# ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ЮЖНЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Mh (-

Тарала Виталий Алексеевич

# ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ АМОРФНЫХ, НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК АЛМАЗОПОДОБНОГО УГЛЕРОДА И КАРБИДА КРЕМНИЯ

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

### **ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Научный консультант: доктор химических наук, профессор Синельников Б.М.

Ростов-на-Дону - 2013

# оглавление

Введение	7
ГЛАВА І. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1 Кристаллическая структура карбида кремния и алмаза	14
1.2 Общие представления об углероде и его пленках	16
1.2.1 Характеристика микро- и наноструктуры аморфных пленок углерода	17
1.2.2 Характеристика микро- и наноструктуры микрокристаллических и	
нанокристаллических пленок алмаза	19
1.2.3 Влияние условий синтеза на структуру нано- и ультрананокристаллических	
пленок алмаза	24
1.2.4 Исследование алмазоподобных пленок методом Рамановской спектроскопии	28
1.3 Сравнительная характеристика методов получения пленок аморфного	
алмазоподобного углерода	34
1.4 Влияние параметров синтеза на состав и структуру пленок SiC	45
1.4.1 Гомоэпитаксия слоев SiC	45
1.4.2 Гетероэпитаксия слоев SiC	48
1.4.3 Синтез микрокристаллических пленок SiC	50
1.4.4 Влияние условий синтеза на структуру аморфных пленок карбида кремния	53
1.5 Теории зародышеобразования	56
1.6 Механизм реконструкции Гаррисона (Harrison)	59
1.7 Модели, основанные на механизме Гаррисона	63
1.8 Области применения и перспективы использования алмазоподобных пленок	
углерода	67
1.9 Области применения карбида кремния	71
1.10 Заключение к главе I	73
ГЛАВА II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛЕНОК КАРБИДА	
КРЕМНИЯ И УГЛЕРОДА	75
2.1 Материалы	75
2.2 Методика подготовки подложек	76
2.3 Характеристики экспериментальных установок ХОГФ и методика синтеза	
пленок карбида кремния	76
2.4 Характеристики установок ХОГФ и методика синтеза пленок углерода	79

2.5 Методы исследования	81
2.5.1 Просвечивающая ИК-спектроскопия	81
2.5.2 Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС)	82
2.5.3 Рентгенофазовый анализ (РФА)	82
2.5.4 Исследование морфологии поверхности (C3M)	82
2.6 Измерение толщины пленок SiC	83
2.7 Измерение толщины пленок углерода	83
2.8 Измерение внутренних напряжений в гетероструктуре a-C:H/Si	84
2.9 Измерение вольтамперных характеристик пленок а-С:Н	84
2.10 Измерение механических свойств а-С:Н	84
2.11 Определение электрохимических свойств а-С:Н	85
2.12 Разработка способа исследования и систематизации углеродных пленок путем	
анализа спектров комбинационного рассеяния	85
2.12.1 Формулировка проблемы и способа ее решения	85
2.12.2 Модель трансформации микроструктуры материала в процессе перехода от	
макро- к нано- и аморфному состоянию	88
2.12.3 Моделирование спектров комбинационного рассеяния света	93
2.13 Определение характеристических переменных спектра КРС	99
2.13.1 Определение качества спектра КРС	99
2.13.2 Построение базовой линии	101
2.13.3 Определение максимума интенсивности базового спектра	102
2.13.4 Оценка концентрации связанного водорода	103
2.13.5 Определение центра масс спектра КРС	104
2.13.6 Определение ширины спектра на полувысотах интенсивности в точках	
центра масс и максимума спектра	105
2.13.7 Оценка доли углерода с sp2- и sp3- типом гибридизации	107
2.13.8 Идентификация материала	108
2.13.9 Определение характеристического коэффициента кристалличности	110
2.14 Заключение к главе II	112

