma_{\omega} E^2 + Q_{рек} - Q_{дис}^T - Q_{дис}^e, \quad (3.48)$$

здесь  $\delta$  – часть электромагнитной энергии, поглощаемой в плазме без учета излучения возбужденными атомами (значение чуть меньше 1). Источник тепла, выделяемого в процессе рекомбинации атомов водорода  $Q_{рек}$ , а также стоки энергии, поглощаемой в процессе термодиссоциации  $Q_{дис}^T$  и диссоциации электронным ударом молекулярного водорода  $Q_{дис}^e$ , имеют вид:

$$\begin{aligned} Q_{рек} &= \varepsilon_d k_{рек} [H]^2 N, \\ Q_{дис}^T &= \varepsilon_d k_T(T) N [H_2], \\ Q_{дис}^e &= \varepsilon_d k_{дис} (E_e / N) N_e [H_2]. \end{aligned} \quad (3.49)$$

Используя уравнение транспорта атомов водорода (3.42), можно переписать уравнение теплопроводности следующим образом:

$$\nabla(\kappa \nabla T) + \delta \sigma E^2 + (\varepsilon_d / 2) \nabla(D_H(T) \nabla[H]) = 0 \quad (3.50)$$

Проинтегрируем полученное уравнение по площади, представленной на рисунке 3.26, используя формулу Гаусса-Остроградского:

$$\int_S \delta \sigma_{\omega} E^2 dS = - \oint_{\Gamma} \{ (\varepsilon_d / 2) D_H(T) \nabla[H] + \kappa \nabla T \} d\Gamma. \quad (3.54)$$

Данное соотношение выражает закон сохранения энергии в системе. Поглощенная в объеме разряда электромагнитная энергия полностью выносится из него по трем каналам: излучение возбужденных атомов и молекул газа, теплоперенос и перенос энергии диссоциации атомами водорода. Далее пренебрежем вкладом излучательного канала, считая  $\delta = 1$ . Из приведенного ранее соотношения (3.28) следует, что средний поток атомарного водорода в подложку пропорционален падающей мощности и обратно пропорционален характерному размеру разряда. Другими словами, при изменении частоты излучения новое значение величины потока в  $\gamma^2$  раз больше старого

( $\Pi'_H = \gamma^2 \Pi_H$ ). В таком случае для сравнения распределений потоков атомарного водорода, полученных для задач с разными частотами излучения, разумно использовать зависимости величины  $\pi_H = \Pi_H \lambda^2$  от приведенной координаты ( $\tilde{x} = x/\lambda$ ) вдоль подложки, рисунок 3.27.

Перепишем уравнение (3.54) для СВЧ разряда, поддерживаемого излучением с другой частотой, используя правила преобразования:

$$\int_{S'} \sigma'_\omega E'^2 dS' = -\oint_{\Gamma'} \{(\varepsilon_d/2)\Pi'_H + \gamma\kappa\nabla'T\} d\Gamma', \quad (3.55)$$

где апостроф обозначает переменные для задачи с другой частотой излучения.

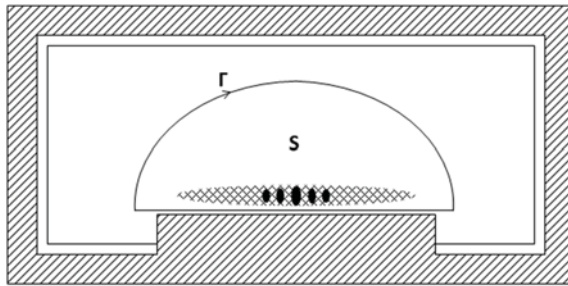


Рисунок 3.26. Схематическое изображение контура интегрирования вокруг СВЧ разряда.

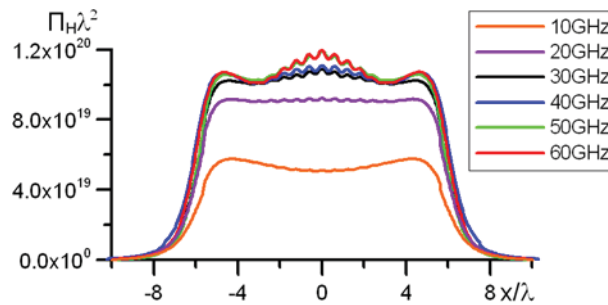


Рисунок 3.27. Пространственное распределение приведенного потока атомарного водорода на подложку от координаты вдоль нее.

Из полученных результатов численного моделирования (рисунок 3.27) видно, что приведенный поток атомарного водорода  $\pi_H$  практически не зависит от длины волны (в диапазоне частот от 20 до 60 ГГц). Для сохранения структуры уравнений (3.54) и (3.55) при изменении частоты излучения, необходимо, чтобы величина  $\gamma\kappa\nabla'T$  не зависела от параметра  $\gamma$ . Типичная зависимость коэффициента теплопроводности от температуры с хорошей точностью аппроксимируется линейной функцией ( $\kappa(T) = a + bT$ ). При высоких температурах, типичных для наших задач ( $\sim 3000\text{K}$ ), постоянной  $a$  можно пренебречь. Таким образом, необходимо выполнения равенства  $T' = \sqrt{\gamma}T$ . Другими словами, с увеличением частоты излучения температура газа растет как корень из параметра

преобразования. Однако это расходится с изначальными предположениями, что температура для всех частот ведет себя одинаково.

В проведенных численных экспериментах наблюдается рост температуры, но более слабый чем  $\sqrt{\gamma T}$ , рисунок 3.25 (г). Более слабое изменение температуры связано с уменьшением коэффициента поглощения при росте температуры. Действительно, при увеличении температуры падает концентрация частиц газа, что приводит к уменьшению эффективной частоты столкновений. В силу того, что в наших условиях эффективная частота столкновений в центре СВЧ разряда меньше круговой частоты поля, ее падение приводит к уменьшению электрической проводимости столкновительной плазмы  $\sigma$ . В итоге интегрально это ведет к уменьшению коэффициента поглощения<sup>с</sup>. Таким образом, с одной стороны, при более высоких частотах СВЧ излучения температура должна быть выше известной  $T$ , с другой, меньше  $\sqrt{\gamma T}$ , так как уже не нужен столь сильный теплоперенос, поскольку тепла поглощается меньше.

Если бы мы рассматривали газовую смесь без преобразования одних компонент в другие, то в уравнении (3.55) можно не учитывать член, отвечающий за перенос химической энергии диссоциации. Предположим, что в данном случае сохраняется приведенная температура  $t = \lambda^{n_T} T$ . Подберем такую степень  $n_T$ , чтобы уравнение сохранения энергии не зависело от длины волны СВЧ излучения. Для коэффициента поглощения можно записать следующие соотношения:  $\sigma_\omega \sim \nu_m \sim N \sim 1/T \sim \gamma^{n_T} / t$ . Аналогичные соотношения для потока тепла:  $\gamma k \nabla' T \sim \gamma \mathcal{N}' T^2 \sim \gamma^{1-2n_T} \nabla' t^2$ . Очевидно, что для исключения параметра  $\gamma$  из уравнения сохранения энергии должно выполняться соотношение  $n_T = 1 - 2n_T$ , т.е.  $n_T = 1/3$ .

Возвращаясь к задаче для смеси атомарного и молекулярного водорода, мы добавляем еще один канал стока энергии. Его величина оказывается постоянной, поэтому уже нельзя получить простое соотношение для приведенной температуры. Но однозначно зависимость от длины волны будет еще слабее полученного. Как следует из результатов численного моделирования приблизительно сохраняется величина  $\lambda^{1/5} T$ , рисунок 3.25 (г).

Для получения данной зависимости проанализируем уравнение транспорта атомарного водорода (3.42). Напомним вид констант скорости диссоциации электронным

---

<sup>с</sup> На самом деле механизмы уменьшения коэффициента поглощения сложнее. Действительно, при уменьшении коэффициента проводимости в среднем должно возрастать поле. Это приводит одновременно к росту поглощенной энергии и интенсивности процессов ионизации, что в свою очередь способствует уменьшению напряженности электрического поля. Итоговый же результат мы можем наблюдать из численного решения самосогласованной задачи.



ударом ( $k_{\text{дисс}}$ ), термодиссоциации ( $k_T$ ), трехтельной рекомбинации ( $k_{\text{рек}}$ ) и коэффициента диффузии ( $D_H$ ) для молекулярного водорода:

$$\begin{cases} k_{\text{дисс}} = 2 \cdot 10^{-12} T_e^{5.156} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}, \\ k_T = 1.5 \cdot 10^{-9} \exp(-48350/T) \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}, \\ k_{\text{рек}} = 2.7 \cdot 10^{-31} T^{-0.6} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}, \\ D_H = 1.3 \frac{760}{p} \left( \frac{T}{273} \right)^{1.625} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}, \end{cases} \quad (3.56)$$

где  $T_e$  – температура электронов (в эВ),  $T$  – температура газа (в К),  $p$  – давление газа (в Торрах). Наиболее резкая зависимость наблюдается у коэффициента термодиссоциации молекулярного водорода. Ее можно аппроксимировать степенной функцией  $T^{15}$  в диапазоне температур от 2500 до 4000 К. Эта резкая зависимость играет роль обратной связи для стабилизации распределения температуры и концентрации атомарного водорода, аналогично тому, как происходит в уравнении баланса электронов за счет коэффициента ионизации.

Оценки вклада каждого члена в уравнении (3.42) для типичных условий поддержания разряда показывают, что диссоциацией электронным ударом можно пренебречь по сравнению с термодиссоциацией. Интенсивная наработка атомарного водорода в объеме СВЧ разряда интегрально компенсируется его объемной рекомбинацией, оставшийся водород уносится диффузионным потоком.

Продолжаем предполагать, что приведенный поток атомарного водорода  $\pi_H$  сохраняется. Это значит, что концентрация атомарного водорода изменяется, как  $\gamma^2$ . Изменение концентрации газа и концентрации молекулярного водорода приблизительно пропорционально  $\gamma$ . Пусть изменение температуры (при изменении частоты излучения) пропорционально параметру  $\gamma$  в степени  $n_T$ . Определим эту степень так, чтобы отношение членов, отвечающих за термодиссоциации и рекомбинации, сохранялось:

$$k_T N H_2 \sim \gamma^{15n_T + 2}, \quad k_{\text{рек}} H^2 N \sim \gamma^5, \quad 15n_T + 2 = 5, \Rightarrow n_T = 1/5. \quad (3.57)$$

Проведенная оценка довольно груба, поскольку была учтена зависимость от температуры только коэффициента термодиссоциации. Однако она позволила получить результат, который полностью согласуется с численной моделью, рисунок 3.25 (г). Так же из предположения о равновесии процессов термодиссоциации и рекомбинации следует, что  $H \sim T^{15/2}$ . Таким образом, даже незначительное изменение температуры приводит к существенным отклонениям концентрации атомарного водорода и его потока от начального значения. В уравнении сохранения энергии (3.54) член, отвечающий за перенос энергии диссоциации, играет роль отрицательной обратной связи. В итоге даже

слабое изменение в теплопереносе порождает существенный отклик в потоке атомарного водорода, который подавляет исходное изменение. Все приведенные рассуждения могли бы реализовываться и при других значениях  $n_T < 1/3$ . Однако именно величина  $\pi_H$  (дающая значение  $n_T = 1/5$ ) не зависит от длины волны излучения в уравнении сохранения энергии. При этом ее резкая зависимость от температуры заставляет подстраиваться под себя плавные по температуре функции переноса тепла и поглощения электромагнитной энергии. Сохранение приведенного потока атомарного водорода значит, что  $D_H \nabla H \sim \gamma^2$ . Учитывая, что  $D_H \sim T^{3/2} \sim \gamma^{0.3}$ , получим  $H \sim \gamma^{1.7}$ . То есть приведенную концентрацию атомарного водорода можно определить как  $n_H = H \lambda^{1.7}$ , что подтверждается численным моделированием, рисунок 3.28.

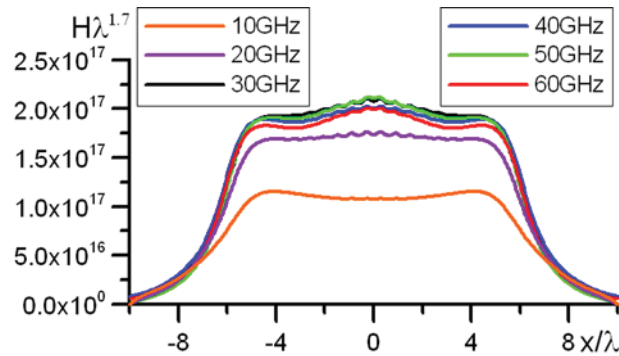


Рисунок 3.28. Пространственное распределение приведенной концентрации атомарного водорода, полученное вдоль подложки на высоте первого максимума «холодного» поля для различных частот СВЧ излучения (численное моделирование).

В заключение определим энергоцену  $\varepsilon_H$  и ее зависимости от других параметров системы при изменении частоты излучения. Для этого еще раз вернемся к уравнению сохранения энергии (3.54), пренебрегая излучательным каналом переноса энергии ( $\delta = 1$ ). Грубые оценки потоков энергии для типичных условий поддержания разряда ( $f = 30 \text{ ГГц}$ ) показывают:

$$\kappa \nabla T \approx \kappa \left( \frac{T_{nl} + T_{подл.}}{2} \right) \frac{T_{nl} - T_{подл.}}{l} \approx \kappa (2000 \text{ K}) \frac{2000 \text{ K}}{0,5 \text{ см}} \approx 3,2 \cdot 10^8 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2 \text{ с}}$$

$$\varepsilon_d \Pi_H / 2 \approx 7,17 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} / 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1} \approx 3,5 \cdot 10^8 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2 \text{ с}},$$

что тепловой поток в сторону подложки одного порядка с потоком энергии, переносимой атомарным водородом. Однако интегрально вынос тепла газом из области разряда в несколько раз превышает перенос энергии атомарным водородом. Покажем, что соотношение между этими потоками является определяющим для энергоцены  $\varepsilon_H$ . Введем вспомогательный параметр:

$$\chi_T = \oint_{\Gamma} \kappa \nabla T d\Gamma / \oint_{\Gamma} (\varepsilon_d / 2) D_H(T) \nabla[H] d\Gamma, \quad (3.58)$$

Поскольку плазменный слой очень близок к подложке, градиент концентрации атомарного водорода в промежутке между ними очень резок. Поэтому его диффузией в другие направления по сравнению с потоком в подложку можно пренебречь (или дополнительно учесть в параметре  $\chi_T$ ). С учетом всех высказанных ранее предположений выражение для энергоцены одного атома водорода, прилетевшего к подложке, будет иметь следующий простой вид:

$$\varepsilon_H = \frac{P_{abs}}{\int_{-\infty}^{\infty} \Pi_H(l) dl} \approx \frac{\oint_S \sigma E^2 dS}{\oint_{\Gamma} D_H(T) \nabla[H] d\Gamma} = \frac{(\chi_T + 1) \varepsilon_d}{2}. \quad (3.59)$$

Таким образом, энергоцена определяется только энергией диссоциации молекулярного водорода и перераспределением теплопереноса между двумя каналами. Одновременно с данным соотношением неявно получено выражение для эффективности наработки атомарного водорода ( $\chi_{eff} = (\chi_T + 1)^{-1}$ ). Учитывая результаты проведенного анализа, можно показать, что введенный параметр имеет следующую зависимость:  $\chi_T = A / f^{0.6}$ . Тогда зависимость энергоцены от частоты излучения имеет вид:

$$\varepsilon_H = \varepsilon_d (1 + A / f^{0.6}) / 2, \quad (3.60)$$

где  $A$  – постоянная, определяющаяся соотношением энергетических потоков для конкретной задачи,  $f$  – частота излучения. На рисунке 3.29 представлена зависимость энергоцены  $\varepsilon_H$  от частоты, рассчитанная в численной модели и по формуле (3.60). Константа  $A$  при построении теоретической зависимости считалась подгоночным параметром. Видно хорошее совпадение результатов теории и численного моделирования. Таким образом, в дальнейшем для определения энергоцены для заданной частоты можно не проводить расчет при соответствующих условиях, а использовать полученную простую формулу.

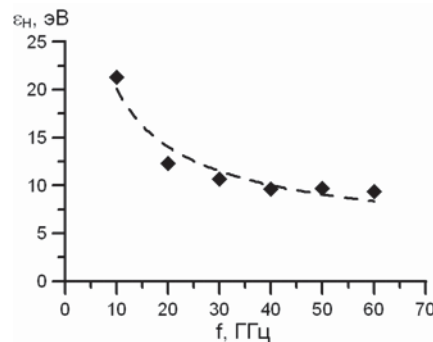


Рисунок 3.29. Энергоцена одного атома водорода у подложки, вычисленная для задач подобия с различной частотой излучения. Пунктирная кривая – теоретическая зависимость (3.60).

### 3.2.6. Границы применимости результатов численного моделирования газового разряда

В последних параграфах при помощи численного моделирования была определена область условий поддержания СВЧ разряда в двух пересекающихся волновых пучках, обеспечивающего однородный поток атомов водорода на подложку. Было показано, что существуют правила преобразования условий, которые позволяют определить параметры поддержания СВЧ разряда, также обеспечивающего однородный поток атомов водорода на подложку, при другой частоте излучения. Несмотря на приближенность используемого подхода можно утверждать, что неоднородный поток атомов водорода из СВЧ разряда, поддерживаемого при известной частоте излучения, будет наблюдаться и для разрядов, поддерживаемых при других частотах излучения и условиях, определенных по правилам преобразования. Таким образом, область оптимальных условий была определена полностью для целого диапазона частот. Приведенные утверждения выполняются лишь в некотором диапазоне условий, определению которого посвящен данный параграф.

В данном параграфе описываются границы применимости результатов численного моделирования СВЧ разряда, связанные со сделанными в модели приближениями. В частности, рассмотрены вопросы: в каком диапазоне можно изменять частоту и мощность СВЧ излучения, давление газа, размеры газового разряда; какие неустойчивости могут проявляться при данных условиях.

При некоторых частотах в системе возникают внутренние противоречия в явных и неявных предположениях, на которых базировалась численная модель. В частности, мы полагали, что кинетические константы не зависят от состава газовой смеси во всем диапазоне частот. Они вычислялись методом Монте-Карло для некоторой усредненной смеси с фиксированной степенью диссоциации водорода. В то же время с увеличением частоты модель предсказывает пропорциональный рост относительной концентрации атомарного водорода. Учитывая, что для частоты 30 ГГц среднее  $N/N$  приблизительно равнялось 0,3, то для частоты 100 ГГц ее значение должно быть порядка единицы. Очевидно, что выше оно быть не может по определению. Однако нарушение сделанных предположений происходит раньше, чем частота СВЧ излучения достигает 100 ГГц, поскольку уже при меньших частотах газовая смесь значительно отличается от используемой для вычислений кинетических констант.

Действительно, как было показано, константы скорости ионизации и диссоциации электронным ударом растут с увеличением доли атомарного водорода в газовой смеси. Это приводит к усилению неоднородности потока атомарного водорода по следующим

причинам. Во-первых, дополнительная наработка электронов приводит к локальному росту поглощения электромагнитной волны и, как следствие, температуры газа, способствующей наработке нового атомарного водорода. Во-вторых, последние процессы идут еще интенсивнее за счет активизации диссоциации молекулярного водорода электронным ударом. Однако данные эффекты не приводят к неустойчивости вдоль движения волновых пучков, а лишь увеличивают неоднородность наработки атомарного водорода между областями, где его мало и много. Таким образом, при повышении частоты СВЧ излучения изначальная однородность потока атомарного водорода утрачивается, если продолжить использовать правила преобразования условий поддержания газового разряда. Оказывается необходима дополнительная подстройка параметров системы, которая может и не привести к желаемому результату. Численные эксперименты показали, что такие эффекты начинают существенно сказываться при частотах, превышающих 60 ГГц.

Численная модель может неправильно описывать разряд с увеличением температуры газа при рассмотрении задач с высокой частотой СВЧ излучения. Прделанные ранее оценки показали, что основная наработка атомарного водорода происходит за счет механизма термодиссоциации. В то же время константа скорости термодиссоциации очень резко зависит от температуры. Поэтому концентрация атомарного водорода оказывается очень чувствительной к вариациям температуры. Помимо этого существует пороговый эффект резкого нарастания степени диссоциации после значения 0,5. Действительно, в равновесном случае удельная теплоемкость диссоциированного водорода имеет нелинейную зависимость с выделенным максимумом при указанном значении степени диссоциации. В условиях средних давлений температура, при которой он достигается, находится в диапазоне 3500-4000 К [116]. После превышения этой температуры теплоемкость газа начинает падать, то есть выделяется дополнительная внутренняя энергия, которая подогревает газ и необратимо продолжает этот процесс, пока практически весь водород не диссоциирует ( $T \sim 5000\text{K}$ ). Учитывая предыдущие рассуждения о зависимости кинетических констант от состава газа, данный эффект только ухудшает однородность распределения потока атомарного водорода на подложку.

Поскольку степень диссоциации нарастает чуть медленнее, чем линейная зависимость от параметра  $\gamma$ , ее среднее значение должно достигнуть порога при частотах порядка 60 ГГц. Интересно отметить, что при этой же частоте температура газа начинает превышать значение 4000К, при котором реализуется максимум теплоемкости диссоциированного водорода в равновесной ситуации. Превышение указанной частоты

должно приводить к лавинообразной диссоциации водорода, смене компонент газовой смеси внутри разряда и его характеристик, что не учитывалось при расчетах и теоретическом анализе.

Проведенные рассуждения показали, что существует верхний предел по частоте, при котором численная модель еще непротиворечиво описывает физическую реальность с некоторой степенью удовлетворительности. Зададимся вопросом о соответствующем ограничении по частоте снизу. При уменьшении частоты определенные нарушения можно наблюдать в предположениях, сделанных при анализе уравнения переноса атомарного водорода. В разделе 3.2.5 мы пренебрегли процессами диссоциации электронным ударом и диффузии при расчете концентрации атомарного водорода. В рамках этих приближений рассмотрим зависимость каждого члена уравнения переноса атомарного водорода от параметра  $\gamma$ :

$$\begin{cases} k_{\text{дисс}} N_e [H_2] \sim \gamma^3, \\ k_T N [H_2] \sim \gamma^5, \\ k_{\text{рек}} [H]^2 N \sim \gamma^5, \\ \nabla(D_H \nabla[H]) \sim \gamma^3. \end{cases} \quad (3.61)$$

Очевидно, что при увеличении частоты верность положений, на которых были основаны рассуждения, лишь усиливается. Напротив, при уменьшении частоты уже нельзя пренебречь влиянием процессов диссоциации электронным ударом и диффузии. Учет всех членов уравнения переноса атомарного водорода не дает сделать простую оценку для его концентрации. Изменения температуры еще слабее зависят от частоты СВЧ излучения. Нарушается постоянство величины  $\pi_H$ , связанной с потоком атомарного водорода, рисунок 3.25 (г). При частоте излучения 20 ГГц интенсивность процессов диссоциации за счет температуры и электронного удара сравнивается. Можно считать, что именно с этой частоты начинаются нарушения адекватности описания разряда, что и наблюдается в численном эксперименте, рисунок 3.25 (г). Необходимо отметить еще одно приближение, ограничивающее частоту излучения и давление газа. Как показал анализ результатов численного моделирования, при частоте излучения 10 ГГц оптимальным при поддержании разряда является давление менее 100 Торр. При таких давлениях уже могут проявляться эффекты неравновесной колебательной кинетики, неучтенные в численной модели.

Одним из важных упрощений, существенно сократившим сложность и время численного счета, является переход к двумерной задаче. Очевидно, что в реальности существуют потоки тепла и атомарного водорода в неучтенном направлении. Это должно приводить к следующим неточностям моделирования: завышенное значение температуры,

рисунок 3.8 (а), завышенное значение потока атомарного водорода. В численной модели нет возможности описать явление стратификации газового разряда вдоль электрического поля, неоднократно наблюдавшееся в экспериментах, рисунок 2.3 (а). В случае стратификации плазмы предположительно в результате развития резонансной неустойчивости электрическое поле может возрасти в два раза, что приводит к увеличению концентрации электронов. Это, в свою очередь, может служить механизмом, повышающим интенсивность процессов диссоциации молекулярного водорода, что приводит к увеличению концентрации атомарного водорода, компенсирующему спад за счет неучтенных потоков в третьем измерении. Действительно, экспериментально наблюдаемый поток атомарного водорода в подложку не только сравним, но и в пиковых значениях превышает его теоретические значения. Однако необходимо учитывать грубость методики измерений (травление графита на подложке), в частности, большой разброс в экспериментальных данных для коэффициента травления.

Другим принципиальным упрощением было описание газодинамики диффузионными уравнениями. Такой подход хорош только до определенного значения давления газа. С некоторого момента конвективные потоки газа будут настолько сильны, что их влиянием нельзя будет пренебречь на фоне обычной диффузии. Оценим критическое значение давления, когда конвекция составляет сильную конкуренцию диффузионному потоку. Это можно сделать, используя число Рэлея:

$$Ra = \frac{g\beta\Delta TL^3}{\nu\chi}, \quad (3.62)$$

где  $g$  – ускорение свободного падения,  $\beta$  – коэффициент теплового расширения (для идеального газа равен  $1/T$ ),  $\Delta T$  – разница температур между горячей и холодной областью,  $L$  – характерный размер области (обычно высота),  $\nu = \eta/\rho$  – кинематическая вязкость,  $\chi = \kappa/c_p\rho$  – температуропроводность. Нетрудно понять, что  $Ra \sim \rho^2 \sim p^2$ .

Для условий поддержания СВЧ разряда в чистом водороде СВЧ излучением с длиной волны – 1 см, давления газа – 200 Торр, разности температур  $\Delta T = 3000$  К, средней температуре – 1500 К, характерном размере  $L = 10$  см получаем значение числа Рэлея около 300.

Вопрос о возникновении сильных конвективных потоков для нашего случая приблизительно сводится к задаче Рэлея [144]. В работе [145] проведены исследования перехода к конвективному режиму в слое вязкой несжимаемой жидкости. При этом предполагалась небольшая разность температур по сравнению с их характерными значениями и, как следствие, постоянство таких физических параметров, как плотность, вязкость, теплопроводность жидкости. Из представленных в ней результатов следует, что

критический переход к конвективным потокам происходит при числе Рэлея порядка 700. Применяя данную оценку к нашей задаче и учитывая зависимость числа Рэлея от давления, получаем критическое значение давления около 300 Торр. Однако это не значит, что при давлении 300 Торр конвективные потоки полностью подавляют диффузию. При критическом значении давления конвекция только начинает развиваться. Необходимо иметь в виду, что в наших условиях такие параметры задачи, как плотность, вязкость, теплопроводность газа, зависят от температуры, а изменение температуры порядка его максимального значения, поэтому рассчитанное число Рэлея может отличаться в несколько раз в зависимости от способа расчета. В то же время наиболее резкая зависимость числа Рэлея связана с давлением ( $\sim p^2$ ) и характерным размером задачи ( $\sim L^3$ ). Таким образом, при анализе поддержания СВЧ разрядов излучением с разной частотой для большей частоты, несмотря на увеличение давления, число Рэлея падает в параметр  $\gamma$ . Уход же вниз по частоте приводит к сдвигу условий в сторону превалирования неучтенной конвекции, то есть к выходу за границы, в которых работает предложенная модель.

### 3.2.7. О применении плазменных слоев, поддерживаемых в двух пересекающихся волновых пучках, для осаждения алмазных пленок

Для разрешения практических задач плазмохимического осаждения алмазных пленок и пластин в качестве способа поддержания СВЧ разряда в реакторе выберем исследуемый в данной работе (то есть в двух пересекающихся над подложкой волновых пучках). В первой главе была указана жесткая связь между скоростью роста алмаза и потоком атомарного водорода на подложки ( $G_d \sim \Pi_H$ ) [22]. Как показывают результаты численного счета, поток атомарного водорода с характерным размером чуть более 100 мм реализуется при следующих условиях. Частота СВЧ излучения – 30 ГГц, расстояние между точками отражения волновых пучков – 70 мм, полуширина пучков в фокальной плоскости – 2,25 см, давление газа – 200 Торр.

Из численного моделирования и теоретического анализа следует, что с уменьшением частоты излучения менее 30 ГГц резко возрастает энергоцена одного атома водорода, прилетевшего на подложку, рисунок 3.29. При увеличении энергоцены, как следует из соотношения (3.59), падает поток атомарного водорода и, следовательно, падает скорость роста алмаза. Для увеличения скорости роста необходимо увеличивать частоту излучения, но при этом приходится жертвовать размерами подложки, на которой можно вырастить алмазную пленку или пластину, рисунок 3.30.



Предположим, что в практических применениях СВЧ разряда в двух пересекающихся волновых пучках требуется вырастить алмазные пленки или пластины заданного размера. Из проведенных рассуждений следует, что необходимо выбирать такое СВЧ излучение, чтобы указанный размер был не более 10 длин волн. Это позволит достичь максимальной скорости роста алмаза, при которой еще обеспечивается удовлетворительная однородность осаждения алмазной пленки на выбранном рамере подложки.

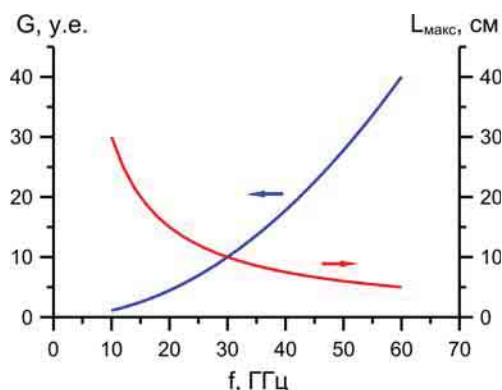


Рисунок 3.30. Зависимость скорости роста алмазной пленки и ее размера от частоты излучения при оптимальных условиях поддержания СВЧ разряда, обеспечивающего однородный поток атомарного водорода на подложку.

Материалы, изложенные в главе 3, опубликованы в работах [7А] и [16А].

## **4. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСАЖДЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК В МИЛЛИМЕТРОВОМ CVD РЕАКТОРЕ**

В данной главе представлены результаты исследования осаждения алмазных пленок в плазме непрерывного СВЧ разряда, поддерживаемого в двух пересекающихся над подложкой волновых пучках. В данной работе основное внимание сконцентрировано на получении нанокристаллических алмазных (НКА) пленок. Такой подход имеет несколько причин. Во-первых, исследования НКА пленок актуальны в связи с перспективами использования этого нового материала в различных областях науки и техники. Действительно, НКА пленки, выращенные методом плазмохимического осаждения из газовой фазы, обладают свойствами близкими к свойствам монокристаллического алмаза. Благодаря этим свойствам они находят применение в качестве теплопроводов, элементов электромеханических систем, в микроэлектронике, оптике, биологии [34]. Каждое из перечисленных применений предъявляет собственные требования к размеру, толщине, качеству и другим характеристикам НКА пленок. Поэтому, во-вторых, возникает необходимость развития технологии осаждения алмазных пленок большой площади, в частности, в реакторе нового типа (миллиметровом CVD реакторе, глава 2). Как было показано ранее, структура разряда и параметры плазмы в таком реакторе заметно отличаются от получаемых в традиционных 2.45 ГГц реакторах. Поэтому процессы синтеза алмазных пленок в миллиметровом CVD реакторе обладают своей спецификой и требуют отдельного изучения. Исследование процессов осаждения нанокристаллического алмаза будет способствовать более глубокому пониманию механизмов изменения их свойств от условий роста.

Умение изменять параметры плазмы для получения нанокристаллических алмазных пленок с заданными свойствами на подложках большой площади является важной задачей. Существенным при этом является идентичность свойств алмазного покрытия, получаемого в аналогичных процессах, как на разных частях подложки, так и на разных подложках. Для воспроизводимого роста нанокристаллических алмазных пленок необходимо выполнить два условия: во-первых, создание высокой плотности и однородности центров роста алмаза на всей поверхности подложки и, во-вторых, создание и поддержание одинаковых условий плазмохимического осаждения над всей поверхностью подложки.

В начале данной главы детально обсуждается принципиальный вопрос о

первоначальной обработке подложек для получения однородных тонких пленок. Далее описываются результаты проведенных исследований зависимости параметров НКА пленок (морфологии поверхности, скорости роста, содержания различных фаз углерода) от условий осаждения на кремний при варьировании СВЧ мощности, состава и давления газовой смеси. В частности, уделено внимание вопросу влияния добавок азота в газовую смесь на проводящие свойства получаемых алмазных пленок. В конце главы рассматриваются проблемы осаждения нанокристаллических пленок на подложки из других материалов.

#### 4.1. Предварительная подготовка подложек

Для того чтобы проверить принципиальную значимость предварительной подготовки подложки, был проведен эксперимент по напылению алмазной пленки на чистую поверхность кремния. Необходимо отметить, что такого рода эксперименты неоднократно проводились в CVD реакторах различного типа при осаждении поликристаллической алмазной пленки из водород-метановой газовой смеси. Как было показано в работах [62, 63], в таком случае плотность центров нуклеации порядка  $10^5$  частиц на один квадратный сантиметр. Другими словами, среднее расстояние между центрами нуклеации порядка 30 микрометров, что не подходит для напыления тонких алмазных пленок. Поскольку сращивание отдельных кристаллов в единую пленку происходит на толщине того же порядка величины.

В данной работе осаждение пленок производилось из аргон-водород-метановой газовой смеси с высоким содержанием метана по отношению к водороду. Давление газовой смеси было равно 200 Торр. Алмазная пленка осаждалась в течение часа на чистую кремниевую подложку. Температура подложки поддерживалась равной  $700^{\circ}\text{C}$ . Подобные условия используются при осаждении ультрананокристаллических алмазных пленок [10]. Несмотря на различия между ультранано- и нанокристаллическими алмазными пленками, в данном случае исследовалась принципиальная возможность осаждения однородной субмикронной алмазной пленки на чистую поверхность кремния.

Как показали результаты эксперимента, на поверхности кремния наблюдались отдельно стоящие круглые частицы диаметром около 2  $\mu\text{m}$ . Такая форма, по-видимому, связана со спецификой роста ультрананокристаллических алмазных пленок [20]. Их плотность в центре подложки равна  $10^5 \text{ см}^{-2}$  и существенно больше на краю, рисунок 4.1 (а). Такое неравномерное распределение частиц на подложке можно объяснить большим количеством дефектов и дислокаций (рисунок 4.1 (в)), возникших в течение механической

резки в окрестности края подложки и стимулирующих начальный рост кристаллов алмаза. При увеличении масштаба микрофотографии на поверхности кремния можно наблюдать небольшие кристаллические частицы с плотностью порядка  $10^7 \text{ см}^{-2}$ , рисунок 4.1 (б). Однако их наличие все равно не дает возможность вырастить однородную алмазную пленку субмикронной толщины. Из результатов описанного эксперимента следует необходимость искусственного создания высокой плотности центров нуклеации на поверхности подложки для осаждения субмикронных алмазных пленок.

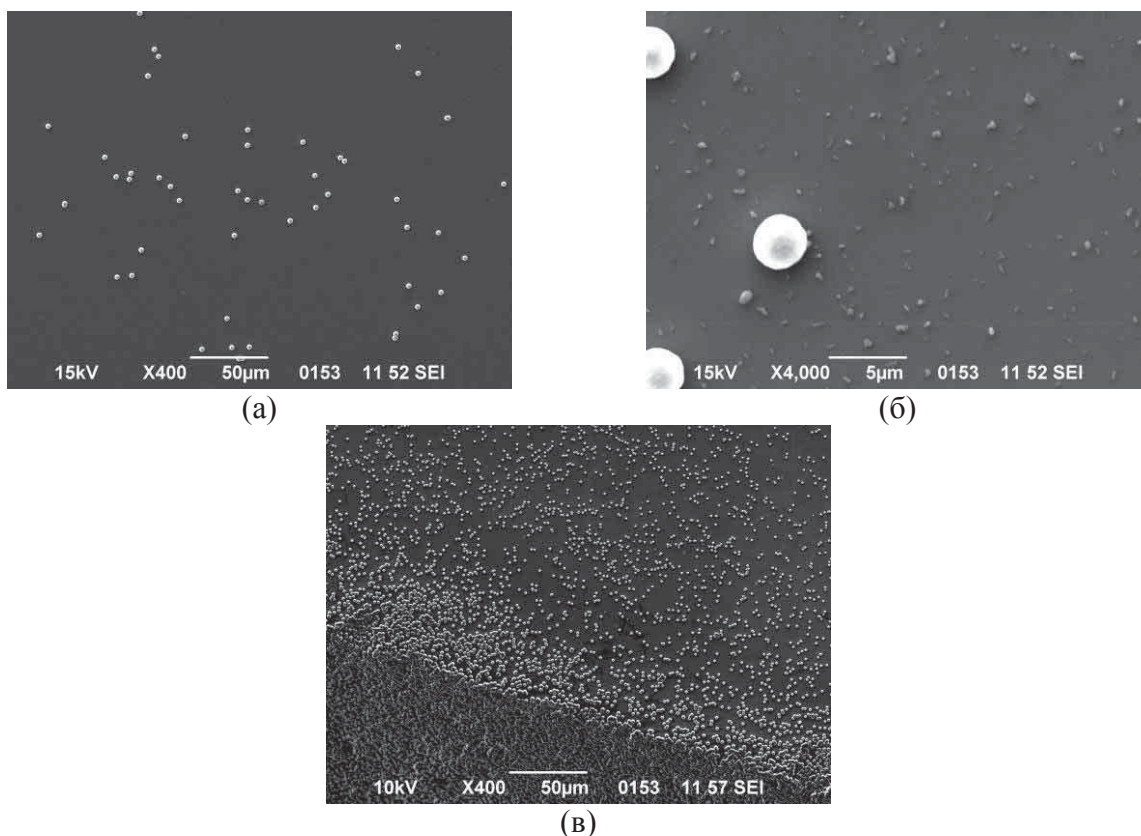


Рисунок 4.1. Микрофотографии, полученные сканирующим электронным микроскопом, центра (а, б) и края (в) кремниевой подложки после осаждения.

Существует множество технологических способов, разрешающих данную проблему, но не все они могут обеспечить необходимую однородность и плотность центров нуклеации на большой площади. Наиболее привлекательными, на наш взгляд, являются способы обработки подложки с использованием суспензии детонационного наноалмазного порошка. В рамках данной работы был разработан и запатентован способ обработки кремниевых подложек для выращивания на них нанокристаллических алмазных пленок большой площади [8А]. В качестве основы для разработанного способа использовался метод центрифугирования. Он заимствован из технологии покрытия плат фоторезистивным лаком. Суть его заключается в нанесении на вращающуюся подложку лака, который распределяется по ней за счет сил инерции, а однородность обеспечивается

высоким коэффициентом поверхностного натяжения. В патенте [146] на способ засева подложки непосредственно использовалась указанная идея. Предварительно на кремниевую подложку наносился слой фоторезистивного лака, поверх которого методом центрифугирования (частота 3000 оборотов в минуту, длительность – 30 секунд) наносилась суспензия алмазного порошка (размеры частиц 100 нм). Экспонирование электромагнитным излучением через маску обработанной поверхности кремниевой подложки позволяло получать шаблон для мест, на которых нанесен алмазный нанопорошок. Недостатком данного способа является низкая плотность центров роста алмаза на поверхности подложек (от  $10^7$  до  $10^9$  см<sup>-2</sup>), а также загрязнение поверхности подложки фоторезистивным лаком, влияющее на качество выращиваемой впоследствии нанокристаллической алмазной пленки. Создание центров роста алмаза без загрязнений на поверхности подложек обеспечивает способ обработки, описанный в патенте [147]. Способ заключается в том, что 3-5 мл суспензии (раствор 1 грамма алмазного порошка с размерами частиц 100 нанометров и 1 или 2 литра изопропанола) наносят на 3-х или 4-х дюймовую кремниевую подложку через секунду после начала вращения. При этом вращение подложки происходит 15 секунд со скоростью 3000 об/мин, что необходимо для испарения изопропанола. Недостатком этих способов обработки подложек для выращивания на них нанокристаллических алмазных пленок большой площади, используемых в качестве прототипа, является относительно низкая получаемая плотность центров роста алмаза на поверхности подложки и неоправданное использование большого количества раствора наноалмазного порошка.

В нашем случае в центр вращающейся подложки наносилось некоторое количество суспензии детонационного наноалмаза. Часть частиц осаждалась на поверхность подложки, оставшаяся часть суспензии испарялась или выносилась за пределы подложки силами инерции. Для оптимизации указанного способа использовались два типа суспензий. Обе суспензии представляли собой раствор порошка детонационного наноалмаза высокой отчистки в дистиллированной воде [69, 148] и отличались только размерами наночастиц и их концентрацией. Массовая доля алмазных частиц в первой суспензии составляла 0,22%, их размеры распределялись от 10 до 100 нм, со средним значением около 50 нм. В суспензии второго типа был взвешен монодисперсный алмазный порошок. Массовая доля частиц составляла 0,4%, их размер был около 4-5 нм. Диагностика однородности распределения алмазных наночастиц (засева) на подложках проводилась при помощи атомно-силового микроскопа (радиус иглы кантилевера 10 нм). К сожалению, данная техника позволила оптимизировать метод центрифугирования только для суспензии первого типа (с более крупными наночастицами). Однако

полученные рабочие параметры для суспензии первого типа позволили приблизительно подобрать режимы для суспензии второго типа. В последнем случае диагностика однородности засева проводилась по однородности осажденной нанокристаллической пленки, рисунок 4.2.



(а)



(б)

Рисунок 4.2. Фотография выращенной алмазной пленки при неоптимальном (неоднородном) засеве подложки (а). Фотография нанокристаллической алмазной пленки, осажденной на кремниевую подложку с однородным засевом, полученным из суспензии второго типа (б).

В работе была проведена серия экспериментов по обработке кремниевых подложек с диаметром более 25 миллиметров. На начальном этапе поверхность подложек очищалась растворителями (смесь этилового спирта и ацетона) в ультразвуковой ванне. После этой процедуры на чистой поверхности кремниевых подложек создавались центры роста кристаллов алмаза (засев) методом центрифугирования с использованием суспензии алмазного нанопорошка. В экспериментах варьировались частота вращения обрабатываемой подложки, способ подачи и количество используемой суспензии, состав ее растворителя, процентное содержание по массе нанокристаллического алмазного порошка в суспензии, а также средние размеры его частиц.

Как показали первые эксперименты, использование дистиллированной воды в качестве растворителя в суспензии алмазного порошка не приводит к удовлетворительным результатам. Суспензия, нанесенная на гладкую кремниевую подложку, собирается в капельки и выносится за ее границы вместо того, чтобы равномерно растекаться по ее поверхности. Данную проблему разрешило добавление в суспензию этилового спирта, сделавшее ее гидрофильной к поверхности кремния. Одновременно с этим ускорился процесс испарения жидкой составляющей суспензии, твердая же ее часть (наночастицы алмаза) оседали на поверхности подложек. Указанные эффекты наблюдались уже при добавке 10% спирта в суспензию и существенно не изменялись при большем его содержании. Поэтому добавка этилового спирта также

использовалась для понижения концентрации алмазного порошка в суспензии до заданного значения.

Количество наносимого на подложку раствора выбиралось, исходя из выполнения двух условий: во-первых, равенства массы наноалмазного порошка и массы равномерного слоя алмазного порошка на подложке толщиной от одного до трех средних размеров алмазных наночастиц, во-вторых, такого количества растворителя, чтобы раствор полностью покрывал подложку. Такой подход позволил добиться необходимого результата (плотного засева подложки).

В первой серии экспериментов использовалась водная суспензия порошка алмазных наночастиц со средним размером 50 нм. Частота вращения подложки изменялась в диапазоне от 200 об/мин до 2400 об/мин. В центр вращающейся подложки последовательно подавались порции суспензии при помощи пипеточного дозатора (для фиксации их объема). Объем используемой водной суспензии наноалмазов равнялся 40  $\mu$ л, что по массе осадка немного больше одного слоя покрытия круглой подложки диаметром один дюйм. Средняя толщина и однородность засева были определены при помощи атомно-силового микроскопа.

Однородный засев был получен при частоте вращения подложки в диапазоне 1100-1300 об/мин. Используемый при этом объем смеси водной суспензии и этилового спирта был равен 160-200  $\mu$ л<sup>f</sup>. При меньших объемах водной суспензии или высоких частотах вращения засев имел открытые участки подложки. Наблюдались существенные отличия в центре и на ее краю (сильная неоднородность). При увеличении используемого объема суспензии или уменьшении частоты происходит засев в несколько слоев, что резко уменьшает адгезию получаемой алмазной пленки к подложке. Засев подложек, полученный при оптимальных и неоптимальных условиях, представлен на рисунке 4.3.

Анализ оптимального засева в центре подложки показывает, что средняя толщина слоя алмазных частиц 25 нм, а его максимальное значение 70 нм. Как видно из микрофотографий частицы расположены вплотную друг к другу, рисунок 4.3 (с). Можно предположить, что из-за высокой скученности частиц игла атомно-силового микроскопа не достигает поверхности подложки, и считать, что средняя толщина несколько больше (порядка 50 нм), а его максимальное значение 100 нм, что соответствует распределению алмазных наночастиц по размерам. Учитывая, что измеренная атомно-силовым микроскопом дисперсия (9 нм) мала, можно считать, что при «засеве» получается монокристаллический слой. Естественно можно сделать предположение, что мы получили

---

<sup>f</sup> В эксперименте всегда бралось в два раза больше водной суспензии и этилового спирта. Однако при нанесении на подложку использовалась только половина полученного раствора.

«засев» частицами в несколько слоев и просто не видим этого при помощи атомно-силового микроскопа. Однако это не так по двум причинам: количество алмазного нанопорошка, используемого в процессе центрифугирования, соответствует промежуточному значению между одним и двумя слоями частиц, латеральные размеры самых маленьких частиц «засева» соответствуют минимальным размерам частиц алмазного порошка (т.е. 20 нанометрам). Характеристики засева на краю подложки чуть хуже, чем в ее центре, рисунок 4.3 (d). Как результат, полученный засев покрывает более 90% поверхности подложки. При этом средняя толщина засева лишь немного больше, чем средний размер частиц. Наблюдаемая неоднородность в толщине засева может быть объяснена использованием суспензии не монодисперсного наноалмазного порошка.