ГЛАВАШ. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЗАРОЖДЕНИЯ И РОСТА	
АМОРФНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК	113
3.1 Описание структуры кристаллических решеток карбида кремния и алмаза с	
позиции высокомолекулярных соединений	113
3.2 Результаты исследования энергетически выгодной атомарной структуры грани (100)	117
3.3 Результаты исследования атомарной структуры зародышей, образующихся на	
грани (100)	119
3.4 Результаты исследования механизма зарождения кристаллической пленки на	
грани (100)	123
3.4.1 Результаты исследования механизмов зарождения и роста кристаллических	
пленок алмаза из радикалов С2	126
3.5 Результаты исследования механизмов зарождения аморфных пленок на грани	
(100)	128
3.5.1 Результаты исследования механизмов зарождения и роста аморфных пленок	
из радикалов C <sub>2</sub>	130
3.5.2 Результаты исследования механизмов зарождения гидрогенезированных	
пленок на грани (100)	131
3.5.3 Результаты исследования механизмов образования кластеров графита на	
грани (100)	133
3.6 Результаты исследования атомарной структуры грани (111)	134
3.7 Результаты исследования атомарной структуры зародышей на грани (111)	136
3.8 Результаты исследования атомарных структур зародышей, образующихся на	
ступенях разориентированных граней (111)	139
3.9 Результаты исследования процессов зарождения и роста пленок на ступенях	
грани (111)	140
3.10 Результаты исследования процессов зарождения и роста аморфных пленок на	
гранях (111)	144
3.11 Анализ влияния условий осаждения на структуру пленок	146
3.11.1 Кинетика зарождения и роста пленок углерода на гранях (100)	146
3.11.1.1 Кинетика зарождения и роста пленок углерода на гранях (100) из димеров	
углерода	154

3.11.1.2 Кинетика зарождения и роста кристаллических пленок углерода на гранях

(100) из радикалов CH <sub>3</sub> <sup>*</sup>	165
3.11.1.3 Кинетика зарождения и роста аморфных пленок углерода на гранях (100)	
из радикалов CH <sub>3</sub> <sup>*</sup>	170
3.11.2 Кинетика зарождения и роста пленок на гранях (111)	177
3.11.3 Кинетика зарождения и роста пленок на ступенях разориентированных	
граней (111)	182
3.12 Влияние дополнительной активации газовой фазы на процессы роста пленок	185
3.13 Влияние скорости расхода источников компонентов пленки и газа-носителя	
на микроструктуру осаждаемого материала	186
3.14 Многофакторная модель	188
3.15 Оценка значений фактора скорости накопления ошибок роста	190
3.16 Заключение к главе III	194
ГЛАВА IV. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛЕНОК	
УГЛЕРОДА	197
4.1 Анализ влияния условий синтеза на скорость роста пленок углерода	197
4.2 Анализ влияния потенциала самосмещения и давления в реакторе на величину	
внутренних напряжений в гетероструктурах a-C:H/Si	203
4.3 Анализ влияния потенциала самосмещения и давления в реакторе на твердость	
пленок а-С:Н	208
4.4 Анализ влияния потенциала самосмещения и давления в реакторе на	
электрические свойства	213
4.5 Анализ результатов исследования пленок а-С:Н методом просвечивающей ИК-	
спектрометрии	219
4.6 Анализ влияния потенциала самосмещения и давления в реакторе на	
оптические свойства а-С:Н пленок	222
4.7 Анализ результатов исследования а-С:Н пленок методом КРС	225
4.8 Изучение электрохимических свойств гетероструктур a-C:H/Si	233
4.9 Анализ результатов исследования процессов роста кристаллических пленок алмаза	239
4.9.1 Анализ влияния состава газовой смеси на кристалличность пленок алмаза	
(рост из радикалов CH <sub>3</sub> *)	239
4.9.2 Анализ влияния температуры подложки на кристалличность пленок алмаза .	246
4.9.3 Анализ влияния парциального давления радикалов С <sub>2</sub> на кристалличность	