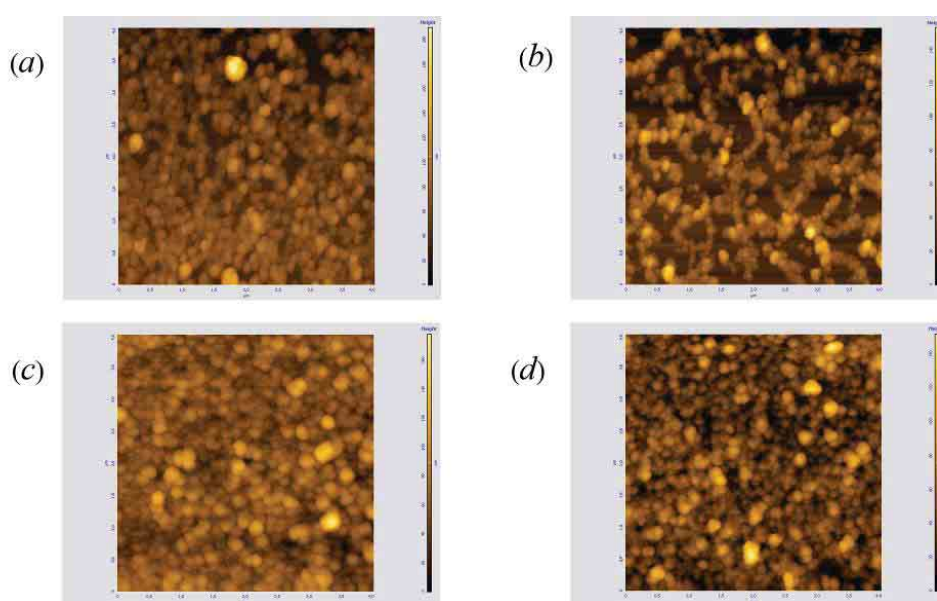


Рисунок 4.3. Микрофотографии поверхности на краю и в центре кремниевой подложки, полученные атомно-силовым микроскопом, при неоптимальном (a, b) и оптимальном (c, d) засеве данной подложки.

Представленный способ обработки подложек с использованием суспензии первого типа обеспечивает плотность засева более  $10^{10}$  см<sup>-2</sup> и ограничивается размерами используемых алмазных частиц. Один из способов повышения плотности засева (например, необходимого для роста пленок толщиной порядка 100 нм) – уменьшение размеров центров роста алмаза. Для проверки этого утверждения была проведена вторая серия экспериментов с использованием суспензии второго типа, в которой алмазные частицы имели практически одинаковый размер (4-5 нм).

Поскольку размер частиц суспензии второго типа на порядок меньше, чем средний размер частиц суспензии первого типа, для однослойного покрытия подложки по массе их требуется также на порядок меньше. Учитывая концентрации алмазных порошков в



суспензиях разных типов, а также указанные рассуждения, вторая серия экспериментов проводилась при следующих условиях. Частота вращения подложки поддерживалась прежней. Использовалось 40  $\mu\text{л}$  водной суспензии алмазного порошка смешанной с этиловым спиртом до объемов 350-450  $\mu\text{л}$ . Это обеспечило необходимые концентрации алмазного порошка, а также удобство работы с суспензией.

В силу специфики метода диагностики (атомно-силовой микроскопии) в данном случае не было возможности продиагностировать характеристики засева. Однако косвенным подтверждением высокого качества засева являлось осаждение однородных НКА пленок на подготовленную поверхность, рисунки 4.2 и 4.12. По оценкам плотность засева, полученного при указанных условиях, достигала  $10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Необходимо отметить, что при такой плотной упаковке частиц значение величины плотности засева теряет свой смысл [20]. Дело в том, что рост алмаза в этих условиях происходит практически в каждой точке поверхности, к чему и стремятся исследователи при создании засева.

Полученный способ был развит для подложек большой площади. При увеличении размера подложки необходимо увеличивать количество используемой суспензии пропорционально ее площади. В экспериментах наблюдалось, что высокая скорость вращения подложки являлась причиной быстрого испарения суспензии с поверхности подложки. При больших площадях подложки это приводит к нарушению целостности покрывающей ее жидкой пленки. Данный эффект негативно сказывается на однородности засева, полученного в подобных условиях. Таким образом, частота вращения подложки должна быть уменьшена с увеличением площади подложки. Разработанный способ обработки подложек обеспечивает аналогичную однородность и высокую плотность алмазных частиц на подложке, как и в случае ультразвуковой обработки, но с меньшими затратами материала (суспензии нанопорошка).

## 4.2. Методы диагностики алмазных пленок

Условия осаждения алмазных пленок определяют качество и свойства полученного материала. Поэтому во время исследования необходимо контролировать характеристики процесса роста, а также диагностировать свойства получаемого материала. Методы диагностики СВЧ разряда были описаны ранее в разделе 2.2. Здесь же обсуждаются известные методы диагностики свойств тонких алмазных пленок. Особое внимание уделяется методам, используемым в настоящей работе.

Целый ряд методов используются для диагностики элементного и фазового состава кристаллического материала. Для точного определения размера зерен и изучения их

кристаллической структуры используется просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения. Это позволяет определить соотношения между фазами углерода. Однако область локализации данных измерений ограничивается размерами порядка 100 нм. В то же время соотношение фаз может сильно меняться вдоль сечения поликристаллической пленки, и измерение средних характеристик при помощи просвечивающего электронного микроскопа становится трудоемкой задачей. В данной работе для определения качества внутренней структуры алмазных пленок использовался наиболее распространенный метод диагностики алмазных материалов – спектроскопия комбинационного рассеяния. По спектру комбинационного рассеяния можно проводить анализ относительного содержания в исследуемых образцах таких компонент, как алмаз, графит, аморфный углерод, а также дефектов и некоторых примесей.

В наших экспериментах использовалось излучение Ar-ионного лазера с длиной волны 514,5 нм. Его рассеяние на тонких алмазных пленках собиралось на входе спектрометра Horiba Jobin Yvon FHR-1000, проходило через дифракционную решетку и детектировалось на матрице ПЗС Symphony. Данное оборудование обладало высокой чувствительностью и всеми необходимыми свойствами для проведения данной диагностики. Рабочий диапазон, в котором детектировалось обратное рассеяние, лежал между  $1100\text{ см}^{-1}$  и  $2200\text{ см}^{-1}$ . В указанной области расположены линии, отвечающие за различные фазы углерода и примеси. Ярko выраженная узкая (шириной порядка единиц обратных сантиметров) линия в окрестности  $1332\text{ см}^{-1}$  соответствует комбинационному рассеянию на алмазе. В поликристаллических алмазных пленках могут наблюдаться широкие линии в окрестностях  $1150\text{ см}^{-1}$  (трансполиацетилен),  $1350\text{ см}^{-1}$  (D-пик, неупорядоченный углерод),  $1450\text{ см}^{-1}$  (возбуждение границ зерен, трансполиацетилен),  $1550\text{ см}^{-1}$  (G-пик, графит), связанные с наличием водорода, фаз углерода и их соединений в приграничной области [10, 25, 27, 43, 73]. Линия в окрестности  $2100\text{ см}^{-1}$  ( $NV^0$ ) связана с активацией алмазной пленки азотом, от концентрации которого резко зависит ее ширина.

Типичным методом для анализа морфологии поверхности полученных алмазных пленок является сканирующая электронная микроскопия. Она позволяет получать увеличенное изображение поверхности кристаллического материала с достаточной степенью детализации. Даже хорошее оптическое оборудование имеет недостаточное разрешение (до нескольких микрон) для проведения подобных исследований. С другой стороны, описанные ранее методы (просвечивающая электронная микроскопия, туннельная микроскопия) с предельно высоким разрешением (до  $1\text{ \AA}$ ) дают возможность изучения структуры кристаллической решетки материала, но не позволяют определить размеры кристаллов и тем более исследовать морфологию поверхности. В то же время

сканирующая электронная микроскопия позволяет проводить исследования в той области масштабов увеличения, которая необходима для выполнения представленной работы. Поэтому она была одним из основных инструментов для изучения морфологии поверхности алмазных пленок и ее характеристик. Для измерений использовался сканирующий электронный микроскоп JEOL 6390 LA.

Также для исследования поверхности используется атомно-силовая микроскопия. По сравнению с электронной сканирующей микроскопией этот метод не такой быстрый, его область изучения не превосходит нескольких  $100 \text{ мкм}^2$ , а разрешение ограничено размерами кончика иглы. Однако он позволяет измерять профиль поверхности и анализировать такую важную характеристику, как ее шероховатость. Атомно-силовая микроскопия не обладает недостатком, связанным с резким падением контраста при электронном сканировании диэлектрических частиц на диэлектрической поверхности, в связи с чем мы использовали его при измерении плотности засева алмазных наночастиц на поверхности кремниевых подложек. Для измерений использовался сканирующий зондовый микроскоп Nanoeducator II.

Толщина пленок определялась из разности масс подложки до и после напыления ( $h = \Delta m / \rho S$ ). Предполагалось, что плотность алмазной пленки соответствует плотности монокристаллического алмаза ( $\rho = 3,52 / \text{см}^3$ ). Массы измерялись при помощи высокоточных весов KERN ABT220-5DM. Минимальное деление весов 0,01 мг, что для подложки диаметром 25 мм соответствовало пленке толщиной 5 нм. Однако многократные измерения показали, что сумма случайной и систематической ошибки измерений составила 0,05 мг. В дальнейшем будем считать эту величину полной ошибкой измерений при взвешивании.

Для определения поверхностного сопротивления легированных нанокристаллических алмазных пленок были использованы стандартные контактные методы. Все измерения проводились при помощи прибора «измеритель L,C,R цифровой E7-12». При измерении сопротивления на поверхность пленки накладывались медные ленточные контакты шириной 2,5 см на расстоянии 1 см друг от друга.

### 4.3. Исследование процессов осаждения нанокристаллических алмазных пленок на диэлектрические подложки

Как обсуждалось в первой главе, свойства тонких алмазных пленок зависят от процентного соотношения компонент в рабочей аргон-водород-метановой смеси, её

давления, температуры подложки, а также от типа используемого реактора [10, 20, 21, 36]. В этом разделе представлены результаты исследования условий осаждения НКА пленок в миллиметровом CVD реакторе, глава 2. Собраны воедино и проанализированы данные о характеристиках СВЧ разряда и осажденных алмазных пленках в широком диапазоне условий. Построены зависимости некоторых свойств алмазных пленок (морфологии поверхности, содержания различных фаз углерода, проводимость) от условий осаждения. Определены режимы осаждения, позволяющие получать нанокристаллические пленки с заданными трибологическими, оптическими и электрическими свойствами.

Осаждение нанокристаллических алмазных пленок осуществлялось на круглые подложки в аргон-метан-водородной газовой смеси. Для исследований использовались подложки разных размеров и формы из кремния, кварца и молибдена. Плоские подложки диаметром 25 мм использовались в качестве тестовых для отработки процессов осаждения. Подложки предварительно подготавливались способом, описанным в предыдущем разделе, и ультразвуковой обработкой в суспензии алмазных наночастиц при помощи ультразвуковой ванны SONOREX SUPER RK 100 H. В проведенных процессах осаждения алмазных пленок изменялись следующие параметры: процентное соотношение газов в смеси, давление газовой смеси в реакторе, мощность СВЧ излучения, поддерживающего газовый разряд, а также температура подложки.

Отношение  $H_2/Ar$  варьировалось в диапазоне от 0,03 до 0,5. Количество метана в газовой смеси во всех экспериментах составляло 1%. Давление менялось в диапазоне 150-400 Торр. В течение экспериментов температура подложки поддерживалась постоянной и находилась в диапазоне от 600°C до 1000°C. В эксперименте использовалась мощность СВЧ излучения в диапазоне 2-12 кВт.

#### 4.3.1. Осаждение нанокристаллических алмазных пленок на кремниевые подложки

Наиболее часто используемый материал для осаждения поликристаллических алмазных пленок – кремний. Это связано с тем, что данный материал образует карбид и обладает постоянной кристаллической решетки при комнатных температурах очень близкой к алмазу. Таким образом, посредством карбида кремния между кремниевой подложкой и алмазной пленкой возникают сильные связи и их не нарушают возможные внутренние напряжения. По этой причине исследования условий роста алмазных пленок были начаты с экспериментов по осаждению на кремниевых подложках.

#### 4.3.1.1. Осаждение тонких алмазных пленок на кремний из газовой смеси без добавок азота

Первая серия экспериментов по осаждению НКА пленок в различных режимах была проведена на однодюймовых кремниевых подложках засеянных из суспензии алмазных частиц первого типа (средний размер 50 нм). Список полученных образцов нанокристаллических алмазных пленок, режимы их осаждения на кремний, а также их толщина приведены в таблице 4.1. Анализ микрофотографий, сделанных при помощи сканирующего электронного микроскопа, показал, что латеральные размеры кристаллов для алмазных пленок находились в следующих диапазонах: 50-100 нм, 60-120 нм, 90-150 нм, 200-300 нм, – соответственно для 1, 2, 3 и 4 образцов. Шероховатость выращенных НКА пленок, измеренная атомно-силовым микроскопом, варьировалась в диапазоне 15-25 нм. Из полученных данных видно, что размер кристаллов растет с ростом содержания водорода в газовой смеси. Как показано далее, это согласуется с выводами, сделанными при анализе спектров комбинационного рассеяния. На рисунке 4.4 представлены оптическая фотография НКА пленки на образце №4, ее микрофотография, полученная сканирующим электронным микроскопом, и спектр комбинационного рассеяния.

Таблица 4.1. Условия осаждения алмазных пленок на кремневые подложки.

Образец	Ar/ H <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub> %	p, Торр	<P>, кВт	Ts, °C	Толщина, нм
1	96/3/1	200	2.3	800	150
2	90/9/1	200	2	750	300
3	80/19/1	200	2.5	800	150
4	49.5/49.5/1	150	6	900	150

По данным спектров комбинационного рассеяния, полученным для выращенных на кремниевых подложках нанокристаллических алмазных пленок, была построена зависимость отношения максимумов интенсивностей линии алмаза ( $1332\text{ см}^{-1}$ ) и G-линии ( $1550\text{ см}^{-1}$ ) от отношения концентрации метана к сумме концентраций метана и водорода, рисунок 4.5. Как видно из представленного графика, выделенным является образец №4, полученный при наибольшем количестве водорода в газовой смеси. Для данного образца ярко выражен алмазный пик в спектре комбинационного рассеяния, наличие же других фаз углерода может быть связано с очень мелким размером кристаллов пленки [25, 43]. Соотношение фаз между алмазом и графитом в других образцах приблизительно одного порядка и значительно хуже, чем у образца №4. Таким образом, как видно из рисунка 4.5, при увеличении соотношения  $[\text{CH}_4]/([\text{H}_2]+[\text{CH}_4])$  от 2% до 5% происходит переход от нанокристаллических алмазных пленок к ультрананокристаллическим алмазным пленкам.

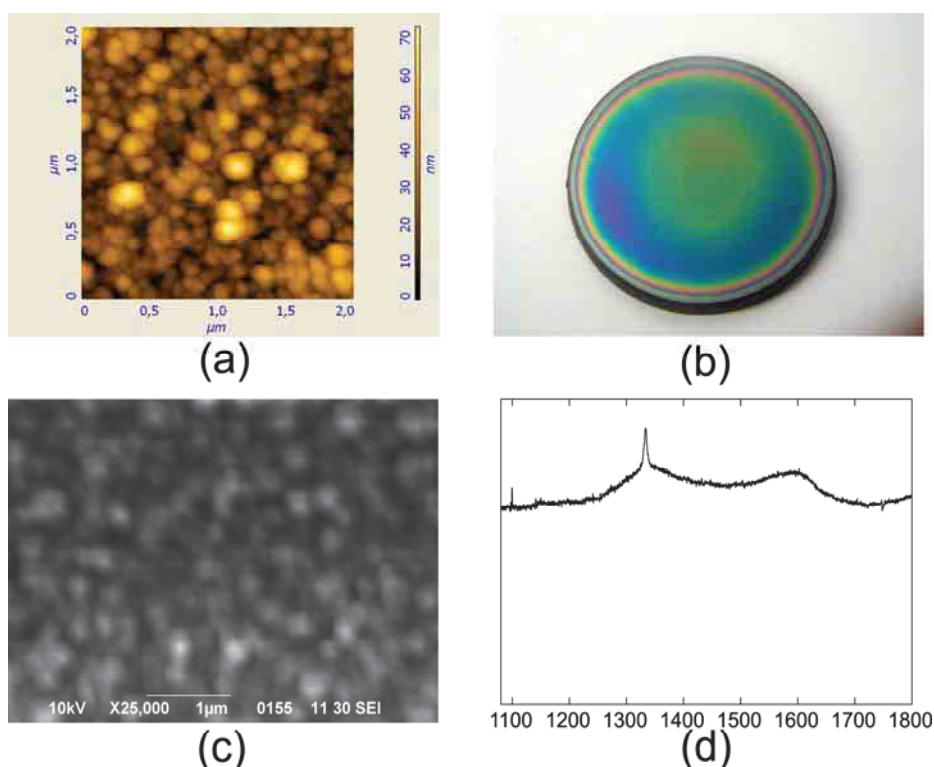


Рисунок 4.4. АСМ фотография поверхности кремниевой подложки после "засева" методом центрифугирования (а). Оптическое фото (b), микрофотография, полученная на СЭМ (с), и спектр комбинационного рассеяния (d), полученные с НКА пленки на подложке диаметром 25 мм.

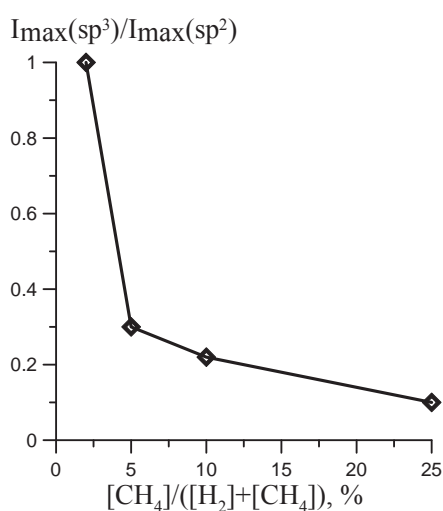


Рисунок 4.5. Зависимость отношения интенсивностей линии алмаза ( $1332 \text{ см}^{-1}$ ) и G-линии ( $1550 \text{ см}^{-1}$ ) в спектре комбинационного рассеяния от отношения концентрации метана к сумме концентраций метана и водорода.

Рост содержания неалмазной фазы при увеличении метана связан с развитием процессов вторичной нуклеации во время синтеза пленок. Они представляют собой процессы образования новых центров роста алмазных кристаллов на поверхности старых. Данные процессы приводят к уменьшению размеров кристаллов, что подтверждается экспериментально. Это ведет к увеличению объема межзерновых границ, в которых чаще всего формируется неалмазная фаза и остается в пленке. Вопрос образования графитовой

фазы очень важен и будет в дальнейшем подробно обсуждаться с точки зрения создания проводящих и эмитирующих электроны пленок.

Вторая серия экспериментов по осаждению НКА пленок была проведена в тех же режимах на кремниевых подложках диаметром 25 мм, засеянных из суспензии моносферного алмазного порошка (размер частиц 5 нм). Параметры метода центрифугирования были подобраны так, чтобы получить плотный моносферный слой наноалмазов на поверхности подложки. Тем не менее, НКА пленки имели такие же характеристики (толщина, размер частиц и шероховатость), как у полученных в первой серии экспериментов. Очевидно, толщина зависела только от условий осаждения. Казалось бы, размер зерна и шероховатость должны коррелировать с плотностью центров роста. Можно предположить, что наш засев 5 нм алмазными частицами не был оптимальным. Существует и другое объяснение, обсуждавшееся ранее. Определение плотности центров нуклеации, как количества частиц на единицу площади, не имеет смысла для засева с плотно упакованными частицами. Однако этот вопрос до сих пор остается открытым [20].

На рисунке 4.6 приведен пример алмазной пленки, выращенной на кремниевой подложке в режиме аналогичном использованному для осаждения образца №2, таблица 4.1. Полученная пленка представляет собой типичную нанокристаллическую алмазную пленку. Она обладает ярко выраженным алмазным пиком ( $1332\text{ см}^{-1}$ ) в спектре ее комбинационного рассеяния и размерами зерна порядка 100 нм. Толщина пленки составляла 230 нм.

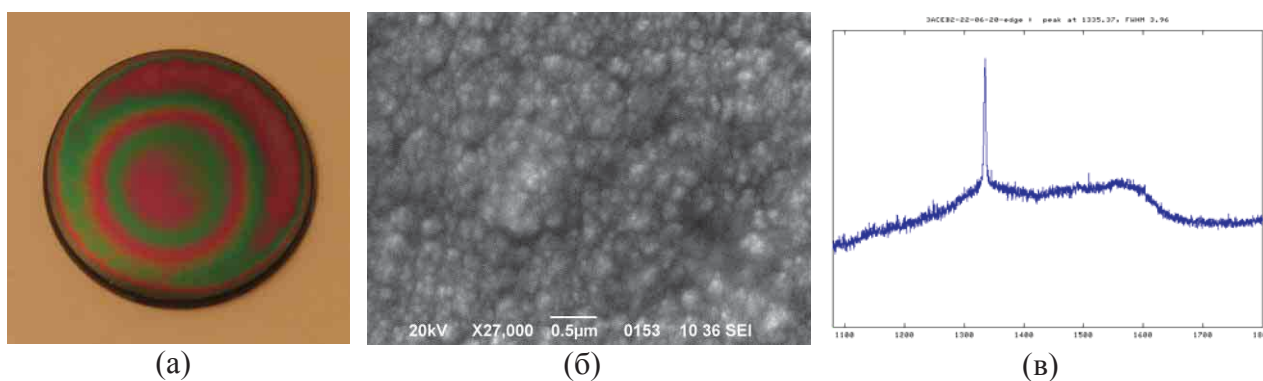


Рисунок 4.6. Общий вид нанокристаллической алмазной пленки, осажденной на кремниевую подложку (а). Микрофотография ее поверхности, полученная методом сканирующей электронной микроскопии (б). Спектр комбинационного рассеяния (в).

Типичными условиями при осаждении ультрананокристаллической алмазной пленки является большое содержание аргона (более 90%, [10]). В наших экспериментах такие условия использовались при осаждении образца №1, таблица 4.1. В аналогичных условиях осаждалась пленка на кремниевую подложку с засевом 4-5 нанометровыми

алмазными частицами. Толщина выращенной пленки составила около 100 нм. Общий вид полученной ультрананокристаллической алмазной пленки, микрофотография ее поверхности, полученная методом сканирующей электронной микроскопии, и спектр комбинационного рассеяния представлены на рисунке 4.7.

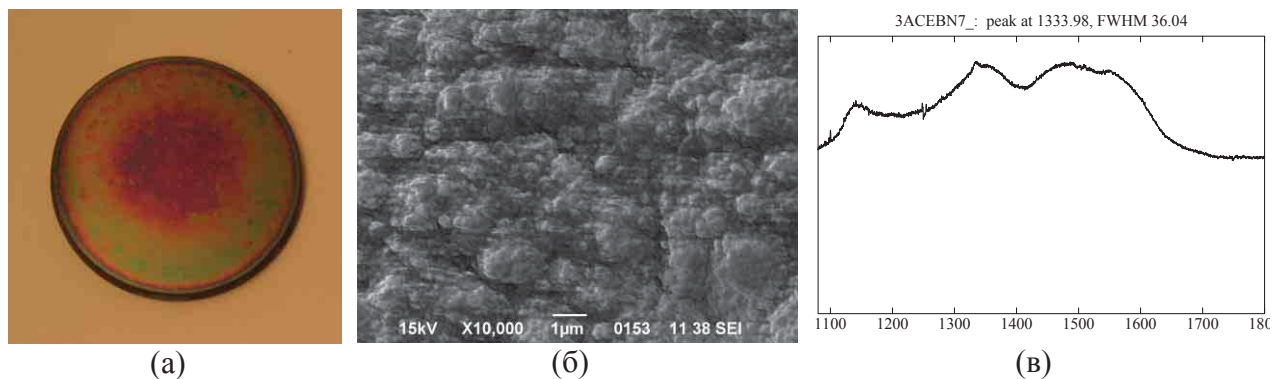


Рисунок 4.7. Общий вид субмикронной алмазной пленки, осажденной на кремний (а). Микрофотография ее поверхности, полученная методом сканирующей электронной микроскопии (б). Спектр комбинационного рассеяния (в).