пленок алмаза	248
4.9.4 Анализ кинетики осаждения пленок алмаза из радикалов C <sub>2</sub>	250
4.9 Выводы к главе V	252
ГЛАВА V. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛЕНО	К
КАРБИДА КРЕМНИЯ	255
5.1 Кинетика осаждения тонких пленок карбида кремния	255
5.2 Анализ влияния условий осаждения на морфологию поверхности пленок SiC .	259
5.2.1 Анализ влияния температуры синтеза на морфологию поверхности пленки SiC	259
5.2.2 Анализ влияния ориентации подложки на морфологию поверхности пленки SiC	263
5.3 Анализ кристалличности и фазового состава пленок SiC по данным РФА	264
5.4 Анализ влияния условий синтеза на состав и микроструктуру пленок карбид	Ja
кремния по данным ИК-спектроскопии	. 269
5.4.1 Общие представления об ИК-спектрах карбида кремния	269
5.4.2 Анализ влияния типа активации процесса синтеза на состав и микроструктур	рy
пленок SiC	. 272
5.4.3 Анализ ИК-спектров образцов SiC, полученных из различных типов ХКС	. 276
5.4.4 Анализ ИК-спектров образцов SiC, синтезированных при различной температуре.	279
5.4.5 Анализ ИК-спектров образцов, синтезированных при различной скорост	ГИ
расхода водорода	280
5.5. Анализ состава и микроструктуры пленок SiC по данным КРС	281
5.6 Заключение к главе V	286
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	288
ЛИТЕРАТУРА	292

#### Введение

Исследование физико-технологических и физико-химических принципов создания тонких пленок аморфного, нано-, микро- и монокристаллического алмазоподобного углерода и карбида кремния, а также получение выражений, описывающих взаимосвязь условий осаждения и микроструктуры этих пленок являются актуальными, так как открывают путь к разработке новых способов и технологий осаждения этих пленок с заданными свойствами. Следует отметить, что свойства этих пленок находятся в сильной зависимости от состава и микроструктуры, поэтому могут изменяться в широких пределах. Благодаря этому на их основе разрабатываются новые элементы электронной и микросистемной техники, которые по своим эксплуатационным и тактикотехническим характеристикам превосходят аналоги, созданные на основе традиционных материалов, таких как кремний, германий, арсенид галлия и т. д.

Несмотря на имеющиеся успехи в применении пленок алмазоподобного углерода и карбида кремния в изготовлении солнечных элементов, светодиодов, приемников излучения, силовых и высокочастотных приборов, защитных, упрочняющих И просветляющих покрытий, материалы широкого ЭТИ распространения до сих пор не получили. В значительной степени такое положение дел связано с проблемами поиска оптимальных условий осаждения, по причинам сильной чувствительности микроструктуры нано-И алмазоподобных материалов к технологическим параметрам осаждения, а также нелинейностью взаимосвязей между этими параметрами, микроструктурой, составом и свойствами пленок. Попытки решить эти проблемы только экспериментальными методами, путем установления взаимосвязи между условиями синтеза и структурой или свойствами, не дают ожидаемых результатов. В то же время существующие теории кристаллизации из газовой фазы (Гиббса – Фольмера, Френкеля – Родина, Гаррисона и т. д.) недостаточно полно описывают механизмы образования аморфных и нанокристаллических материалов, а также причины существования огромного многообразия их микроструктур. Кроме того, имеется проблема диагностики микроструктуры аморфных и нанокристаллических пленок, из-за чего затруднено сравнение свойств этих пленок в том случае, если они получены различными способами или методами.

В связи с этим целью настоящей работы является определение физикохимических принципов получения аморфных и кристаллических пленок карбида кремния заданными свойствами, углерода И с составом И микроструктурой выращивании при ИХ методами химического И плазмохимического осаждения.

Для достижения цели определены следующие задачи:

1. Используя современные методы квантовой механики и квантовой химии изучить механизмы зарождения и роста пленок алмазоподобных материалов (углерода и карбида кремния).

2. Установить взаимосвязь технологических параметров осаждения и микроструктуры пленок алмазоподобного углерода и карбида кремния, а также установить влияние основных технологических факторов: температуры подложки, кристаллографической ориентации подложки, скорости расхода и парциального давления компонентов парогазовой смеси, способа активации процесса газофазного осаждения, типа источника компонентов на состав и микроструктуру этих пленок.

3. Разработать способ диагностики нано- и микроструктуры аморфных пленок алмазоподобного углерода, позволяющий количественно оценить степень аморфности этих материалов.