Как известно, скорость роста и свойства получаемой алмазной пленки зависят от отношения концентраций углеродсодержащей радикальной компоненты (основной такой компонентой принято считать радикал  $\text{CH}_3$ ) и атомарного водорода. В случае использования в качестве рабочей газовой смеси водорода и углеродсодержащего газа (например, метана), повышение содержания последнего приводит к уменьшению размеров кристаллов алмаза, увеличению объема границы, увеличению дефектов и  $\text{sp}^2$  фазы углерода в объеме пленки, то есть к переходу от нанокристаллических алмазных пленок к ультрананокристаллическим [20]. Анализ экспериментальных данных показывает, что в аргон-водород-метановой смеси корреляция между условия роста и свойствами получаемой алмазной пленки определяется более сложными соотношениями. При фиксированном количестве аргона повышение концентрации метана, как и в описанном выше случае, приводит к росту ультрананокристаллических алмазных пленок, со всем присущим им спектром свойств. Однако при фиксированном количестве метана увеличение содержания аргона приводит, во-первых, к абсолютному уменьшению водорода в смеси, во-вторых, к увеличению размера плазмы, т.е. к уменьшению энергозатрат. Оба эти фактора в итоге приводят к уменьшению атомарного водорода в плазме. Таким образом, алмазные пленки с одинаковыми свойствами можно получить в целом диапазоне различных условий. В частности, осаждение нанокристаллических алмазных пленок возможно даже при содержании аргона в газовой смеси более 90%. Однако при большом содержании аргона количество метана (или другого углеродсодержащего газа) должно быть крайне низким. А ультрананокристаллические



алмазные пленки могут быть получены во всем диапазоне соотношений между аргоном и водородом, но как уже обсуждалось в первой главе в чистой метано-водородной смеси количество метана должно быть большим (несколько десятков процентов) [33].

Заключительная серия экспериментов по осаждению алмазных пленок на кремний была проведена на подложках большой площади (диаметр равнялся 75 мм) в аналогичных режимах как для кремниевых подложек диаметром 25 мм [14А]. Параметры засева способом центрифугирования были оптимизированы для таких кремниевых подложек. Полученные НКА пленки и их морфология поверхности представлены на рисунке 4.8.

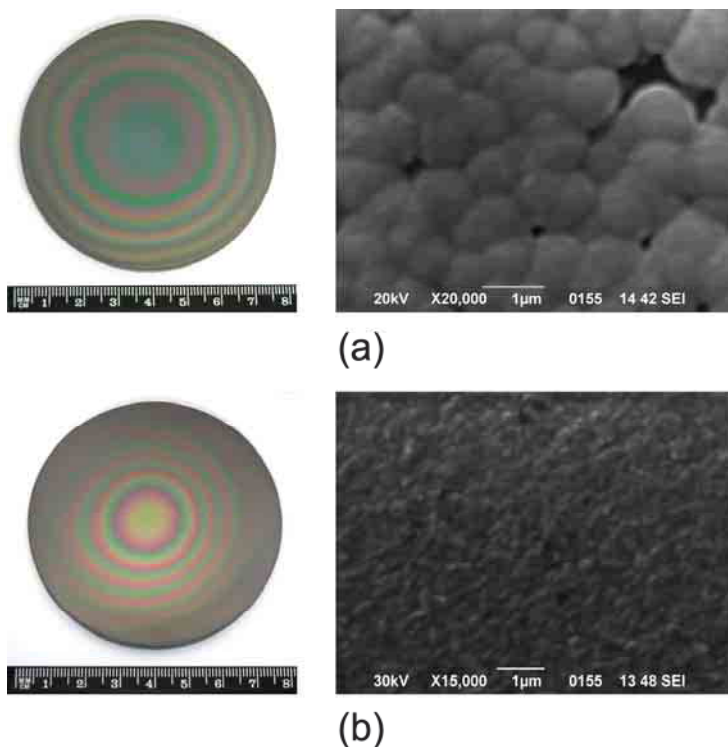


Рисунок 4.8. Оптическая фотография общего вида и микрофотография, полученная сканирующим электронным микроскопом, НКА пленок на подложке диаметром 75 мм: образец №2 (a) and образец №3 (b), соответственно.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов был разработан эффективный метод создания центров роста алмазов на кремниевых подложках с маленькой и большой площадью. Полученная плотность засева алмазных наночастиц на кремниевых подложках позволяет выращивать в плазмохимическом реакторе однородные алмазные пленки субмикронной толщины с низкой шероховатостью на большой площади. Анализ морфологии выращенных пленок и спектров их комбинационного рассеяния показывает, что с уменьшением содержания водорода в  $\text{Ar-H}_2\text{-CH}_4$  газовой смеси (увеличение отношения  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ ) латеральные размеры алмазных зерен уменьшаются. При этом проводимость пленок увеличивается за счет увеличения графитовой фракции в пленке. Низкая шероховатость НКА пленок открывает перспективные возможности применений данного материала в трибологии и микроэлектронике. Использование нового

плазмохимического реактора позволяет получить на плоских подложках большой площади пленки с заданными характеристиками, регулируемые изменением условий процессов роста. Как было отмечено в работе [20], можно управлять свойствами НКА пленок для их применения, но большую часть этого управления включает в себя контроль за размером зерна.

#### 4.3.1.2. Осаждение тонких алмазных пленок на кремний в газовой смеси с добавками азота

Алмаз известен как один из лучших диэлектриков. Однако при его применении часто возникает необходимость сделать его проводящим. Один из распространенных способ для достижения этой цели является добавка бора, азота или фосфора в газовую смесь. В работе [14] проводилось осаждение алмазных пленок в плазмохимическом реакторе на частоте 2,45 ГГц. При этом было показано резкое увеличение проводимости алмаза при увеличении добавки азота в газовую смесь.

В миллиметровом CVD реакторе были проведены аналогичные эксперименты по осаждению легированных азотом нанокристаллических алмазных пленок. Исследования показали, что оптимальными условиями для осаждения нанокристаллической алмазной пленки на кремневую подложку диаметром 75 мм являются следующие: давление 150 Торр, температура подложки в диапазоне 850-900°C, газовая смесь состояла из 93% аргона, 5% водорода и 2 % метана, падающая мощность изменялась в диапазоне от 10 до 12 кВт. Условия с низким содержанием водорода выбирались с целью получения хорошей проводимости алмазных пленок. Для легирования алмазных пленок в газовую смесь добавлялся азот в количестве 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, который замещал аргон. Мощность излучения гиротрона изменялась для каждой рабочей смеси таким образом, чтобы сохранялся размер плазмы. Увеличение мощности СВЧ излучения приводило к незначительному росту температуры подложки в рамках установленного диапазона. Длительность для каждого процесса осаждения равнялась 40 минутам и была подобрана для получения алмазных пленок толщиной менее 3 мкм. Более подробно условия осаждения для каждого экспериментального образца представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2. Условия роста легированных азотом алмазных пленок.

Образец	Ø, мм	Состав, % H <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub> / Ar/N <sub>2</sub>	p, Торр	<P>, кВт	T <sub>пир</sub> , °C
АП-1	75	5/2/88/5	150	10,5	850
АП-2	75	5/2/83/10	150	11	860
АП-3	75	5/2/78/15	150	11,6	880
АП-4	75	5/2/73/20	150	11,6	900
АП-5	75	5/2/68/25	150	11,6	900

Перед экспериментом кремниевые подложки очищались при помощи ультразвука в смеси ацетона и этилового спирта. После чего производился засев подложек из водной суспензии наночастиц алмаза (средний размер 50 нм). Подготовленные таким образом кремниевые подложки помещались в плазмохимический реактор. Микрофотографии поверхности всех экспериментальных образцов, полученные сканирующим электронным микроскопом, представлены на рисунке 4.9. Как можно видеть по микрофотографиям морфология поверхности пленок резко изменяется при переходе от 10 % добавки азота в рабочую смесь к 15%. При этом останавливается уменьшение размеров кристаллов (таблица 4.3), а сами кристаллы меняют форму и переходят от изотропного роста к спицеобразному. Как будет показано далее, такие резкие трансформации происходят не только на поверхности углеродных пленок, но и с их внутренними характеристиками.

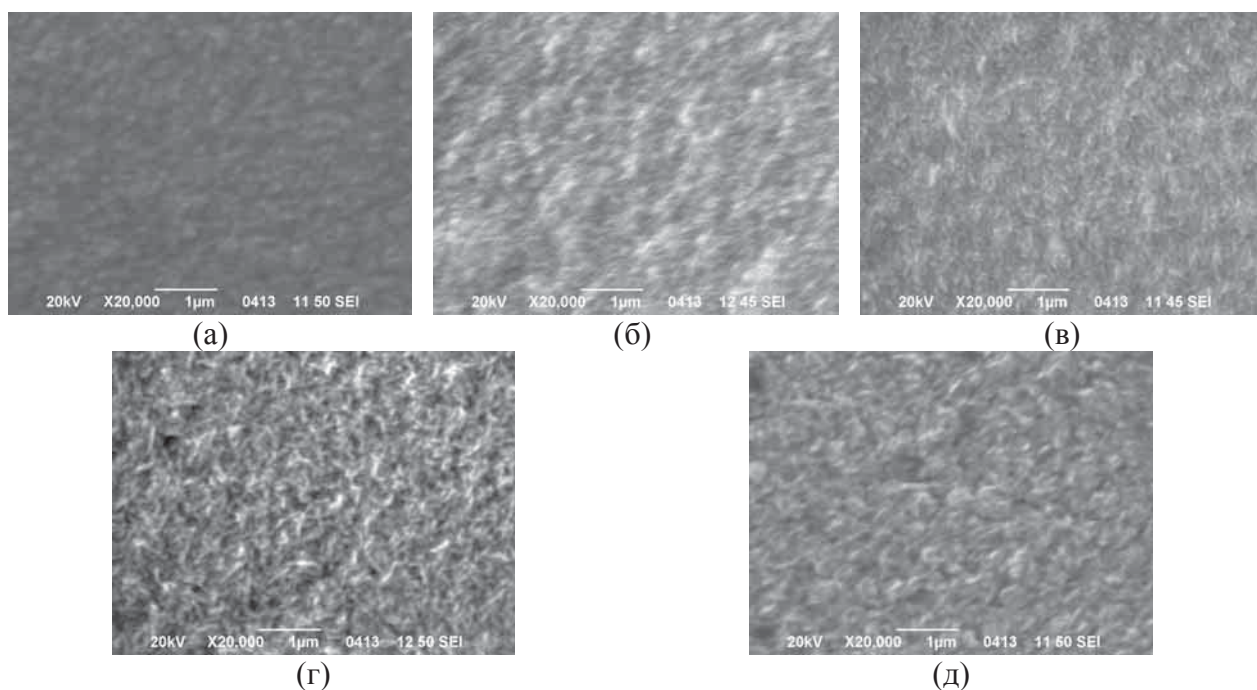


Рисунок 4.9. Микрофотографии поверхности экспериментальных образцов АП-1 (а), АП-2 (б), АП-3 (в), АП-4 (г), АП-5 (д), полученные сканирующим электронным микроскопом.

Для каждого экспериментального образца было проведено измерение сопротивления описанными ранее методами. Полученные значения находились в диапазоне от 1 до 10 кОм (таблица 4.3). Резкое увеличение проводимости также наблюдается, начиная с третьего образца. При дальнейшем добавлении азота в рабочую газовую смесь, используемую в процессе осаждения, полученные образцы демонстрируют плавное снижение сопротивления. Аналогичное скачкообразное поведение проводимости при плавном изменении концентрации азота в газовой смеси, из которой осаждались алмазные пленки, наблюдалось в работе [14]. Таким образом, нами был подтвержден

указанный эффект и показано, что он не зависит от используемого реактора, а, по-видимому, связан с изменением свойств материала, осаждаемого в новых условиях.

Таблица 4.3. Некоторые свойства легированных азотом алмазных пленок.

Образец	G, $\mu\text{м/час}$	h, $\mu\text{м}$	d, нм	R, кОм
АП-1	3,6	2,4	120-200	9,7
АП-2	3,8	2,5	80-150	8,1
АП-3	3,8	2,5	50-150	2,8
АП-4	3,6	2,4	100-300	2,8
АП-5	3,5	2,3	150-350	1,2

Причиной резкого увеличения проводимости может быть существенная перестройка внутренней структуры осажденных пленок. Данное предположение подтверждается качественным изменением свойств легированных азотом алмазных пленок, наблюдаемых в спектрах комбинационного рассеяния, рисунок 4.10. Начиная с третьего экспериментального образца, происходит сильное количественное изменение в соотношениях интенсивностей D- ( $1350\text{ см}^{-1}$ ) и G-полос ( $1550\text{ см}^{-1}$ ) комбинационного рассеяния. Наблюдаемые спектры (рисунок 4.10 в, г и д) не типичны для ультранано- и нанокристаллических алмазных пленок. В то же время они напоминают спектры комбинационного рассеяния с «поликристаллического графита»<sup>§</sup>, полученного в работе [98]. Данный материал в [94] был выращен для создания плоского эмиттера электронов, используемого в вакуумной микроэлектронике, с относительно высоким током эмиссии ( $\sim 1\text{А/см}^2$ ). К сожалению, в нашем распоряжении не было необходимого диагностического оборудования для строгого определения кристаллических свойств полученных нами пленок, поэтому вопрос об их классификации остается открытым.

Одним из очевидных применений полученных нами пленок является создание на их базе эмиттеров электронов. Развитая морфология поверхности (малый размер кристаллитов и высокое аспектное отношение  $\beta$ ) способствует увеличению плотности центров эмиссии и значительному усилению поля на них. Резко увеличенная по сравнению с чистым алмазом ( $R\sim 10\text{ МОм}$ ) проводимость позволяет пропускать через образцы большие токи. У данного материала существуют и другие достоинства с точки зрения эмиссионных применений, которые будут обсуждаться в дальнейшем.

<sup>§</sup> Данное название введено в работе [98]. Однако при этом не проведено тщательное исследование указанного материала. Скорей всего такое название подчеркивает два факта: поликристаллическую структуру наблюдаемого материала и отсутствие алмазной фазы в его основе. Однако последнее утверждение, строго говоря, в работе не доказано.

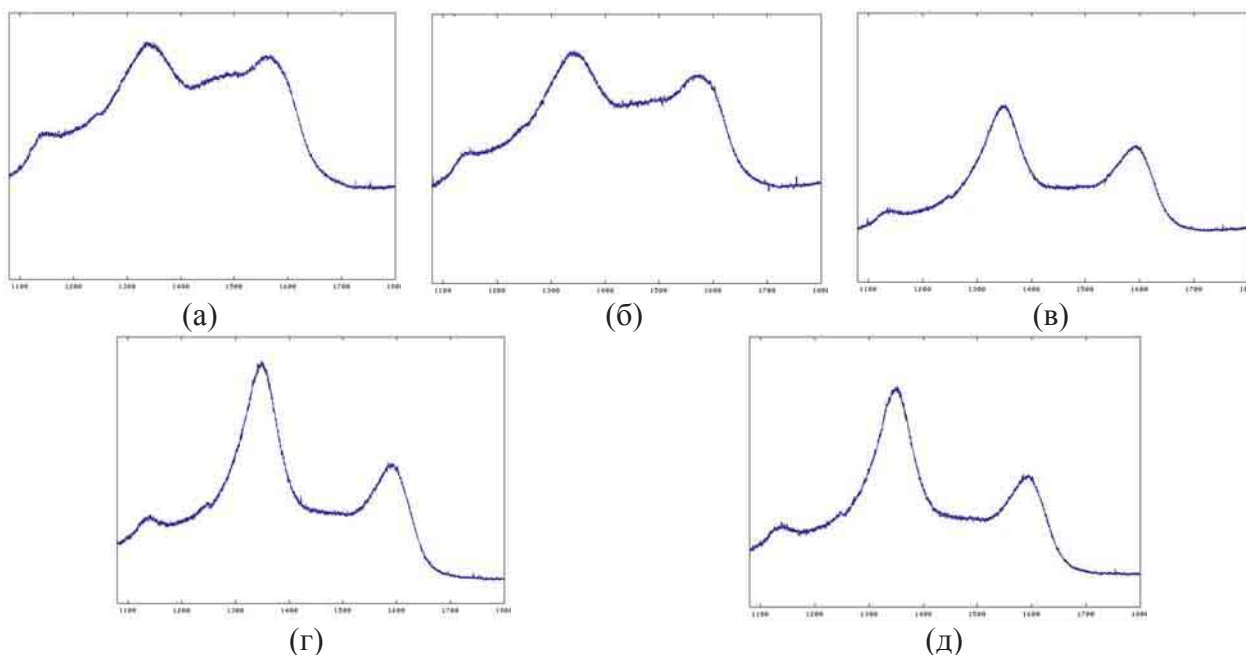


Рисунок 4.10. Спектры комбинационного рассеяния экспериментальных образцов (а) АП-1, (б) АП-2, (в) АП-3, (г) АП-4, (д) АП-5.

#### 4.3.2. Осаждение нанокристаллических алмазных пленок на кварц

Одним из возможных применений нанокристаллических алмазных пленок может быть покрытие элементов оптики защитным слоем. Действительно алмаз является наиболее интересным материалом для таких покрытий. Поскольку он сочетает в себе ряд необходимых для данного применения свойств: твердость, механическая износоустойчивость и прозрачность в широком диапазоне длин волн (от ближнего УФ до дальнего ИК). Однако уже давно существует проблема покрытия элементов оптики алмазной пленкой, связанная с их плохой адгезией. Поэтому нами было проведено исследование условий осаждения нанокристаллических алмазных пленок на поверхность кварца и их оптических свойств.

Как видно из рисунков 4.6 и 4.8 на всех НКА пленках, осажденных на кремний, видны кольца Ньютона, что свидетельствует об их оптической прозрачности. Однако не было возможности провести детальное исследование оптических свойств этих алмазных пленок в связи с непрозрачностью материала подложек. Наиболее удобным для этих целей оказался кварц. Как и ранее, перед осаждением на поверхность подложек наносился слой алмазных частиц размером 5 нанометров.

В первом эксперименте осаждение нанокристаллической алмазной пленки проводилось в течение часа при давлении газовой смеси 200 Торр и температуре подложки 800°C. В итоге была получена оптически не прозрачная пленка толщиной 3,7

мкм, которая отшелушивалась от поверхности кварца вследствие плохой адгезии, рисунок 4.11 (а).

Как известно уменьшение толщины пленки понижает уровень напряжений внутри пленки, связанных с различием между постоянными кристаллической решетки двух рассматриваемых материалов. Поэтому для улучшения адгезионных свойств было решено уменьшить поддерживаемую во время процесса температуру подложки и конечную толщину осаждаемой пленки, а также увеличить процентное содержание водорода в газовой смеси для улучшения качества пленки и ее оптических свойств. В серии экспериментов была получена алмазная пленка, подтвердившая указанные выше предположения. Вследствие неоднородного теплоотвода, осаждение на поверхность кварцевой подложки проходило при различных температурных условиях. В итоге на перегретую часть кварцевой подложки была осаждена оптически не прозрачная нанокристаллическая алмазная пленка, а на «холодную» часть – оптически прозрачная, рисунок 4.11 (б).



(а)



(б)

Рисунок 4.11. Общий вид осажденной на кварц нанокристаллической алмазной пленки с чешуйками (а). Общий вид осажденной на кварц в условиях неоднородного нагрева подложки нанокристаллической алмазной пленки (б).

Как показывают данные диагностики, нанокристаллические алмазные пленки, осажденные на поверхность кварца при температурах 800-850 °С, поглощают до 25% излучения в диапазоне длин волн от 800 до 900 нм. Лучший результат был получен при осаждении нанокристаллической алмазной пленки (толщина порядка 150 нм) на кварцевую подложку при температурах 700-720 °С, коэффициент поглощения составил при этом всего 2%. Данная пленка обладала высокой однородностью и не имела каких-либо признаков шелушения. Характерный вид алмазного покрытия кварцевой подложки и его спектр комбинационного рассеяния представлен на рисунке 4.12. Таким образом, была показана возможность осаждения тонких нанокристаллических пленок на поверхность кварца при низких температурах.

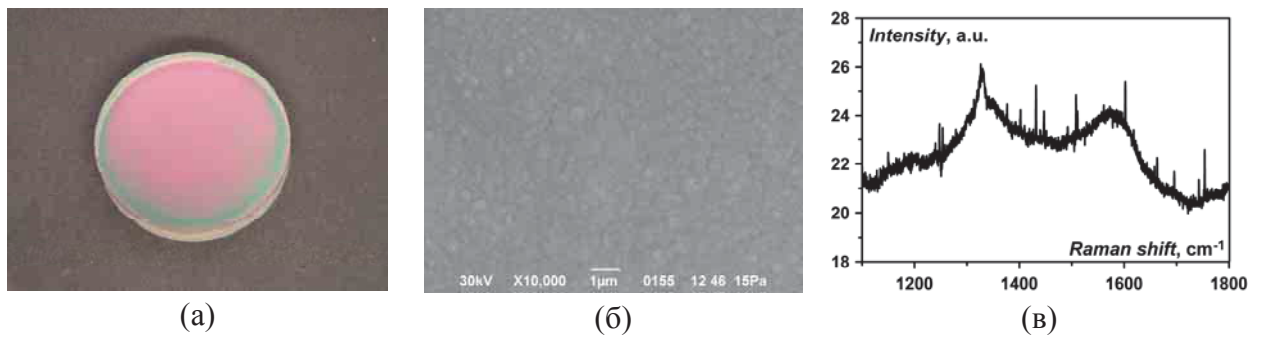


Рисунок 4.12. Оптическое фото кварцевой подложки с однородным нанокристаллическим алмазным покрытием (а), микрофотография ее поверхности, полученная сканирующим электронным микроскопом и снятый с нее спектр комбинационного рассеяния.

Необходимо отметить, что проведенные эксперименты и их результаты повторяют исследования, проделанные Д. Рейнхардом [15]. Новым результатом данной работы является демонстрация возможности осаждения прозрачных тонких алмазных покрытий в экстремальных условиях, поддерживаемых внутри миллиметрового CVD реактора.

#### 4.4. Исследование осаждения тонких алмазных пленок на металлические подложки и изучение их эмиссионных свойств

Исследования осаждения алмазных пленок на металлические поверхности начались вместе с появлением и развитием метода плазмохимического осаждения из газовой фазы. Всеобщий интерес к данному вопросу связан с многообещающими перспективами применений комбинированных материалов. Прежде всего, это покрытие режущих инструментов и деталей механизмов, связанное с тем, что алмаз обладает высокой твердостью и механической износостойкостью.

Существует и другое не менее важное применение тонких алмазных пленок на металлических подложках, используя их эмиссионную способность, построение на их базе элементов вакуумной микроэлектроники [84, 90–98]. Возможность применения катодов на основе алмазных пленок в приборах мощной СВЧ электроники в настоящее время практически не изучена. В то же время существует потребность в катодах с сильной электронной эмиссией для создания и улучшения характеристик генераторов СВЧ излучения. В немногочисленных работах [3, 13, 99–104, 149–151, 2А, 3А], посвященных изучению работы таких катодов в режиме с токами эмиссии более 100А, отмечается перспективность использования алмазных покрытий для увеличения плотности тока и снижения порогов эмиссии. Так, в работах [3, 99] характеристики катодов на основе алмазных пленок и углеродных нанотрубок исследовались с использованием

высоковольтных импульсов с длительностью 100 нс и амплитудой 0,7–1,6 МВ. Плотность тока эмиссии составляла 115 А/см<sup>2</sup> для допированной бором микрокристаллической алмазной пленки и 160 А/см<sup>2</sup> для широкоапертурного катода на основе углеродных нанотрубок. Однако время жизни этих катодов ограничивалось лишь несколькими импульсами. В работе [2А] был продемонстрирован принципиальный эффект усиления тока электронной эмиссии и улучшение его однородности с молибденовых катодов с поликристаллическим алмазным покрытием. В данной главе представлено развитие указанных исследований в области разработки эмиттеров на основе металлических катодов с алмазным покрытием и их применений.

#### 4.4.1. Осаждение нанокристаллических алмазных покрытий на объемные металлические катоды

Металлическая подложка (катод) представляла собой молибденовый цилиндр диаметром 10 мм и высотой 9 мм со сходящим на конус острым передним краем. Таким образом, эмитирующая поверхность катода имела форму кольца диаметром 10 мм и шириной 50 мкм. Алмазные пленки осаждались на поверхность молибденовых катодов в миллиметровом CVD реакторе, глава 2 [17, 2А]. Следует отметить, что в отличие от CVD реакторов на основе резонаторов использование волновых пучков позволяет осуществлять нанесение пленок на подложки различной формы. Для этого использовались газовые смеси Ar–H<sub>2</sub>–CH<sub>4</sub> и Ar–H<sub>2</sub>–CH<sub>4</sub>–N<sub>2</sub> с различным процентным составом. Температура катода в различных режимах выращивания пленок изменялась в диапазоне от 700°C до 1000°C, давление газовой смеси составляло 200 Торр. Для образования центров кристаллизации поверхность катода подвергалась механической обработке алмазным порошком с размером частиц 1-2 мкм. Следует отметить, что молибден является весьма удобным материалом для осаждения алмазных пленок так как, в отличие от многих переходных металлов, не обладает высокой растворимостью углерода. При этом осаждению алмазной пленки предшествует образование карбида, который способствует росту CVD-алмаза и увеличивает адгезию путем частичного снятия напряжений на границе раздела.

В зависимости от содержания метана и азота в газовой смеси на поверхности молибденовых катодов осаждались микро- или нанокристаллические алмазные пленки с различной морфологией кристаллитов и различным соотношением графитовой  $sp^2$  и алмазной  $sp^3$  фаз. Толщина получаемых пленок составляла от 5 до 15 микрон. Верхняя граница толщины связана с физическими ограничениями. Экспериментально



наблюдалось, что во всем диапазоне условий осаждения получаемые пленки с толщиной большей 15  $\mu\text{m}$  отслаивались от подложек. Данный эффект можно объяснить наличием большого количества дефектов и границ кристаллов, приводящих к накапливающимся напряжениям внутри алмазной пленки с ее ростом. Большая разница между постоянными кристаллической решетки для молибдена и алмаза в итоге приводят к механическому отслоению пленки от подложки. Режимы, при которых проводилось осаждение алмазных пленок, приведены в Таблице 4.4. На рисунке 4.13 представлены типичные микрофотографии поверхности алмазных пленок, выращенных в различных условиях на эмиттирующей кромке молибденового катода.

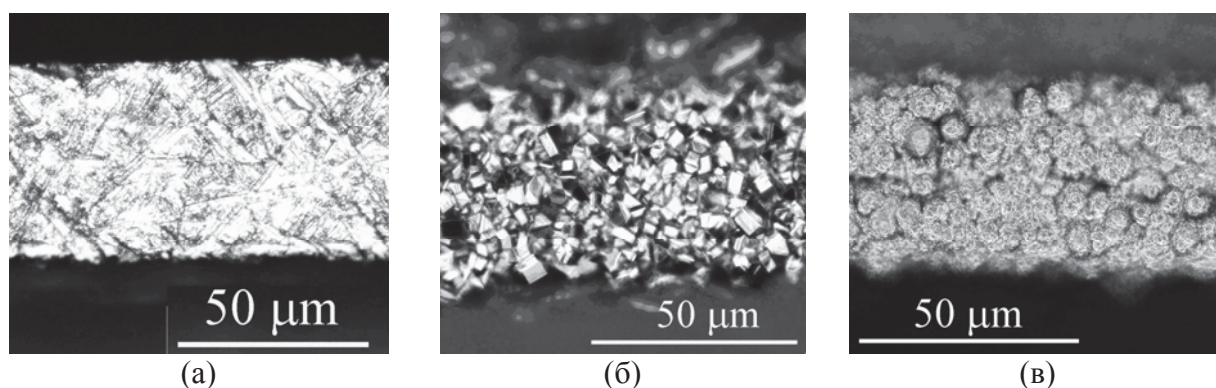


Рисунок 4.13. Структура поверхности острой кромки молибденового катода без напыления (а) и после напыления алмазной пленки с низким (б) и высоким (в) содержанием метана в газовой смеси.

Таблица 4.4. Режимы осаждения алмазных пленок на молибден

№ катода	Газовая смесь Ar/H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> , sccm	давление p, Torr	мощность <P>, кВт	температура T <sub>s</sub> , °C	Время, минут
1	Чистый молибденовый катод				
2	106/50/2/0	200	4,5	900	30
3	106/50/10/0	200	4.5	900	10
4	106/50/5/3	200	4.5	850	30

Как видно, алмазная пленка, выращенная из газовой фазы с небольшим содержанием метана (катод №2, рисунок 4.13 (б)), является поликристаллической с размером кристаллитов 2-5  $\mu\text{m}$ . При этом в спектре комбинационного рассеяния пленки наблюдался ярко выраженный пик в области  $1332\text{ cm}^{-1}$ , характерный для алмазной  $sp^3$  фазы углерода и слабая полоса в окрестности  $1550\text{ cm}^{-1}$  связанная с наличием графитовой  $sp^2$  фазы. Графит обычно располагается в небольшой по объему области границ между кристаллами. Пленки, выращенные в газовой смеси с высоким содержанием метана (катод №3) имеют структуру типа “цветной капусты” (рисунок 4.13 (в)) и существенно меньший размер кристаллитов. Отметим, что размеры кристаллов становятся меньше 1  $\mu\text{m}$ , т.е.

меньше размеров частиц, из которых происходит первоначальный рост. С уменьшением размера кристаллов увеличивается объем их границ, что выражается в увеличении интенсивности полос в окрестности 1150, 1350, 1550  $\text{см}^{-1}$  в спектре комбинационного рассеяния [25, 43].

Добавление в газовую смесь даже небольшого количества азота приводит к резкому уменьшению размеров кристаллов вплоть до сотни нанометров. Морфология пленки в этом случае оказывается схожей с изображенной на рисунке 4.13 (в). Полученные результаты можно объяснить созданием дефектов при встраивании атомов азота в кристаллическую решетку алмаза во время процесса плазмохимического осаждения. С одной стороны на данных дефектах растут новые кристаллы алмаза (ренуклеация), что приводит к уменьшению их размеров. С другой стороны в их окрестности может формироваться устойчивая фаза графита и неупорядоченного углерода. Спектр комбинационного рассеяния такой пленки имеет два широких пика в окрестности 1350  $\text{см}^{-1}$  и 1550  $\text{см}^{-1}$ , свидетельствующих о том, что пленка содержит кристаллы алмаза субмикронных размеров и  $\text{sp}^2$ -гибридизированный углерод. Такая морфология и структура пленок существенным образом влияет на их эмиссионные свойства [3А].

Измерение эмиссионных характеристик с полученных катодов проводилось на специально созданной для этого установке [2А]. Установка представляла собой высоковакуумную камеру, с расположенными в ней подвижным, сменяемым катодом, анодной сеткой и коллектором с безындукционным низкоомным шунтом, рисунок 4.14. В качестве источника питания использовался разработанный в ИПФ РАН малогабаритный генератор высоковольтных импульсов с амплитудой 100 кВ и длительностью 50 нс. Электронный пучок собирался на коллекторе, стоящем за анодом, представляющим собой металлическую сетку. Расстояние между катодом и анодом регулировалось. В различных экспериментах оно устанавливалось равным 3 и 8 мм. Импульсы следовали с частотой 1 Гц, при этом измерялся ток, усредненный по нескольким десяткам импульсов. Для сравнения эмиссионных характеристик использовались чистые молибденовые катоды и катоды, покрытые алмазной пленкой.

На рисунке 4.15 представлены интегральные фотографии эмиссионного пучка электронов с катодов (с алмазным покрытием и без), а также зависимость эмиссионного тока от времени. Фотографии сделаны через медную сетку, играющую роль анода, зазор между электродами был равен 8 мм. На рисунке 4.15 (а) хорошо видны эмиссионные плазменные центры, возникающие на острой кромке катода, вследствие развития взрывной эмиссии. Эмиссия с кромки катода, покрытого алмазной пленкой (рисунок 4.15

(б) носит существенно более однородный характер. Отсутствие ярких плазменных очагов, может свидетельствовать об автоэлектронной эмиссии с такого типа катода. Исходя из результатов измерений тока эмиссии, алмазное покрытие демонстрирует его усиление практически в два раза. Пиковая плотность тока молибденовых катодов с алмазным напылением порядка  $200 \text{ A/cm}^2$  [2A].

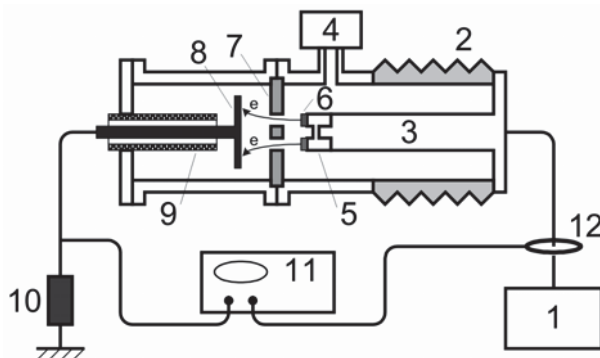


Рисунок 4.14. Схема экспериментальной установки по измерению электронной эмиссии: 1 – высоковольтный генератор импульсов, 2, 9 – изоляторы, 3 – держатель катода, 4 – откачка, 5 – перемещаемая головка катода (подложка), 6 – алмазное покрытие, 7 – анод, 8 – коллектор, 10 – сопротивление с низкой индуктивностью, 11 – осциллограф, 12 – катушка Роговского.

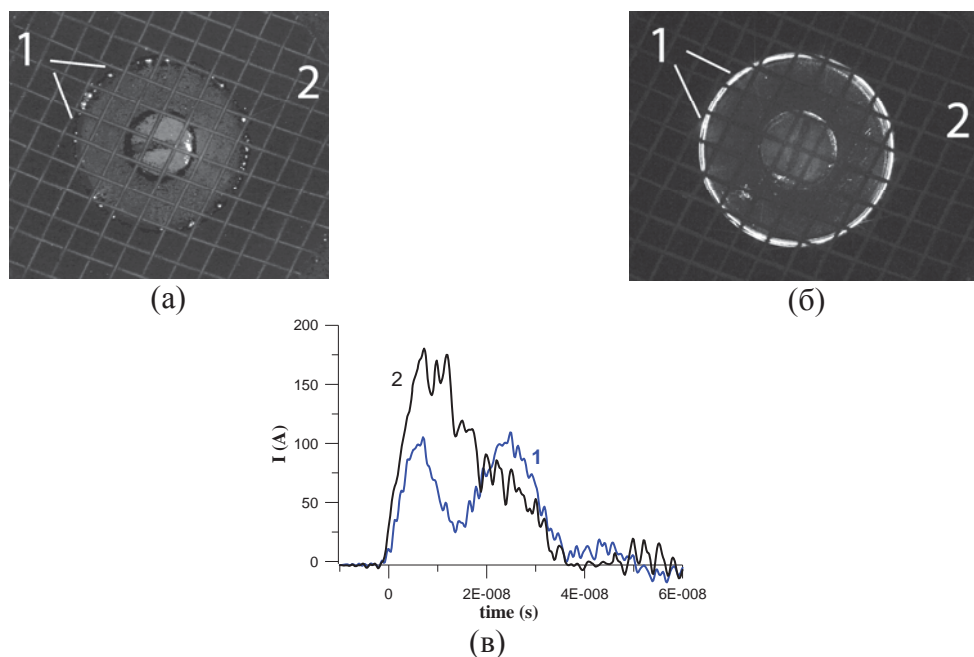


Рисунок 4.15 Интегральная фотография эмиттирующей кромки молибденового катода (а) без напыления и (б) с алмазной пленкой в момент подачи высоковольтного импульса с амплитудой 100 кВ, длительностью 50 нс, частота следования 1 Гц. 1– кромка катода, 2 – анод-сетка. Расстояние между анодом и катодом 8 мм. (в) Зависимость тока от времени, соответственно для чистого катода (1) и катода с покрытием (2).

Принципиальным результатом проведенных экспериментов является наблюдение усиления электронной эмиссии и улучшения ее однородности за счет покрытия

металлического катода алмазной пленкой. Простыми объяснениями данного эффекта могут быть хорошая проводимость границ кристаллов полученных алмазных покрытий, большая плотность наноострий на их поверхности, усиливающих электрическое поле, очень маленькое или отрицательное электронное средство.

#### 4.4.2. Увеличение эмиссионного тока за счет легирования алмазной пленки азотом

Проведенные исследования (параграф 4.3.1.2) легированных азотом НКА пленок показали, что они обладают неплохой проводимостью. Более того, при осаждении пленок из газовой фазы с добавками азота развиваются процессы ренуклеации, уменьшающие латеральные размеры кристаллов и формирующие наноострия на ее поверхности. Известно, что легирование алмаза азотом снижает работу выхода [152]. Указанные свойства должны способствовать улучшению эмиссионных характеристик данного материала. В данном параграфе представлены результаты исследования [3А], проясняющие влияние добавок азота в рабочую газовую смесь на эмиссионные свойства алмазных пленок.

Осаждение НКА пленок проводилось на молибденовые катоды, механически обработанные микронным алмазным порошком, из Ar–H<sub>2</sub>–CH<sub>4</sub>–N<sub>2</sub> газовой смеси в миллиметровом CVD реакторе, глава 2. При этом было зафиксировано соотношение между аргоном и водородом [H<sub>2</sub>]/[Ar+H<sub>2</sub>]=0,35 и изменялось только количество добавок азота и метана. Давление рабочей газовой смеси во всех экспериментах было равно 200 Торр. Падающая мощность СВЧ излучения подбиралась таким образом, чтобы газовый разряд полностью покрывал молибденовую подложку. Температура подложки изменялась от 800°С до 900°С. Условия роста алмазных пленок собраны в таблице 4.5. В результате экспериментов были получены пленки с толщиной от 5 до 12 микрон.

Таблица 4.5. Условия роста алмазных пленок на молибдене в аргон-водородной газовой смеси ([H<sub>2</sub>]/[Ar+H<sub>2</sub>]=0,35) с различными добавками метана и азота.

Образец	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	<P>, кВт	p, Торр	T <sub>s</sub> , С
N1	0,02	0,0001	5	200	900
N2	0,08	0,0003	5	200	900
N3	0,06	0,015	6	200	800
N4	0,06	0,06	6	200	900
N5	0,06	0,12	6	200	800
N6	0,06	1	7.5	200	900
N7	0,12	1	7.5	200	850

Эксперименты по осаждению пленок в газе с очень низким содержанием азота (менее 0,03% от водорода в смеси, образцы N1 и N2) не показали различий в структуре и эмиссионных свойствах алмазных пленок по сравнению с выращенными без азота, кроме увеличения скорости их роста. Дополнительное увеличение содержания метана в режиме с большим количеством азота (образец N7) также не привело к принципиальным изменениям свойств НКА пленки по сравнению с образцом N6. Поэтому все описанные в дальнейшем результаты получены для алмазных покрытий, осажденных из газовой фазы при фиксированной подаче метана (6% от концентрации водорода) и разном количестве азота (образцы N3-N6).

Как показали эксперименты, структура ультрананокристаллических алмазных пленок не зависит от типа предварительной обработки подложек. Такая необходимость возникает только в случае роста очень тонких (толщиной порядка нескольких сотен нанометров) сросшихся алмазных пленок данного типа. Это объясняется тем, что во время их роста интенсивно протекают процессы ренуклеации. Таким образом, даже при механической обработке подложки алмазным порошком с размерами частиц 1 мкм на их поверхности возникает множество новых кристаллов, их размер уменьшается, исчезает колоннообразная структура, а новая «хаотическая» структура очень слабо зависит от толщины алмазной пленки. Микрофотография и спектр комбинационного рассеяния типичного тонкого алмазного покрытия на молибдене представлены на рисунке 4.16.

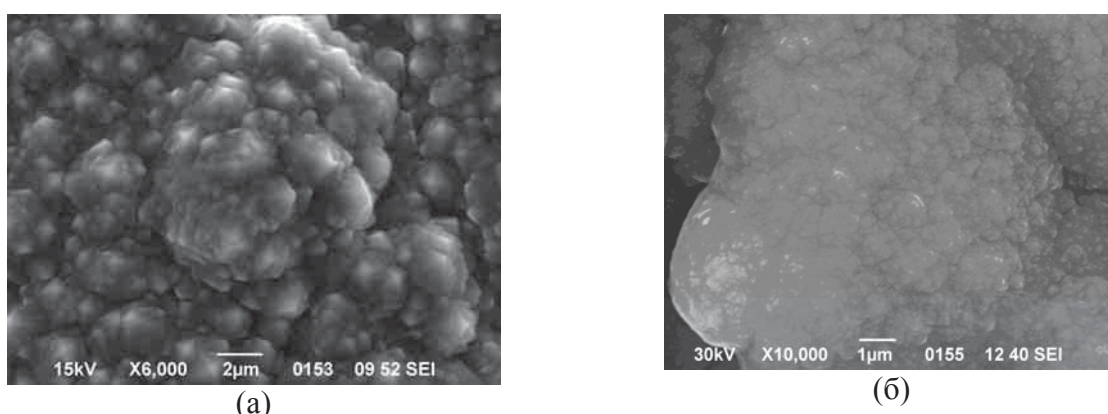


Рисунок 4.16. Фотографии алмазных покрытий молибденовых катодов N3 и N5, полученные на сканирующем электронном микроскопе.

Из результатов спектроскопии комбинационного рассеяния следует, что влияние добавок азота в рабочую газовую смесь схоже с эффектом увеличения в ней количества метана. При этом происходит резкий рост интенсивности D-полосы ( $1350 \text{ см}^{-1}$ ) и G-полосы ( $1550 \text{ см}^{-1}$ ), т.е. возрастает объем  $\text{sp}^2$  углерода. Также появляется широкая линия в окрестности  $1150 \text{ см}^{-1}$ , которая соответствует сложным соединениям углерода на границах

кристаллов алмаза. Другими словами, уменьшаются размеры кристаллов алмаза, и растет объем их границ в пленке. Данные выводы подтверждаются микрофотографиями поверхности алмазных пленок, полученными методами сканирующей электронной микроскопии, на которых видно, что размеры кристаллов составляют порядка 100 нанометров. Это приводит к резкому увеличению проводимости пленок, измеренные сопротивления составляют несколько сотен Ом.

Эмиссионные характеристики полученных молибденовых катодов с тонким алмазным покрытием были исследованы на разработанной для этого установке, рисунок 4.14. На рисунке 4.17 представлена зависимость плотности тока электронной эмиссии с НКА пленок на молибденовых катодах от содержания азота в рабочей газовой смеси. Как видно из рисунка, нанесение алмазного покрытия на молибденовый катод даже без добавок азота увеличивает его эмиссионные свойства по сравнению с чистым катодом ( $100 \text{ A/cm}^2$ ). Добавление азота в газовую смесь, из которой происходит осаждение нанокристаллических алмазных пленок, приводит к резкому увеличению плотности тока. Однако дальнейшее увеличение количества азота в смеси демонстрирует эффект насыщения плотности эмиссионного тока с исследуемых катодов.

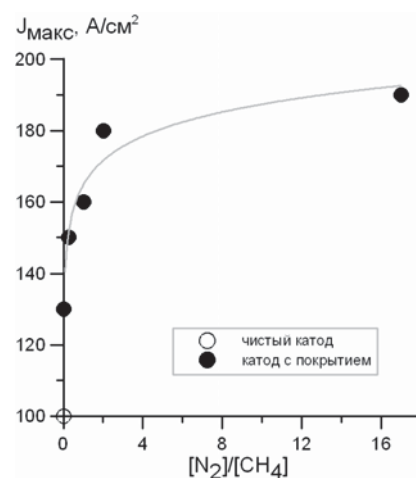


Рисунок 4.17. Зависимость плотности тока электронной эмиссии от содержания азота в газовой смеси.

Проанализируем возможные причины возникновения и усиления электронной эмиссии с алмазных покрытий металлических катодов на основе полученных экспериментальных данных, а также механизмов, описанных в литературе.

Известно, что в поликристаллических пленках вблизи поверхности кристаллов широкозонных полупроводников формируются разрешенные состояния электронов, дискретные уровни энергии которых располагаются в запрещенной зоне. Влияние этих

поверхностных состояний на электрические свойства полупроводников возрастает для более развитой поверхности при уменьшении размера кристаллитов и может даже приводить к изменению типа электропроводности [153]. При большой плотности уровней они объединяются в поверхностные зоны, заполнение которых электронами обуславливает поверхностную проводимость металлического типа. При этом уровень Ферми на поверхности полупроводника проходит вблизи поверхностных уровней, а работа выхода не зависит от положения уровня Ферми в объеме пленки и определяется характером поверхностных уровней энергии [154]. Эти процессы оказывают существенное влияние на перенос носителей тока к эмиссионным центрам и уменьшение величины внешнего электрического поля, необходимого для эффективной автоэлектронной эмиссии. Дополнительным фактором может служить уменьшение размеров кристаллитов, играющих роль микронеоднородностей на эмиттирующей поверхности. Усиление внешнего поля на этих микровыступах заметно облегчает возникновение автоэлектронной эмиссии с поверхности пленки. Таким образом, микро- и нанокристаллы алмаза в гетерофазной углеродной матрице могут служить центрами предпочтительной эмиссии, обеспечивая более высокую плотность тока при более низком по сравнению с монокристаллическими или дефектными пленками напряжении.

Как было показано в работах [92, 155, 156] и параграфе 4.3.1.2, электронные свойства алмазных пленок сильно зависят от концентрации в них азота. Например, добавление  $N_2$  в газовую смесь способствует росту нано- и ультрананокристаллических алмазных пленок, которые имеют высокие эмиссионные свойства [157, 158, 159, 3А]. Следует отметить, что в настоящее время механизм роста тока эмиссии алмазных пленок с увеличением азота до конца не изучен. С одной стороны, азот создает дефекты в объеме и на поверхности пленок, тем самым уменьшая размер кристаллов и увеличивая количество  $sp^2$  фазы углерода, что, как и для УНКА пленок без азота, приводит к усилению эмиссионных токов. С другой стороны, хотя азот является глубоким донором с уровнем 1.7 эВ ниже зоны проводимости алмаза, он одновременно формирует дополнительные электронные состояния на границах кристаллов [157] или образования смешанных состояний алмаз-графит [160]. Это приводит к облегчению транспорта электронов и повышает проводимость, улучшая эмиссионные свойства пленок. Другой возможной причиной увеличения тока эмиссии может быть наличие отрицательного электронного сродства в активированных азотом алмазных пленках [152]. Уменьшение работы выхода электрона с поверхности пленки, а также формирование положительно заряженного слоя на ее поверхности приводят к значительному увеличению электрического поля внутри объема алмаза [161]. В этом случае эмиссия возрастает с увеличением плотности

легирования. Кроме того, проводящие пленки, выращенные из газовой смеси с высоким содержанием азота могут содержать алмазные зерна, окруженные несколькими слоями графита [162, 163], которые облегчают транспорт электронов и улучшают характеристики эмиссии. Эти включения имеют достаточно большое aspectное отношение и могут выступать в качестве эмиссионных центров. Поэтому легированная азотом проводящая алмазная пленка, осажденная на поверхность катода, имеет хорошие эмиссионные свойства.