#### Научная новизна

1. Определены и описаны механизмы модификации и репликации «суперструктуры» поверхности монокристаллической подложки, ответственные за образование аморфных и кристаллических пленок алмазоподобного углерода.

2. Выведены выражения, позволяющие на основе единых принципов проводить анализ влияния технологических факторов осаждения из газовой фазы

8

на процессы образования пленок карбида кремния и углерода с различной микроструктурой.

3. Теоретически установлено, что причиной образования пленок алмазоподобного углерода и карбида кремния с различной микроструктурой является конкуренция между процессами репликации и модификации «суперструктуры» поверхности монокристаллической подложки, на которой реализуется процесс осаждения данных материалов.

4. Теоретически обосновано, что изменение состава и микроструктуры пленок аморфного гидрогенизированного углерода обусловлено конкуренцией процессов образования зародышей, модифицирующих «суперструктуру» поверхности.

#### Теоретическая и практическая значимость

1. Определены условия роста ориентированных микрокристаллических пленок алмаза на подложках монокристаллического кремния (100) из плазмы газовой смеси метана и аргона при температурах подложек 693 К. Получаемые пленки можно использовать как защитные покрытия и теплоотводы элементов электронной техники.

2. Разработан способ диагностики структур аморфных пленок алмазоподобного углерода, позволяющий количественно оценить степень аморфности материалов.

3. Результаты диссертационной работы легли в основу проекта, поддержанного фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе Старт 2008 № 5671р/8226 от 31.03.2008 г. и инвестором (ООО НПФ «Экситон», г. Ставрополь).

4. Результаты диссертационной работы использованы:

– при разработке способа создания SiC/Si и Diamond/Si гетероструктур фирмой ООО НПФ «ЭПИКРИСТ»: Пат. № 2499324, опубликовано 20.11.2013г. «Гетероструктуры SiC/Si и Diamond/Si, а также способы их синтеза»/ Синельников Б. М., Тарала В. А; (положительное решение 25 апреля 2013 г.) Правообладатели ЮНЦ РАН, СКФУ и ООО НПФ «Эпикрист»; при разработке методик измерения: ФР.1.28.2011.09118. МВИ 09-2009
 «Методика выполнения измерений твердости наноразмерных пленок с использованием атомно-силовой микроскопии»; ФР.1.31.2011.09119.
 МВИ 10-2009 «Методика исследования структуры и состава углеродных пленок»;

– при разработке курса лекций по дисциплине «CVD-технологии» для студентов, обучающихся в Северо-Кавказском федеральном университете по специальности 210601.65 – Нанотехнологии в электронике.

#### Реализация результатов работы

Тематика данной работы соответствует перечню приоритетных направлений фундаментальных исследований, утвержденных президиумом РАН. Работа является частью исследований, проводимых в лаборатории «Нанохимии и нанотехнологии» Южного научного центра РАН и в Научно-образовательном нанотехнологии (СКФУ) в центре фотовольтаики И рамках грантов: Минобрнауки PΦ, РНП 1.2.05 «Исследование особенностей синтеза полупроводниковых широкозонных экстремальной материалов для электроники»; Минобрнауки РФ, РНП 3.4.05 «Исследование процессов формирования аморфных гидрогенезированных пленок карбида кремния и углерода»; Минобрнауки РФ, РНП 1.1.08 «Исследование особенностей синтеза гетероэпитаксиальных тонких пленок карбида и оксида кремния»; ФЦНТП РНП 2.2.2.2.8767 «Фундаментальные исследования новых изолирующих И полупроводниковых материалов на основе аморфного и гидрогенезированного карбида кремния совместно с Кемницким техническим университетом»; DAAD, программа «Михаил Ломоносов»; Минобрнауки РФ, ФЦП «Научные и научнопедагогические кадры инновационной России», соглашение № 14.А18.21.1085 по теме «Получение и обработка функциональных наноматериалов».