К сожалению, невозможно выделить конкретный фактор, ответственный за доминирующий механизм усиления электронной эмиссии при легировании алмазных пленок азотом. Однако каждый из описанных эффектов, безусловно, влияет на эмиссионные свойства однослойных алмазных покрытий.

#### 4.4.3. Двухслойное алмазное покрытие катода

В данном параграфе представлены результаты экспериментальных исследований эмиссии электронов с молибденовых катодов с двухслойным алмазным покрытием. Первый (внутренний) слой был проводящей нанокристаллической алмазной (НКА) пленкой. Второй слой представлял собой микрокристаллическую алмазную пленку высокого качества. Несмотря на диэлектрические свойства верхнего покрытия, данная гетероструктура показала самые лучшие эмиссионные характеристики по сравнению с чистым катодом и катодом с однослойным покрытием.

Как и ранее, алмазное покрытие выращивалось на поверхности молибденового катода в миллиметровом CVD реакторе [3A]. Осаждение производилось последовательно в два этапа. На первом этапе проводящая алмазная пленка была выращена на поверхности молибдена. Использовалась газовая смесь  $Ar/H_2/CH_4/N_2$  с различным процентным содержанием азота при давлении 200 торр. Мощность СВЧ излучения была равна 3,7 кВт. Температура молибденового катода в процессе поддерживалась постоянной в интервале от 700 до 750 °С. Как было показано в параграфе 4.3.1.2, в зависимости от содержания азота в газовой смеси получают НКА пленки с различной морфологией поверхности, различным соотношением графитовой ( $sp^2$ ) и алмазной ( $sp^3$ ) фазы углерода, различной проводимостью. Для нанесения на молибден первого проводящего слоя была выбрана газовая смесь с 20% содержанием азота. Толщина осажденной пленки от образца к образцу варьировалась в диапазоне 5-10 микрон.

На рисунке 4.18 (а) представлено изображение поверхности проводящей алмазной пленки, полученное на сканирующем электронном микроскопе, и спектр ее



комбинационного рассеяния. Пленки, выращенные в газовых смесях с высоким содержанием азота, имели структуру, похожую на цветную капусту. Для них характерен малый размер зерна (10-100 нм) и, соответственно, высокая плотность границ между кристаллами. Спектр комбинационного рассеяния такой пленки (вставка в рисунок 4.18 (а)) имеет две широких линии вблизи  $1350$  и  $1550\text{ см}^{-1}$ , которые указывают, что пленка содержит нанокристаллический алмаз и  $sp^2$ -фазу углерода [20]. В этом случае графит обычно находится в области границ зерен, что приводит к улучшению проводящих и эмиссионных свойств пленки [92, 3А].

На втором этапе на НКА пленку с высокой концентрацией азота осаждалась алмазная пленка в газовой смеси  $Ar/H_2/CH_4$  (отношение потоков 106/50/3) без добавок азота. Температура подложки поддерживалась равной  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , падающая мощность была равна  $4,5\text{ кВт}$ , а толщина пленки составила  $2\text{-}4\text{ }\mu\text{м}$ . СЭМ-изображение поверхности катода после осаждения второго слоя и его спектр комбинационного рассеяния представлены на рисунке 4.18 (б). Как видно из рисунка, алмазная пленка, выращенная из газовой смеси с низким содержанием метана, является поликристаллической с размерами кристаллов  $1\text{-}2\text{ }\mu\text{м}$ . О достаточно высоком качестве второго слоя свидетельствует два фактора: ярко выраженный пик вблизи  $1332\text{ см}^{-1}$ , характерный для алмазной фазы углерода, и слабая широкая линия вблизи  $1550\text{ см}^{-1}$ , связанная с наличием  $sp^2$  фазы углерода.

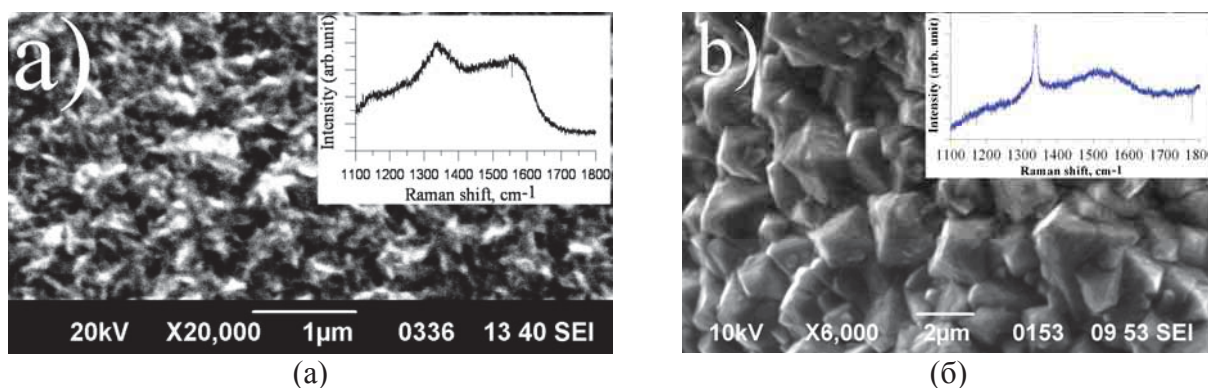


Рисунок 4.18. Микрофотографии поверхности, полученные сканирующим электронным микроскопом, и спектры комбинационного рассеяния алмазных пленок: после первой стадии осаждения (а), после второй стадии осаждения (б).

Эксперименты по спектроскопии комбинационного рассеяния проводились с использованием конфокальной оптической системы с глубиной проникновения лазерного луча несколько десятков микрометров, которые превышают толщину верхнего слоя алмаза. Таким образом, спектр комбинационного рассеяния соответствует усредненной характеристике обоих слоев, рисунок 4.18 (б). В этом случае слабую широкую линию около  $1550\text{ см}^{-1}$  можно связать с характеристикой первого слоя. Отметим, что она не

наблюдается для алмазных пленок, выращенных при тех же условиях, но без осаждения первого слоя.

Следует отметить, что аналогичный двухэтапный процесс уже был использован для нанесения двухслойных композитных алмазных пленок на кремниевых подложках [149, 150]. В этих работах ультрананокристаллические алмазные пленки, выращенные в плазме газовой смеси Ar/CH<sub>4</sub>, были использованы в качестве слоев зародышеобразования для роста микрокристаллических алмазных (МКА) пленок. Такой двухступенчатый процесс привел к образованию алмазных пленок с гибридной зернистой структурой, содержащих микроразмерные алмазные агломераты, равномерно погруженные в матрицу из наноразмерных алмазных зерен. В проведенных в данной работе экспериментах пленки были выращены в других условиях. Использовалась другая газовая смесь при значительно более высоком давлении газа, мощности СВЧ излучения и температуре подложки. Таким образом, после повторного осаждения поверхность катода имела двухслойную структуру, состоящую из легированной азотом высокопроводящей НКА пленки и осажденной над ней тонкой высококачественной МКА пленки, рисунок 4.19 (б).

В эксперименте было проведено сравнение эмиссионных токов для трех типов катодов: (I) чистый молибденовый катод; (II) катод с проводящей пленкой, осажденной на первой стадии, и (III) катода с двухслойным алмазным покрытием. Постановка эксперимента была описана ранее и представлена в работе [164]. Результаты измерений плотности токов эмиссии для различных катодов приведены в Таблице 4.6.

Как следует из Таблицы 4.6, катод без покрытия имеет самый низкий ток эмиссии по сравнению с другими катодами. Катод, покрытый проводящей нанокристаллической алмазной пленкой, выращенной из газовой смеси с высоким содержанием азота, имеет более высокую эмиссионную способность, но самый высокий ток пучка достигается на катоде с двухслойным покрытием. Ток эмиссии этого катода близок к максимальным токам генератора импульсов высокого напряжения.

Таблица 4.6. Результаты измерений плотности тока электронной эмиссии, полученного на различных катодах

Тип катода	Условия осаждения	Плотность тока эмиссии (А/см <sup>2</sup> )
Чистый катод	-	80-90
Катод с проводящей НКА пленкой, легированной N <sub>2</sub>	Ar/H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub>	123-137
Двухслойное алмазное покрытие	Ar/H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> Ar/H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	210-230

Полученный результат оказался неожиданным по следующим причинам. Вторым слоем катода представлял собой тонкий микрокристаллический слой алмаза высокого качества. Как хорошо известно, чистый алмаз – плохой электронный эмиттер, потому что сам по себе он является диэлектриком с широкой запрещенной зоной и с очень небольшим количеством электронов в зоне проводимости, которые могут быть эмиттированы. Предположительно, механизм, который отвечает за улучшение эмиссионных характеристик для двухслойной пленки, аналогичен механизму, описывающему алмазные усилители [13, 100, 101, 102, 103] и связанному с высоким коэффициентом вторичной эмиссии электронов и большой длиной свободного пробега электронов в алмазе. В указанных работах этот эффект наблюдался при изучении прохождения пучка электронов малой мощности через тонкие поли- и монокристаллические алмазные пленки.

Предполагаемый механизм усиления тока эмиссии на катоде с двухслойной пленкой схематично представлен на рисунке 4.19 (а). СЭМ-изображение поперечного сечения двухслойного алмазного покрытия молибденового представлено на рисунке 4.19 (б). Более детально механизм эмиссии можно описать следующим образом.

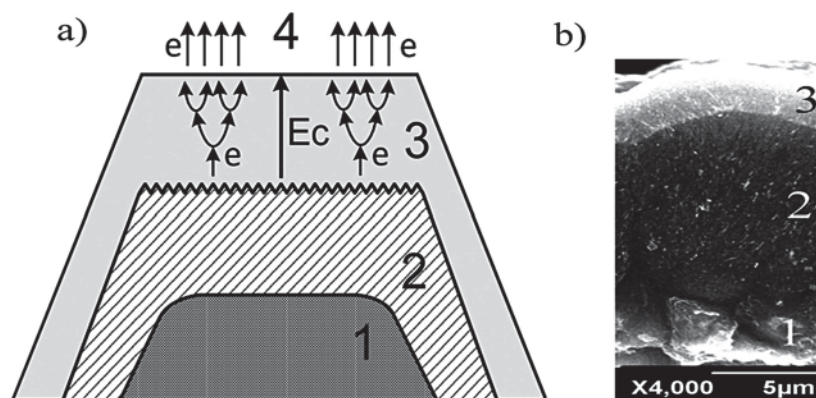


Рисунок 4.19. (а) Схема усиления электронного пучка в процессе вторичной эмиссии электронов при прохождении его через МКА пленку: 1 – острый край молибденового катода, 2 – НКА пленка с высокой эмиссионной способностью, 3 – МКА пленка высокого качества, 4 – вакуум,  $E_c$  – внешнее электрическое поле. (б) СЭМ-изображение поперечного сечения двухслойного алмазного покрытия молибденового катода.

Как только высоковольтный импульс с амплитудой  $U$  подается на катод, происходит инжекция электронов с поверхности проводящей пленки в зону проводимости высококачественной алмазной пленки в результате туннельного эффекта. Этот процесс аналогичен низкопороговой электронной эмиссии МДВ-типа (металл-диэлектрик-вакуум) с легированной азотом алмазной пленки с большим сопротивлением [161]. Действительно, статическое электрическое поле вблизи острого края одиночного проводящего электрода может быть оценено как  $U / R$ , где  $U$  является напряжением, а  $R$

представляет собой радиус кривизны острого края. В нашем случае  $R=d_k \approx 50$  мкм. Ширина острого молибденового катода значительно меньше, чем расстояние между катодным краем и плоскостью анода ( $D \sim 2$  мм). В результате электрическое поле возрастает вблизи кромки катода, резко падает вдалеке от него и становится равным  $U/D$  вблизи плоскости анода. Таким образом, несмотря на то, что квазиоднородное электрическое поле на поверхности проводящей пленки ослаблено вследствие диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  ( $\epsilon \approx 5,7$ ) внешней МКА пленки, электрическое поле  $E_k$  вблизи края катода с шириной  $d_k$  остается достаточно высоким для эффективной полевой эмиссии ( $E_k \approx U/\epsilon d_k = 3,5 \cdot 10^6$  Всм<sup>-1</sup>). Низкоэнергичные электроны, которые инжектируются в зону проводимости МКА пленки, могут быть ускорены в этой области, причем полученная энергия достаточна для ударной ионизации и перехода дополнительных электронов из валентной зоны в зону проводимости. Аналогичные механизмы были рассмотрены ранее в работе [165]. Оценки показывают, что при диффузионной длине потерь электронов в высококачественной алмазной пленке  $L_e \sim 0.1-0.2$  мкм [166], в области  $E_k$  приобретенная энергия электронов  $E_e = E_k L_e = 35-70$  эВ. Эти ускоренные электроны могут породить вторичные электроны с коэффициентом размножения электронов  $\delta = E_e / 2.5E_g = 2,5-5$ , который определяется шириной запрещенной зоны алмаза,  $E_g = 5,5$  эВ [167]. Коэффициент 2,5 взят из тех соображений, что высокоэнергичный электрон должен иметь энергию чуть большую удвоенной ширине запрещенной зоны. Это необходимо для того, чтобы поднять вторичный электрон из валентной зоны и самому остаться в зоне проводимости. В результате количество электронов, инжектированных в качественную алмазную пленку, возрастает. В общем случае эффект увеличения количества электронов внутри алмазной пленки будет наблюдаться при условии  $\delta = UL_e / 2.5E_g \epsilon d_k > 1$ . Следует отметить, что эти оценки хорошо совпадают с расчетами [165, 168] средней энергии электронов и коэффициента ионизации в объеме алмаза для полей напряженностью  $(3-8) \cdot 10^6$  Всм<sup>-1</sup>. Как было показано в работах [165, 168], носители в высококачественном алмазе могут быть существенно ускорены до возбужденных состояний с энергией более 10 эВ в полях более чем  $3 \cdot 10^6$  Всм<sup>-1</sup>. При этом становится возможным событие ударной ионизации, если электрон пробегает 1 мкм в объеме высококачественного алмаза. В этом случае коэффициент ионизации может достигать нескольких десятков, но расчеты не принимают во внимание любые кристаллические дефекты в алмазе, которые могут уменьшить энергию электронов и, соответственно, скорость ионизации за счет уменьшения времени свободного полета, когда электроны ускоряются под действием поля. Таким образом, в реальном эксперименте эффект ударной ионизации может быть ниже.

Таким образом, образование низкоэнергетических вторичных электронов происходит в объеме алмазной пленки, где присутствует сильное электрическое поле. Основным механизмом потерь энергии низкоэнергетических вторичных электронов в широкозонных материалах является электрон-фононное взаимодействие. В связи с этим глубина выхода таких электронов из алмазной пленки составляет несколько микрон [169]. В случае соответствующей толщины и качества верхней алмазной пленки вторичные электроны, которые рождаются в ее объеме, достигают границы пленки и инжектируются в вакуум, что увеличивает эмиссионный ток.

Следует отметить, что упомянутые выше исследования в основном касались определения пороговых полей автоэлектронной эмиссии и проводились при относительно невысоких эмиссионных токах. В то время как представленные эксперименты показали, что использование алмазных пленок позволяет улучшить эмиссионные характеристики катодов в близком к взрывоэмиссионному режиме.

В этом случае легированный азотом первый слой с высоким содержанием графита и относительно небольшими размерами кристаллов обеспечивал высокую проводимость и хорошие характеристики электронной эмиссии пленки. Этот слой использовался для нагнетания свободных электронов в зону проводимости внешней алмазной пленки. Второй слой представлял собой тонкую высококачественную алмазную пленку, которая имела высокий коэффициент рождения вторичных электронов, большую длину свободного пробега низкоэнергетических электронов и низкое (или отрицательное) сродство к электрону, что вкуче обеспечивало высокий коэффициент вторичной электронной эмиссии. Поток свободных электронов, излучаемых с поверхности проводящей пленки во второй слой, ускорялся в электрическом поле на катоде и усиливался за счет рождения вторичных электронов, после чего пучок электронов проходил через внешнюю поверхность пленки с низкой работой выхода. В результате коэффициент эмиссии катода возрастал.

Следует отметить, что увеличение тока эмиссии, которое наблюдалось в экспериментах, оказалось не столь значительным, как можно было бы ожидать. Очевидно, что это связано с неоптимальным подбором толщины и морфологии пленки, а также качеством внешнего поля. Например, как уже упоминалось в работах [13, 103], коэффициент вторичной эмиссии возрастает с увеличением размерности кристаллов и качества алмазной пленки. Таким образом, большая глубина выхода и высокий уровень рождения вторичных электронов могут быть достигнуты с помощью осаждения верхней пленки из газовой смеси с повышенным содержанием атомарного водорода.

Молибденовые катоды с алмазным напылением использовались в переключателе мощного двухканального активного компрессора СВЧ импульсов [164, 170] 3-х сантиметрового диапазона длин волн. Для переключения такого компрессора из режима накопления в режим вывода энергии (модуляции добротности) используются резонансные переключатели, управляемые электронным пучком, создаваемым взрывоэмиссионными лезвийными катодами. Поэтому параметры импульсов на выходе из компрессора в значительной степени зависят от тока пучка электронов.

Использование двухслойного катода с улучшенными характеристиками электронной эмиссии в качестве переключателя активного микроволнового коммутатора повысило его эффективность и увеличило коэффициент усиления мощности сжатого импульса. В частности, с таким катодом были получены рекордные параметры сжатия СВЧ импульсов: частота излучения – 11,4 ГГц, мощность выходного импульса – 165 МВт, коэффициент усиления мощности – 18-20, длительность сжатого импульса – 20 нс [164].

Материалы, изложенные в главе 4, опубликованы в работах [1А], [2А], [3А], [4А], [6А], [8А], [12А], [13А], [14А], [15А].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении сформулированы основные результаты, полученные в диссертационной работе:

1. Экспериментально продемонстрировано устойчивое поддержание газового разряда в виде тонкого плазменного слоя в двух пересекающихся над подложкой волновых пучках непрерывного СВЧ излучения с частотой 30 ГГц в Ar-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> и Ar-H<sub>2</sub> газовых смесях с содержанием аргона более 50% в диапазоне давлений газа от 150 до 400 Торр. В двух волновых пучках с ТЕ-поляризацией излучения наблюдается стратификация разряда вдоль вектора электрического поля, отсутствующая для плазмы, поддерживаемой в волновых пучках с ТМ-поляризацией.

2. В СВЧ разряде, поддерживаемом в двух волновых пучках в Ar-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> газовой смеси, экспериментально получены зависимости средних значений температуры газа и электронной концентрации от содержания аргона, давления газа и падающей СВЧ мощности. Показано, что при постоянном давлении газа средние температура газа и концентрация электронов не изменяются при увеличении падающей СВЧ мощности. Наблюдается слабое увеличение средней температуры газа с ростом его давления, во всех экспериментальных условиях она остается в диапазоне от 3000 К до 3500 К. При постоянной падающей СВЧ мощности наблюдается рост среднего значения концентрации электронов при увеличении давления газа. Экспериментально получено пространственное распределение температуры газа и потока атомарного водорода на подложку вдоль направления распространения волновых пучков. В распределениях температуры газа и электронной концентрации установлено наличие ярко выраженного максимума размером 1–2 длины волны, расположенного в окрестности центра подложки.

3. Построена двумерная численная модель, адекватно описывающая непрерывный СВЧ разряд в виде тонкого плазменного слоя, поддерживаемого в двух пересекающихся над подложкой волновых пучках миллиметрового диапазона длин волн. Показано, что распределения температуры газа в центре разряда и потока атомарного водорода на подложку, рассчитанные при моделировании СВЧ разряда с частотой 30 ГГц в Ar-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> газовой смеси (Ar > 50%, CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>=1%), с точностью до погрешности измерений совпадают с данными экспериментов.

4. При помощи численной модели показано, что, в отличие от Ar-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> газовой смеси с содержанием Ar > 50%, при создании плазменного слоя в H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> газовой смеси СВЧ излучением с частотой 30 ГГц существует комбинация параметров: давления газа, СВЧ мощности, конфигурации и формы волновых пучков, обеспечивающих однородный поток атомарного водорода на подложку диаметром 100 мм.

5. Показано, что для сравнения СВЧ разрядов, обеспечивающих однородный поток атомарного водорода на подложку, можно использовать величину энергии, требуемой для доставки одного атома водорода на подложку. Показано, что для СВЧ разрядов, поддерживаемых в H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> газовой смеси, при увеличении частоты излучения от 10 ГГц до 60 ГГц энергоцена монотонно падает от 22 эВ до 9,8 эВ. Показано, что однородность потока атомарного водорода на подложку нарушается при размерах плазменного слоя вдоль подложки более 10 длин волн.

6. Предложен и апробирован метод предварительной подготовки подложки, позволяющий создать плотный одночастичный слой центров роста алмаза на ее поверхности. Метод заключается в нанесении суспензии алмазного порошка наночастиц на плоскую круглую вращающуюся подложку. Получен однородный слой центров роста алмаза с плотностью нуклеации более 10<sup>10</sup> см<sup>-2</sup> на подложках диаметром от 25 до 75 мм, позволяющий выращивать однородную нанокристаллическую алмазную пленку толщиной не менее 100 нм.

7. В миллиметровом CVD реакторе получены нанокристаллические алмазные пленки толщиной от 150 нм до 300 нм на кремниевых подложках диаметром 25 и 75 мм при осаждении в Ar-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> газовой смеси. Получены зависимости размеров кристаллов и фазового состава нанокристаллических алмазных пленок от условий их осаждения. Получены зависимости размеров кристаллов, фазового состава и электрических характеристик нанокристаллических алмазных пленок, осажденных в миллиметровом CVD реакторе, от содержания азота (от 5% до 25%) в газовой смеси.

8. Продемонстрировано осаждение тонких алмазных пленок на неплоскую, объемную металлическую подложку в миллиметровом CVD реакторе. Экспериментально показано улучшение однородности и увеличение плотности тока электронной эмиссии молибденовых катодов с алмазными покрытиями, полученными при различных условиях осаждения, по сравнению с катодами без алмазных пленок. Экспериментально



продемонстрировано усиление эмиссионного тока с металлических катодов за счет их покрытия двухслойной алмазной пленкой с проводящим (легированным азотом) первым слоем и диэлектрическим вторым слоем.

# Приложение А

## Коэффициенты диффузии в двух компонентной смеси

Отсутствие данных для некоторых газов и наличие ошибок у имеющихся табличных значений коэффициентов диффузии в двухкомпонентных смесях послужило причиной вычисления некоторых из них по формуле [59, стр. 445]:

$$D_{AB}[\text{см}^2/\text{с}] = 1.8583 \cdot 10^{-3} \frac{T^{3/2} \sqrt{\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}}}{p \sigma_{AB}^2 \Omega_{D,AB}(T)} \quad (\text{A.1})$$

Где  $T$  – температура газа в Кельвинах,  $m_A$ ,  $m_B$  – молярные массы компонент А и В газовой смеси в грамм/моль,  $p$  – давление в барах,  $\sigma_{AB}$  – параметр Леннарда-Джонса в Å,  $\Omega_{D,AB}$  – безразмерный параметр с очень плавной зависимостью от температуры. Для удобства перепишем зависимость коэффициента диффузии от давления и температуры в следующем виде:

$$D_{AB} = \frac{D_0}{p} \left( \frac{T}{273} \right)^\beta \quad (\text{A.2})$$

Искомыми при этом являются значения константы  $D_0$  и степени  $\beta$ . Значения параметров Леннарда-Джонса  $\sigma_{AB}$  и  $\Omega_{D,AB}$  были взяты из работ [59, 171]. Сравнение табличных данных [60, 61] и вычисленных коэффициентов диффузии атомарного водорода в аргоне и молекулярном водороде представлены в таблице А.1. Полученное с хорошей точностью совпадение результатов дало возможность считать вычисленные коэффициенты диффузии близкими к их реальным значениям, и использовать их в исследованиях.

Таблица А.1. Коэффициенты для расчета взаимной диффузии по формуле (А.2) для различных двухкомпонентных газовых смесей.

Компоненты	Табличные значения [60, 61]	Расчет по формуле (А.1)
H <sub>2</sub> и H	$D_0 = 1.84$ , $\beta = 1.728$	$D_0 = 1.8657$ , $\beta = 1.6695$
H <sub>2</sub> и Ar	$D_0 = 0.697$ , $\beta = 1.7509$	$D_0 = 0.686$ , $\beta = 1.67$
H и Ar	$D_0 = 1.12$ , $\beta = 1.597$	$D_0 = 1.142$ , $\beta = 1.6587$

## Приложение Б

### Упругое, неупругое и суперупругое рассеяние электронов на некоторых атомах и молекулах

В таблице Б.1 представлены некоторые данные о сечениях рассеяния электронов. В частности, указаны формулы реакций упругого и неупругого рассеяния, пороговая энергия, начиная с которой происходит данная реакция, максимальное значение сечения для понимания характерной вероятности тех или иных столкновений. Большинство сведений взято из базы данных [172] и собранных в ней различных источников, также указанных в таблице.

Таблица Б.1. Некоторые сведения о сечениях рассеяния электронов.

Реакция	$E_{\text{порог}}$ , эВ	$\sigma_{\text{max}}$ , $10^{-16}$ см <sup>2</sup>	Источник
$H_2 + e \rightarrow H_2 + e$	0	18.25	[173]
$H_2(J=0) + e \rightarrow H_2(J=2) + e$	0.044	0.45	[173]
$H_2(J=1) + e \rightarrow H_2(J=3) + e$	0.073	0.825	[173]
$H_2(V=0) + e \rightarrow H_2(V=1) + e$	0.516	0.51	[173]
$H_2(V=0) + e \rightarrow H_2(V=2) + e$	1	0.038	[173]
$H_2(V=0) + e \rightarrow H_2(V=3) + e$	1.5	0.0041	[173]
$H_2 + e \rightarrow H_2(B^3\Sigma_u^+) + e$	8.9	0.33	[173]
$H_2 + e \rightarrow H_2(B^1\Sigma_u^+) + e$	11.3	0.48	[173]
$H_2 + e \rightarrow H_2(C^3\Pi_u) + e$	11.75	0.2	[173]
$H_2 + e \rightarrow H_2(A^3\Sigma_g^+) + e$	11.8	0.122	[173]
$H_2 + e \rightarrow H_2(C^1\Pi_u) + e$	12.4	0.4	[173]
$H_2 + e \rightarrow H_2(G^1\Sigma_u^+) + e$	13.86	0.0001	[173]
$H_2 + e \rightarrow H_2(D^3\Pi_u) + e$	14	0.041	[173]
$H_2 + e \rightarrow H(n=0) + H(n=2) + e$	15	0.13	[173]
$H_2 + e \rightarrow H_2^* + e^h$	15.2	0.24	[173]
$H_2 + e \rightarrow H_2^+ + e + e$	15.43	0.967	[173]
$H_2 + e \rightarrow H(n=0) + H(n=3) + e$	16.6	0.0094	[173]
$H + e \rightarrow H + e$	0	44.8	[172], [174]
$H + e \rightarrow H(2p) + e$	10.21	0.74	[172], [174]
$H + e \rightarrow H(2s) + e$	10.21	0.15	[172], [174]
$H + e \rightarrow H(n=3) + e$	12.11	0.14	[172], [174]
$H + e \rightarrow H(n=4) + e$	12.76	0.059	[172], [174]
$H + e \rightarrow H(n=5) + e$	13.11	0.028	[172], [174]
$H + e \rightarrow H^+ + e + e$	13.61	0.32	[172], [174]

<sup>h</sup> Символ  $H_2^*$  обозначает возбужденный молекулярный водород, находящийся на одном из бесконечного набора уровней, лежащих между соответствующей пороговой энергией и энергией ионизации.

Реакция	$E_{\text{порог}}, \text{эВ}$	$\sigma_{\text{max}}, 10^{-16} \text{см}^2$	Источник
$Ar + e \rightarrow Ar + e$	0	16.57	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(1s5) + e$	11.548	0.064	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(1s4) + e$	11.624	0.08	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(1s3) + e$	11.723	0.013	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(1s2) + e$	11.828	0.25	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(2p10) + e$	12.907	0.022	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(2p9) + e$	13.076	0.03	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(2p8) + e$	13.095	0.024	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(2p7) + e$	13.153	0.018	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(2p6) + e$	13.172	0.022	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(2p5) + e$	13.273	0.013	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(2p4) + e$	13.283	0.018	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(2p3) + e$	13.302	0.018	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(2p2) + e$	13.328	0.008	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(2p1) + e$	13.480	0.042	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(3d6) + e$	13.845	0.011	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(3d5) + e$	13.864	0.055	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(3d3) + e$	13.903	0.045	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(3d4) + e$	13.979	0.041	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(2s5) + e$	14.068	0.018	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(2s4) + e$	14.09	0.022	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(3d1) + e$	14.099	0.005	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(3d2) + e$	14.153	0.062	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(2s3) + e$	14.241	0.004	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(2s2) + e$	14.255	0.009	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(3s1) + e$	14.304	0.076	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(4d5) + e$	14.711	0.001	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(3s4) + e$	14.848	0.01	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(4d2) + e$	14.859	0.037	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(4s1) + e$	15.004	0.016	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(3s2) + e$	15.022	0.016	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(5d5) + e$	15.118	0.003	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(4s4) + e$	15.186	0.031	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(5d2) + e$	15.190	0.031	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(6d5) + e$	15.308	0.0005	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(5s1) + e$	15.351	0.0004	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(4s2) + e$	15.360	0.0005	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(5s4) + e$	15.366	0.009	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar(6d2) + e$	15.374	0.021	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar^* + e^i$	15.66	0.093	[172], [175]
$Ar + e \rightarrow Ar^+ + e + e$	15.76	2.84	[172], [175]

<sup>i</sup> Символ  $Ar^*$  обозначает возбужденный аргон, находящийся на одном из бесконечного набора уровней, лежащих между соответствующей пороговой энергией и энергией ионизации.

Реакция	$E_{\text{порог}}, \text{эВ}$	$\sigma_{\text{max}}, 10^{-16} \text{ см}^2$	Источник
$C_2H_2 + e \rightarrow C_2H_2 + e$	0	25.4	[172], [176]
$C_2H_2 + e \rightarrow C_2H_2(V=1) + e$	0.09	4.91	[172], [176]
$C_2H_2 + e \rightarrow C_2H_2(V=2) + e$	0.255	1.24	[172], [176]
$C_2H_2 + e \rightarrow C_2H_2(V=3) + e$	0.407	0.568	[172], [176]
$C_2H_2 + e \rightarrow C_2H_2^*(1) + e$	1.911	0.983	[172], [176]
$C_2H_2 + e \rightarrow C_2H_2^*(2) + e$	5.089	0.332	[172], [176]
$C_2H_2 + e \rightarrow C_2H_2^*(3) + e$	7.902	3.256	[172], [176]
$C_2H_2 + e \rightarrow C_2H_2^+ + e + e$	11.43	4.403	[172], [176]

Сечения суперупругих рассеяний рассчитывались отдельно на базе обратных к ним неупругих рассеяний с использованием принципа детального равновесия:

$$g_1 \sigma_{12}(\varepsilon) \varepsilon = g_2 \sigma_{21}(\varepsilon + \varepsilon^*)(\varepsilon + \varepsilon^*) \quad (\text{Б.1})$$

Где  $\sigma_{12}(\varepsilon)$  – сечение суперупругого рассеяния при энергии электрона  $\varepsilon$ ,  $\sigma_{21}(\varepsilon + \varepsilon^*)$  – сечение неупругого рассеяния,  $\varepsilon^*$  – пороговая энергия, начиная с которой возможно неупругое рассеяние электрона,  $g_1$  и  $g_2$  – статвеса состояний 1 и 2 соответственно. Очевидно, что из приведенного соотношения невозможно вычислить сечение суперупругого рассеяния при нулевой энергии, поскольку в правой и левой частях происходит умножение на ноль. Данная проблема обходится очень просто. Необходимо рассчитать сечение суперупругого рассеяния при ненулевой энергии и устремить последнюю к нулю. Считая, что сечение неупругого рассеяния линейно зависит от энергии в окрестности порога, получим следующее выражение:

$$\sigma_{12}(\varepsilon_1 = 0) = \frac{\sigma_{12}(\varepsilon_2) \varepsilon^*}{\varepsilon^* + \varepsilon_2}$$

Где  $\varepsilon_2$  – первое ненулевое значение энергии, при котором можно вычислить значение сечения суперупругого рассеяния  $\sigma_{12}(\varepsilon_2)$  по формуле (Б.1).

Для расчета переходов между колебательными состояниями молекул водорода и ацетилена необходимо было знать распределение их концентраций между энергетическими уровнями. Предполагалось, что распределение частиц соответствуют больцмановскому распределению с колебательной температурой ( $n_i \sim \exp\{-E_i^{\text{кол}} / kT^{\text{кол}}\}$ ). В наших условиях средних давлений газа (более 100 Торр) время упругих столкновений между молекулами значительно меньше релаксации колебательно энергии [140], поэтому можно считать, что колебательная температура  $T^{\text{кол}}$  просто равна температуре газа.

Для расчета переходов между вращательными уровнями молекулы водорода будем считать, что энергия уровней описывается соотношением для симметричного волчка:

$$E(J, K) = BJ(J + 1) + AK^2$$

При этом основные состояния с  $K=0$  вырождены  $2J+1$  раз (значение статвеса состояния). В то же время постоянная  $A$  настолько велика, что состояния с  $K \neq 0$  лежат очень высоко и их заполнением можно пренебречь. Значение  $B$  для молекулярного водорода равно  $7,6\text{мэВ}$  [177]. Заселенность состояний на  $i$ -том вращательном уровне будет определяться по формуле:

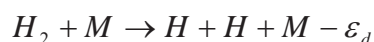
$$n_i = n_0 \frac{(2i + 1) \exp(-Bi(i + 1)/kT^{ep})}{\sum_J (2J + 1) \exp(-BJ(J + 1)/kT^{ep})}$$

При расчете значения бесконечного ряда в знаменателе указанного выражения мы обрезали его после двенадцатого члена. Оценки показывают, что даже при температуре порядка  $3000\text{ К}$  (характерной для наших условий) ошибка при таком действии составляет не более  $1\%$ . Как и в случае с колебательной кинетикой вращательная температура  $T^{ep}$  считалась равной температуре газа. Аналогичные расчеты были проведены для ацетилена.

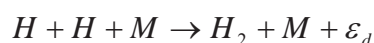
## Приложение В

### Некоторые константы и зависимости, используемые в уравнениях теплопроводности, баланса электронов и атомарного водорода

Реакция термодиссоциации молекулярного водорода на атомах и молекулах нейтрального газа описывается следующей химической формулой [115]:



Где  $\varepsilon_d = 4,48$  эВ – энергия, затрачиваемая на диссоциацию молекулы водорода и выделяемая при рекомбинации его атомов. Константы термодиссоциации молекулярного водорода для разных типов газа в зависимости от температуры (в указанном диапазоне) представлены в таблице В.1. Обратный процессу термодиссоциации – процесс трехтельной рекомбинации атомарного водорода описывается следующей химической формулой [115]:



Зависимости констант рекомбинации атомарного водорода от температуры в указанном диапазоне для разных типов газа представлены в таблице В.2.

Таблица В.1. Константы термодиссоциации молекулярного водорода  $K_T$  в зависимости от температуры  $T$  для различных газов.

$M$	$K_T, \text{см}^3/\text{с}$	Диапазон $T, \text{К}$	Источник
H	$4.5 \cdot 10^{-8} T^{-0.1} \exp(-52590/T)$	2000-4000	[178]
H <sub>2</sub>	$1.5 \cdot 10^{-9} \exp(-48350/T)$	2500-8000	[115]
Ar	$3.7 \cdot 10^{-10} \exp(-48350/T)$	2500-8000	[115]

Таблица В.2. Константы рекомбинации атомарного водорода  $K_{rec}$  в зависимости от температуры ( $T$ ) для различных газов.

$M$	$K_{rec}, \text{см}^6/\text{с}$	Диапазон $T, \text{К}$	Источник
H	$8.82 \cdot 10^{-33}$	300	[178]
H <sub>2</sub>	$2.7 \cdot 10^{-31} T^{-0.6}$	100-5000	[115]
Ar	$1.8 \cdot 10^{-30} T^{-1}$	300-2500	[115]

Как известно, коэффициент теплопроводности для смеси газов, состоящей из  $n$  компонент, вычисляется по формуле [59, стр. 236]:

$$\kappa = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \kappa_i}{\sum_{j=1}^n x_j \Phi_{ij}} \quad (\text{B.1})$$

$$\Phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left( 1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{-1/2} \left[ 1 + \left( \frac{\eta_i}{\eta_j} \right)^{1/2} \left( \frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2$$

где  $x_i, M_i, \kappa_i$  и  $\eta_i$  – мольные доли и массы, коэффициенты теплопроводности и вязкости чистых компонент смеси, соответственно. Некоторые значения вязкости и коэффициента теплопроводности представлены в таблицах В.3 и В.4.

Таблица В.3. Вязкость для чистых аргона и молекулярного водорода при давлении 0,1 бар и некоторых значениях температуры [116].

Газ	$\eta, H \cdot c / m^2$	T, K
H2	$3,183 \cdot 10^{-5}$	2000
H2	$1,997 \cdot 10^{-5}$	1000
Ar	$5,6 \cdot 10^{-5}$	1000
Ar	$8,784 \cdot 10^{-5}$	2000

Таблица В.4. Коэффициент теплопроводности для чистых аргона и молекулярного водорода при некоторых значениях температуры и давлении [116].

Газ	$\kappa, Bm / m \cdot K$	T, K
H2	1.114	2000
Ar	0.0667	2000
Ar	0.091	3000

Используя данные из работы [116] (таблицы В.2 и В.3) и формулу (В.1), можно вычислить коэффициент теплопроводности для смеси аргона и молекулярного водорода. Поскольку зависимость данных коэффициентов от давления очень слабая, мы ей пренебрегли и считали коэффициент теплопроводности  $\kappa$  зависящим только от температуры во всем диапазоне используемых давлений.

Необходимо отметить, что в диссертации в основном рассматривается трехкомпонентная смесь, в которой помимо аргона и молекулярного водорода учитывается также атомарный водород. Далее поясним, почему в расчете коэффициента теплопроводности не учитывается его вклад. За счет процессов переноса энергии диссоциации атомарным водородом зависимость коэффициента теплопроводности диссоциированного водорода от температуры нелинейна [116]. По этой причине необходимо выделять коэффициент теплопроводности связанный с диффузией для молекулярного и атомарного водорода. Для этого используются области относительно низких или высоких температур, когда водород еще не начал диссоциировать или полностью распался на атомарный газ. Как показывают вычисления, зависимости коэффициенты теплопроводности для атомарного и молекулярного газов от температуры близки. Поэтому при описании диффузионного теплопереноса смесь атомарного и



молекулярного водорода можно заменить молекулярным водородом с суммарной относительной концентрацией. Вносимая при этом ошибка не существенна еще и по той причине, что внутри разряда основной канал переноса тепла атомарным водородом связан с энергией диссоциации, а в области холодного газа его концентрация значительно меньше остальных компонент, поэтому его вкладом в диффузионный теплоперенос в обоих случаях можно пренебречь.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Goodwin D.G. and Butler J.E., in: M.A. Prelas, G. Popovici, and L.K. Bigelow (Eds.), *Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films*, Marcel Dekker, New York, (1998) 527
2. Gruen D.M., *Annual Review of Material Science* 29 (1999) 211
3. Philip J., Hess P., Feygelson T., Butler J. E., Chattopadhyay S., Chen K.H. and Chen L.C., *J. Appl. Phys* 93 (2003) 2164
4. Werner M. and Locher R., *Rep. Prog. Phys.* 61 (1998) 1665-1710
5. Daenen M., Williams O.A., D'Haen J., Haenen K., Nesladek M., *Phys. Status Solidi a-Appl. Mater. Sci.* 203 (2006) 3005
6. Sekaric L., Parpia J.M., Craighead H.G., Feygelson T., Houston B.H., Butler J.E., *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 4455
7. Mortel V., Elmazria O., Nesladek M., Assouar M.B., Vanhoyland G. and D'Haen J., D'Olieslaeger M., Alnot P., *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 1720
8. Specht C.G., Williams O.A., Jackman R.B., Schoepfer R., *Biomat.* 25 (2004) 4073-4078
9. Ilic B., Czaplewski D., Craighead H.G., Neuzil P., Campagnolo C. and Batt C., *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 450
10. Williams O.A., Nesladek M., Daenen M., Michaelson S., Hoffman A., Osawa E., Haenen K., Jackman R.B., *Diam. Relat. Mater.* 17 (2008) 1080
11. Ueda K., Kasu M. and Makimoto T., *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 122102
12. Wang B., Xiong Y., Xia L., Zhang H., Zhang K. and Meng X., *Diam. Relat. Mater.*, 20 (2011) 433
13. Yater J.E., Shaw J.L., Jensen K.L., Feygelson T., Myers R.E., Pate B.B. and Butler J.E., *Diam. Relat. Mater.* 20 (2011) 798
14. Williams O.A., *Semicond. Sci. Technol.* 21 (2006) R49–R56
15. *Diamond Films Handbook*, ed. by Asmussen J., Reinhard D.K. (2001), New York, Marcel Dekker
16. Vikharev A.L., Gorbachev A.M., Kozlov A.V. et al., *Diamond and Related Materials*, 15 (2006) 502
17. Vikharev A.L., *Proc. 6<sup>th</sup> Intern. Workshop: Microwave Discharges. Fundamental and Applications*, Edited by Yu. A. Lebedev, Moscow: Yanus-K (2006) 29
18. Vikharev A.L., Gorbachev A.M., Kozlov A.V., Radishev D.B., Muchnikov A.B., *Diam. Relat. Mater.* 17 (2008) 1055
19. Coffman F.L., Cao R., Pianetta P.A., Kapoor S., Kelly M., Terminello L.J., *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 568
20. Williams O.A., *Nanocrystalline diamond*, *Diam. Relat. Mater.* 20 (2011) 621-640
21. May P. W., *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 358 (2000) 473-495
22. Goodwin D. G., *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 6888
23. Goodwin D. G., *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 6895
24. Zhou D., McCauley T.G., Qin L.C., Krauss A.R. and Gruen D.M., *J. Appl. Phys* 83 (1998) 540
25. Zhou D., Gruen D.M., Qin L.C., McCauley T.G. and Krauss A.R., *J. Appl. Phys* 84 (1998) 1981
26. Harris S.J., *Appl. Phys. Lett.*, 56 (1990) 2298
27. Rabeau J.R., Fan Y., John P. and Wilson J.I.B., *The role of C2 in nanocrystalline diamond growth*, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 6724
28. Achard J., Tallaire A., Sussmann R., Silva F., Gicquel A., *J. Cryst. Growth*, 284 (2005) 396–405
29. McCauley T.G., Gruen D.M., Krauss A.R., *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 1646
30. Gruen D.M., Liu S., Krauss A.R., Luo J., Pan X., *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 1502
31. Kromka A., Potocký Š., Čermák J., Rezek B., Potměšil J., Zemek J., Vaněček M., *Diam. Relat. Mater.* 17 (2008) 1252

32. Xiao X., Birrell J., Gerbi J.E., Auciello O., Carlisle J.A., *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 2232
33. Chen L.C., Kichambare P.D., Chen K.H., Wu J.-J., Yang J.R. and Lin S.T., *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 753
34. Williams O.A., Daenen M., D'Haen J., Haenen K., Maes J., Moshchalkov V.V., Nesladek M., Gruen D.M., *Diam. Relat. Mater.*, 15 (2006) 654-658
35. Tzeng Y., Liu Y.K., *Diam. Relat. Mater.*, 14 (2005) 261
36. May P.W., Smith J.A., Mankelevich Yu.A., *Diam. Rel. Mat.* 15 (2006) 345-352
37. May P.W., Harvey J.N., Smith J.A., Mankelevich Yu.A., *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 104907
38. May P.W., Mankelevich Yu.A., *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 024301
39. Rennick C.J., Engeln R., Smith J.A., Orr-Ewing A.J., Ashfold M.N.R., Mankelevich Yu.A., *J. Appl. Phys.*, 97 (2005) 113306
40. Cheesman A., Harvey J.N., Ashfold M.N.R., *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 11436-11448
41. Richley J.C., Harvey J.N., Ashfold M.N.R., *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 11416-11422
42. Bachmann P.K., Leers D., Lydtin H., *Diam. Relat. Mater.*, 1 (1991) 1
43. Ferrari A.C., Robertson J., *Phys. Rev. B* 63 (2001) 121405
44. May P.W., Mankelevich Yu.A., *J. Phys. Chem.* 112 (2008) 12432-12441
45. May P.W., Ashfold M.N.R., Mankelevich Yu.A., *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 053115
46. Fox O.J.L., Ma J., May P.W., Ashfold M.N.R., Mankelevich Yu.A., *Diam. Relat. Mater.* 18 (2009) 750-758
47. Bogdanov S., Vikharev A., Gorbachev A., Muchnikov A., Radishev D., Ovechkin N., Parshin V., *Chem. Vap. Deposition*, 20 (2014) 32-38
48. Silva F., Hassouni K., Bonnin X. and Gicquel A., *J. Phys.: Condens. Matter*, 21 (2009) 364202
49. Gu Y., Lu J., Grotjohn T., Schuelke T., Asmussen J., *Diam. Relat. Mater.*, 24 (2012) 210-214
50. Вук Ю., Еремеев А., Глявин М. et al., *IEEE Transactions on Plasma Science*, 32 (2004) 67
51. Вихарев А.Л., Гильденбург В.Б., Ким А.В. и др., Сборник научных трудов «Высокочастотный разряд в волновых полях» под ред. А.Г. Литвака, ИПФ АН СССР, Горький, (1988) 41-135
52. Грицинин С.И., Колик Л.В., Косый И.А., Костинский А.Ю., Сапожников А.В., Тарасова Н.М., Терехин В.Е. Тр. ИОФАН М: Наука, т. 47 (1994) с. 108-116
53. Aleksandrov A.F., Kuzovnikov A.A., Shibkov V.M., *J. Engin. Phys. Thermophys.* v.62, is. 5 (1992) pp 519-525
54. Патент на изобретение №2215061 «Высокоскоростной способ осаждения алмазных пленок из газовой фазы в плазме свч-разряда и плазменный реактор для его реализации» С23С 16/00, Н05Н 1/00, Патентообладатель: ИПФ РАН, Авторы: Быков Ю.В., Вихарев А.Л., Горбачев А.М., Денисов Г.Г., Иванов О.А., Колданов В.А., Литвак А.Г. Приоритет изобретения 30 сентября 2002г. Зарегистрировано в государственном реестре изобретений Российской Федерации 27 октября 2003г.
55. Райзер Ю.П. Основы современной физики газоразрядных процессов.-М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы (1980)
56. Шибкова Л.В., Шибков В.М., Разряд в смесях инертных газов. М.: Физматлит, 2006
57. Mankelevich Yu.A., Ashfold M.N.R., Ma J., *J. Appl. Phys.*, 104 (2008) 113304
58. Александров А.Ф. , Шибков В.М., Шибкова Л.В., Материалы IV Всероссийской конференции ФЭ-2006 под ред. А.Ф. Александрова, 2006, стр. 14
59. Берд Р., Стьюарт В., Лайтфут Е., Явления переноса, М.: «Химия», 1974, стр. 236
60. Marrero T.A., Mason E.A., *J. Phys. Chem. R Data*, 1 (1972) 3-76
61. Rousseau A., Granier A., Gousset G., Leprince P., Microwave discharge in H<sub>2</sub>: influence of H-atom density on the power balance, *J. Phys. D: Appl. Phys* 27 (1994) 1412
62. Williams O.A., Douheret O., Daenen M., Haenen Ken, Osawa E., Takahashi M., *Chem. Phys. Lett.* 445 (2007) 255-258

63. Popovici G., Prelas M.A., *Phys. Status Solidi a-Appl. Res.* 132 (1992) 233
64. Iijima S., Aikawa Y., Baba K., *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 2646
65. Buijnsters J.G., Shankar P., Fleischer W., van Enckevort W.J.P., Schermer J.J., ter Meulen J.J., *Diam. Relat. Mater.* 11 (2002) 536–544
66. Silva F., Fernandes A.J.S., Costa F.M., Baptista A.P.M., Pereira E., *Diam. Relat. Mater.* 13 (2004) 828–833
67. Arnault J.C., *Surf. Rev. Lett.* 10 (2003) 127
68. Dong C.L., Chen S.S., Chiou J.W., Chen Y.Y., Guo J.-H., Cheng H. F., Lin I.N., Chang C.L., *Diam. Relat. Mater.* 17 (2008) 1150
69. Долматов В.Ю., *Успехи Химии*, 76 (2007) 375
70. Aleksenskiy A.E., Baidakova M.V., Veigner A.Y., Vul' A.Ya., Vul' S.P., Yagovkyna M.A. Patent RF № 2388688 with priority from 06.10.2000
71. Aleksenskiy A.E., Vul' A.Ya., Yagovkyna M.A. Patent RF № 2322389 with priority from 20.04.2008
72. Bohr-Ran Huang, Shyankay Jou, Meng-Chang W, *J. Electr. Mat.*, 38 (2009) 750
73. Cicala G., Bruno P., Bénédic F., Silva F., Hassouni K., Senesi G.S., *Diam. Relat. Mater.* 14 (2005) 421
74. Feyselton T.I., Shenderova O., Hens S., Cunningham G., Hobart K.D. and Butler J.E., Detonation nanodiamond slurries for nucleation of CVD diamond films, 3rd International Symposium "Detonation Nanodiamond. Technology, Properties and Applications", St Petersburg, Russia on July 1-4, 2008
75. Sedov V.S., Ral'chenko V.G., Khomich A.A., Sizov A.I., Zvukova T.M. and Konov V.I., *J. Superhard Mater.* 34 №1 (2012) 37-43
76. Barkhudarov E.M., Kosyiy I.A., Kozlov Yu.N., Temchin S.M., Taktakishvili M.I. and Christofi N., *Journal of Atomic and Molecular Physics*, v. 2013 (2013) ID 429189
77. Wort C.J.H., Balmer R.S., *Materialstoday*, v. 11 iss. 1-2 (2008) 22-28
78. Butler J.E., Geis M.W., Krohn K.E., Lawless J., Deneault S., Lyszczarz T.M., Flechtner D. and Wright R., *Semicond. Sci. Tech.*, v. 18 №3 (2003)
79. Ekimov E.A., Sidorov V.A., Bauer E.D., Mel'nik N.N., Curro N.J., Thompson J.D., Stishov S.M., *Nature* 428 (2004) 542-545
80. Takano Y., Nagao M., Sakaguchi I., Tachiki M., Hatano T., Kobayashi K., Umezawa H. and Kawarada H., *Appl. Phys. Lett.*, v. 85, No. 14 (2004) 2851
81. Wild Ch., Herres N. and Koidl P., *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 973
82. Van der Drift A., *Phillips Research Report* 22 (1967) 267
83. Sauerer C., Ertl F., Nebel C.E., Stutzmann M., Bergonzo P., Williams O.A., Jackman R.A., *Phys. Status Solidi a*, v.186 iss.2 (2001) 241-247
84. Lee Y.C., Lin S.J., Chia C.T., Cheng H.F., Lin I.N., *Diam. Relat. Mater.* 13 (2004) 2100
85. Kraft A., *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2 (2007) 355 – 385
86. Achard J., Silva F., Issaoui R., Brinza O., Tallaire A., Schneider H., Isoird K., Ding H., Koné S., Pinault M.A., Jomard F., Gicquel A., *Diam. Relat. Mater.* 20 (2011) 145–152
87. Ternyak O., Cimmino A.A., Praver S., Hoffman A., *Diam. Relat. Mater.* 14 (2005) 272
88. Месяц Г.А., *Взрывная электронная эмиссия*, М: Физматлит (2011)
89. Месяц Г.А., Проскуровский Д.И. Импульсный разряд в вакууме, Наука, Сибирское отд. Новосибирск (1984)
90. *Fundamentals of Vacuum Microelectronics* (Ed. Wei Zhu) New York: Wiley & Sons (2000)
91. Subramanian K., Kang W.P., Davidson J.L., et. al, *Diam. Relat. Mater.*, 17 (2008) 1808
92. Wang S. G., Zhang Q., Yoon S. F., Ahn J., Zhou Q., Wang Q., Yang D. J., Li J. Q. and Shanyong S. Z., *Surf. Coatt. Technol.* 167 (2003) 143
93. Рейх К.В., Эйдельман Е.Д., Дидейкин А.Т., Вуль А.Я., *ЖТФ.* 78 вып.2 (2008) 119
94. Lu X., Yang Q., Xiao C., Hirose A., *Thin Solid Films.* 516 (2008) 4217

95. Geis M.W., Efremow N. N., Krohn K. E. et al., A new surface electron-emission mechanism in diamond cathodes, *Nature*. 393 No.4 (1998) 431
96. Proffitt S.S., Probert S.J., Wichaël M.D., et. al. Growth of nanocrystalline diamond films for low field electron emission, *Diam. Relat. Mater.*, 8 (1999) 768
97. Zhirnov V.V., Shenderova O.A., Jaeger D.L., et. al., *ФТТ*, 46 вып.4 (2004) 641
98. Рахимов А.Т., *УФН*. 170 (2000) 996
99. Liao Q., Zhang Y., Xia L., et. al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40 (2007) 6626
100. Yater J.E., Shaw J.L., Jensen K.L., Butler J.E., Pate B.B. and Feygelson T., in: *Proceedings of the 10th IVEC (Rome, Italy, 2009)*, p. 521
101. Chang X., Wu Q. and Ben-Zvi I., *Phys. Rev. Lett.*, 105 (2010) 164801
102. Lin I.N., Koizumi S., Yater J., and Koeck F., *MRS Bull.* 39, 533 (2014), [www.mrs.org/bulletin](http://www.mrs.org/bulletin)
103. Yater J.E., Shih A., Butler J.E., and Pehrsson P.E., *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 093717
104. Yater J.E. and Shih A., *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 8103
105. Зарин А.С., Кузовников А.А., Шибков В.М., Свободно локализованный СВЧ разряд в воздухе, М: Нефть и газ, 1996
106. Vikharev A.L., Ivanov O.A., Litvak A.G., *IEEE Trans. on Plasma Science*, 24 (2) (1996) 460
107. Vikharev A.L., *Journal of Technical Physics (special issue)*, 41 (1) (2000) 485
108. Гуревич А.В., Литвак А.Г., Вихарев А.Л., Иванов О.А., Борисов Н.Д., Сергейчев К.Ф., *УФН*, т.170 №11 (2000) 1181
109. Аскаръян Г.А., Батанов Г.М., Бархударов А.Э., Грицинин С.И., Корчагина Е.Г., Косский И.А., Силаков В.П., Тарасова Н.М. *Тр. ИОФАН М: Наука*, т. 47 (1994) с. 23-36
110. Батанов Г.М., Грицинин С.И., Косский И.А. и др. *Тр. ФИАН СССР* т. 160 (1985) с. 174-203
111. Lebedev Yu.A., *Plasma Sources Sci. Technol.* 24 (2015) 053001
112. Denisov G.G., Kuzikov S.V., *Proc. Intern. Workshop: Strong Microwaves in Plasmas*, Edited by A.G. Litvak, Nizhny Novgorod: IAP, 2000, 960
113. Гильденбург В.Б., Ким А.В., *ЖЭТФ*, 74 (1978) 141-147
114. Rousseau A., Granier A., Gousset G., Leprince P., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 27 (1994) 1412
115. Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A. et al., Summary table of evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement 1, *Combustion & Flame*, 98 (1994) 59
116. Варграфтик Н.В., *Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей*, М.: 1972
117. Vikharev A.L., Gorbachev A.M., Radishev D.B., Kozlov A.V., 28th ICPIG, July 15-20, (2007) Prague, Czech Republic
118. Lombardi G., Benedic F., Mohasseb F., et al., *Plasma Sources Sci Technol.*, 13 (2004) 375-386
119. Pellerin S., Musiol K., Motret O., et al., *J. Phys. D: Appl Phys.* 29 (2000) 2850
120. Prasad C.V.V., Bernath P.F., *Astrophysical Journal*, 426 (1994) 812
121. Torres J., Jonkers J., van de Sande M J, et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 (2003) L55–L59
122. Griem, Hans R., *Spectral Line Broadening by Plasmas*, Academic Press, N.Y. (1974)
123. Gicquel A., Chenevier M., Hassouni Kh., et al., *Journal of Applied Physics*, 83, №12 (1998) 7504–7521
124. Gigosos M.A., Gonzalez M.A., Cardenoso V., *Spectrochimica Acta, Part B*, 58 (2003) 1489
125. Вихарев А.Л., Горбачев А.М., Колданов В.А., Радищев Д.Б., *Физика плазмы*, 31 №4 (2005) 376-380
126. Карякин Н.И., Быстров К.Н., Киреев П.С., *Краткий справочник по физике*, государственное издательство «Высшая школа», М. 1963
127. Blochinzev D. I., *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*, 4. (1933) 501-515

128. Мицук В.Е., Козьминых М.Д., Талалаева И.В., Известия академии наук СССР, серия физическая, т. XXIII, №8 (1959) 1031-1035
129. Делоне Н.Б., Крайнов В.П., Успехи физических наук, 169, № 7 (1999) 753-772
130. Donnelly С.М., McCullough R. W., Geddes J., Diam. Relat. Mater., 6 (1997) 787-790
131. Loureiro J., Ferreira С.М., J. Phys.D: Appl. Phys., 22 (1989) 1680
132. Ferreira С.М., Loureiro J., Plasma Sources Sci. Technol., 9 (2000) 528-540
133. Shakhmatov V.A. and Lebedev Yu.A., High Temperature, v. 49, №2 (2011) pp. 257–302
134. Yousfi M., Hennad A., and Alkaa A., Monte Carlo Simulation of electron swarms at low reduced electric fields, Phys. Rev. E, 49 №4 (1994)
135. Skullerud H. R., J. Phys D, 1 (1968) 1567
136. Hassouni K., Silva F. and Gicquel A., J. Phys. D: Appl. Phys., 43 (2010) 153001
137. Mesbahi A, Silva F, Farhat S, Hassouni K, Bonnin X and Gicquel A, J. Phys. D: Appl. Phys., 46 (2013) 385502
138. Колданов В.А., Горбачев А.М., Вихарев А.Л., Радищев Д.Б., Физика Плазмы, 31 №11 (2005) 965
139. Taflove A. Advances in Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method. Boston–London: Artech House, 1998
140. Гордиец Б.Ф., Жданок С.А. Неравновесная колебательная кинетика / Под ред. М. Капители. М.: Мир, 1989
141. Гершфильд Дж., Кертисс Ч., Берд Р., Молекулярная теория газов и жидкостей, М: издательство иностранной литературы, 1961
142. Вихарев А.Л., Горбачев А.М., Иванов О.А. и др., ЖЭТФ, 120, вып.2(8) (2001) 366-378
143. Маркузе Д., Оптические волноводы, М.: «Мир», 1974
144. Смирнов Б.М., Физика слабоионизированного газа, М.: Наука, 1978
145. Колмычков В.В., Мажорова О.С., Попов Ю.П., Федосеев Е.Э. «О численном моделировании конвекции Рэлея-Бенара» Препринт ИПМ им. М.В. Келдыша РАН №7, Москва, 2007
146. Патент США № 5204210, МПК G03C 11/00, B05D 3/06, НК США 430/198; 430/350; 430/330; 427/228; 427/249; 427/402; 427/558, публ. 20.04.1993г.
147. Патент США №4925701, МПК B05D 3/06, НК США 427/38; 427/45.1; 427/99; 427/162; 427/166; 427/168; 427/249; 427/255.1; 427/255.2; 427/294; 427/402, публ. 15.05.1990г
148. Aleksenskiy A.E., Eydelman E.D. and Vul' A.Ya., Deagglomeration of Detonation Nanodiamonds, Nanosci. Nanotech. Lett., 3 (2011) 68–74
149. Wang C.S., Chen H.C., Cheng H.F., and Lin I.N., J. Appl. Phys. 105 (2009) 124311
150. Cheng H.F., Chiang H.Y., Horng C.C., Chen H.C., Wang C.S., and Lin I.N., J. Appl. Phys. 109 (2011) 033711
151. Shen Yi, Xia L., Zhang H., et. al., Plasma-induced field emission study of carbon nanotube cathode, Physical Review ST Accel.&Beams, 14 (2011) 104701
152. Himpfel F.J., Knapp J.A., Van Vechten J.A., et.al., Phys. Rev. B., 20 (1979) 624
153. Покровский Я.Е. Влияние поверхностных уровней на электрические свойства мелкозернистых пленок, ЖТФ. 24, вып.7. (1954) 1229
154. Chatterjee V., Harniman R., May P. W., Barhai P.K., Appl. Phys. Lett. 104 (2014) 171907
155. Subramanian K., Kang W.P., Davidson J.L., Jarvis J.D., Hofmeister W.H., Choi B.K. and Howell M., Diam. Relat. Mater. 15 (2006) 1126
156. Ralchenko V., Pimenov S., Konov V., Khomich A., Saveliev A., Popovich A., Vlasov I., Zavedeev E., Bozhko A., Loubnin E., Khmelnitskii R., Diam. Relat. Mater. 16 (2007) 2067
157. Zhou D., Krauss A.R., Qin L.C., et. al., J. Appl. Phys. 82 (9) (1997) 4546
158. Corrigan T.D., Gruen D.M., Krauss A.R., Zapol P., and Chang R.P., Diam. Relat. Mater. 11 (2002) 43
159. Arenal R., Bruno P., Miller D.J., Bleuel M., Lal J., Gruen D.M., Phys. Rev. B, 75 (2007)
160. Wu K., Wang E.G., Cao Z.X., et. al., J. Appl. Phys. 88 (5) (2000) 2967

161. Okano K., Yamada T., Sawabe A., Koizumi S., Itoh J. and Amaratunga G.A.J., Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 275
162. Teng K.Y., Chen H.C., Chiang H.Y., et.al., Diam. Relat. Mater. 24 (2012) 126
163. Власов И.И., Казюба М.В., Ширяев А.А., В.В. Волков, В.Г. Ральченко, В.И. Конов, Письма ЖЭТФ., 95, вып.7 (2012) 435-439
164. Ivanov O.A., Lobaev M.A., Vikharev A.L., et. al, Phys. Rev. Letters, 110 (2013) 115002
165. Watanabe T., Irie M., Teraji T., Ito T., Kamakura Y. and Taniguchi K., Jpn. J. App. Phys. 40 (2001) L715
166. Гаврилов С.А., Дзбановский Н.Н., Ильичев Э.А., Минаков П.В., Полторацкий Э.А., Рычков Г.С., Суетин Н.В Усиление потока электронов с помощью алмазной мембраны, ЖТФ, 74, вып.1 (2004) 108-114
167. Klein C.A., J. Appl. Phys. 39 (1968) 2029
168. Ito T., Watanabe T., Irie M., Nakamura J. and Teraji T., Diam. Relat. Mater. 12 (2001) 434
169. Yater J.E., Shih A., Butler J.E. and Pehrsson P.E., J. Appl. Phys. 93 (2003) 3082
170. Ivanov O.A., Isaev V.A., Lobaev M.A., et. al, Appl. Phys. Letters, 97 (2010) 031501
171. Allen M.P. and Tildesley D.J., Computer Simulation of Liquids, Oxford Science Publications, (1987, 1989) p 9
172. Database, <http://www.lxcat.laplace.univ-tlse.fr>, retrieved June 4, 2013
173. Buckman and Phelps, J. Chem. Phys. 82 (1985) 4999
174. Marques L., Jolly J., and Alves L.L., "Capacitively coupled radio-frequency hydrogen discharges: The role of kinetics", J. Appl. Phys., 102 (2007) 063305, 1-14
175. Biagi's Fortran Magboltz version 8.97, <http://consult.cern.ch/writeup/magboltz/Oct 2011>
176. Hayashi M., "Electron collision cross sections determined from beam and swarm data by Boltzmann analysis," in "Nonequilibrium Processes in Partially Ionized Gases," eds. Capitelli M. and Bardsley J.N. (Plenum Press, New York, 1990)
177. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М., Теоритическая физика III том. Квантовая механика (нерелятивистская теория), 4изд.-испр. М.: Наука, 1989
178. Cohen N., Westberg K.R., J. Phys. Chem. Ref. Data, 12 (1983)

## Список публикаций по теме диссертации

- 1A. Chernov V.V., Vikharev A.L., Gorbachev A.M., Kozlov A.V., Vul' A.Ya., Aleksenskii A.E. «The nucleation and growth of nanocrystalline diamond films in millimeter-wave CVD reactor», *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, 20: 600–605, 2012
- 2A. Ivanov O., Isaev V., Radishev D., Lobaev M., Vikharev A., Chernov V., Kozlov A. and Hirshfield J., “High Power Cold Cathode Employing Diamond and Related Films” *IEEE Plasma Science*, v. 39 №11 part 1, 2011, pp. 2794-2795
- 3A. Chernov V.V., Ivanov O.A., Isaev V.A., Radishev D.B., Vikharev A.L., Kozlov A.V., High-current electron emission of thin diamond films deposited on molybdenum cathodes, *Diamond & Related Materials* 37, 2013, 87–91
- 4A. Иванов О.А., Лобаев М.А., Чернов В.В., Вихарев А.Л., Горбачев А.М., Исаев В.А., Экспериментальное исследование сильноточных катодов на основе алмазных пленок с использованием мощного компрессора СВЧ импульсов, *Известия ВУЗов. Радиофизика*, 2014, т.57, №10, стр. 797-807
- 5A. Вихарев А.Л., Горбачев А.М., Радищев Д.Б., Чернов В.В., Козлов А.В., Исследование непрерывного СВЧ разряда в двух пересекающихся волновых пучках миллиметрового диапазона длин волн, *Известия Вузов. Радиофизика*, 2014, т.57, №12, стр. 970-982
- 6A. Ivanov O.A., Gorbachev A.M., Vikharev A.L., Lobaev M.A., Isaev V.A., Chernov V.V., Electron Emission Amplification of Cold Cathode by Two-layer Diamond Coating, *Phys. Status Solidi a*, 2015, т.212 (8), 1779-1784
- 7A. Chernov V.V., Gorbachev A.M., Vikharev A.L., Radishev D.B., Kozlov A.V., Continuous microwave discharge maintained by two crossing millimeter-wave beams in hydrogen and argon. Numerical simulation and experiment, *Plasma Sources, Science and Technology*, 2015 (в печати).
- 8A. Патент на изобретение №2471886 «Способ обработки подложек для выращивания на них нанокристаллических алмазных пленок большой площади» RU 2 471 886 С1, С23С 18/12, В82В 3/00, Патентообладатель: ИПФ РАН, Авторы: Вихарев А.Л., Чернов В.В., заявка №2011129875, Приоритет изобретения 20 июля 2011г., Зарегистрировано в государственном реестре изобретений Российской Федерации 10 января 2013г., Срок действия патента истекает 20 июля 2031 г
- 9A. Chernov V.V., Radishev D.B., Vikharev A.L., Gorbachev A.M., Kozlov A.V., Investigation of gas discharge plasma maintained in crossed millimeter wave beams, *Book of abstracts of 8th Intern. Workshop «Microwave discharges: fundamentals and applications»*, Zvenigorod, 10-14 sept. 2012.
- 10A. Vikharev A.L., Gorbachev A.M., Radishev D.B., Chernov V.V., Kozlov A.V., Microwave discharge in intersecting millimeter wave beams and its applications, *Proceedings of 8th Intern. Workshop «Microwave discharges: fundamentals and applications»*, Zvenigorod, 10-14 sept. 2012, edited by Yu.A. Lebedev; Yanus-K, Moscow, pp. 133-140
- 11A. Bogdanov S.A., Chernov V.V., Anpilov A.M., Barkhudarov E.M., Vikharev A.L., Kossyi I.A., Radishev D.B., Carbon nanoparticles as precursors for diamond growth: an alternative seeding method, *International Conference on Diamond and Carbon Materials 2013*, Riva del Garda, Italy, 2-5 September 2013
- 12A. Чернов В.В., Козлов А.В., Богданов С.А., «Исследование осаждения нанокристаллических алмазных пленок в плазмохимическом реакторе миллиметрового диапазона длин волн», материалы конференции ВНКСФ-16, г. Волгоград, 22-29 апреля 2010 года, стр. 171
- 13A. Chernov V.V., Vikharev A.L., Gorbachev A.M., Kozlov A.V., Vul' A.Ya., Aleksenskii A.E. «The nucleation and growth of nanocrystalline diamond films in millimeter-wave



- CVD reactor», тезисы международной конференции «Advanced Carbon Nanostructures-2011», г. Санкт-Петербург, 4-8 июля, 2011 г., стр. 166
- 14A. Chernov V.V., Vikharev A.L., Gorbachev A.M., Kozlov A.V., Vul' A.Ya., Aleksenskiy A.E., Ermolaeva O.L., «Nanocrystalline diamond films grown in a novel plasmochemical microwave reactor», Abstracts of III<sup>d</sup> Int. forum of nanotechnology «Rusnanotech 2010», Moscow, 1-3 November
- 15A. Vikharev A.L., Gorbachev A.M., Chernov V.V., Kozlov A.V., Radishev D.B., «CVD diamond films grown in millimeter-wave plasma-assisted reactor», Proceedings of 8<sup>th</sup> International Workshop “Strong Microwaves and Terahertz Waves: Sources and Applications”, 9-16 июля 2011 г., стр. 47
- 16A. Chernov V.V., Gorbachev A.M., «Modeling of continuous microwave discharge in two-crossed wave beams of millimeter wave band», Proceedings of 9<sup>th</sup> International Workshop “Strong Microwaves and Terahertz Waves: Sources and Applications”, 24-30 июля 2014 г.