#### Методы исследования

Экспериментальные исследования были направлены на получение эмпирических зависимостей состава, структуры и свойств тонких пленок алмазоподобного углерода и карбида кремния от условий химического и

плазмохимического осаждения. Эти исследования осуществлялись с применением методов ИК-спектрометрии, комбинационного рассеяния света, растровой электронной и атомно-силовой микроскопии, рентгеноструктурного анализа, склерометрии, эллипсометрии, вольтамперных характеристик. Обработка экспериментальных данных выполнялась при помощи методов аппроксимации и математической статистики.

Теоретические исследования были направлены на установление механизмов зарождения и роста пленок алмазоподобного углерода и карбида кремния, а так же на получение выражения, позволяющего на основе единых принципов проводить анализ влияния технологических факторов осаждения из газовой фазы на процессы образования пленок карбида кремния и углерода с различной микроструктурой. Эти исследования базировались на основных положениях квантовой механики, кинетической теории кристаллизации из газовой фазы Френкеля – Родина и формальной кинетики.

#### Положения, выносимые на защиту

1. Влияние парциального давления компонентов газовой смеси и температуры подложки на процессы зарождения и роста аморфных и кристаллических пленок алмаза на грани (100) определяется соотношением скоростей процессов репликации и модификации «суперструктуры» поверхности монокристаллической подложки.

2. Скорости процессов модификации «суперструктуры» поверхности монокристаллической подложки определяют влияние условий плазмохимического осаждения на кинетику роста, микроструктуру, состав и свойства пленок аморфного гидрогенезированного углерода.

 Микроструктура кристаллических пленок алмаза зависит от общего давления и концентрации водорода в газовой смеси метана и водорода в реакторе.

4. Роль процессов модификации и репликации в формировании микроструктуры пленок микро-, нано- и ультрананокристаллического алмаза в случае их получения методом плазмохимического осаждения из радикалов С<sub>2</sub>.

11

5. Кинетика процессов репликации и модификации «суперструктуры» поверхности монокристаллической подложки зависит от способа активации парогазовой смеси в случае осаждения пленок карбида кремния.

6. Установленная роль скоростей реакций релаксации дефектов замещения в процессах репликации «суперструктуры» граней (111) и (100) при осаждении микрокристаллических пленок карбида кремния из различных кремнийорганических соединений.

Степень результатов. Достоверность достоверности полученных результатов, обоснованность защищаемых положений и сформулированных выводов, обеспечены использованием современных методов исследования свойств И материалов, применением структуры, состава поверенного оборудования и аттестованных методик измерений, статистической обработкой экспериментальных результатов, сопоставлением и согласием полученных экспериментальных и теоретических результатов с результатами других авторов.

Апробация результатов. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 2005–2010 гг.); Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт-Петербург, 2006) г.); Российско-японском семинаре «Перспективные технологии и оборудование для материаловедения, микро- и наноэлектроники» (Астрахань, 2006 г., Саратов, 2007 г.); Региональной научно-технической конференции «Вузовская наука – Северо-Кавказскому региону» (Ставрополь, 2006 г.); IX Российско-китайском симпозиуме «Новые материалы И технологии» (Астрахань, 2007 г.); конференции Международной казахстанско-российско-японской научной «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (Усть-Каменогорск, 2008 г.); 9th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (Tomsk, 2008 y.); 9th International Multi-Conference on Systems, Signals and Devices (SSD), (Chemnitz, 2012y.).

12

**Личное участие автора**. Теоретические разработки и результаты экспериментальных исследований, представленные в диссертации, получены лично. Автору принадлежит инициатива постановки большинства экспериментальных и теоретических исследований, а также интерпретации полученных результатов.

**Публикации.** Общее количество публикаций – 121 печатная работа. По тематике диссертационной работы опубликовано 92 печатные работы, в том числе 27 статей и 65 тезисов докладов на международных, российских и региональных научно-технических конференциях.

#### ГЛАВА І. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

#### 1.1 Кристаллическая структура карбида кремния и алмаза.

В настоящее время известно свыше 240 политипов монокристаллов карбида кремния (SiC), которые рассматриваются как суперпозиция структур типа вюрцита и сфалерита [16, 219]. Для углерода известно около 10 политипов, из которых кубический – алмаз и гексагональный – графит наиболее хорошо изучены.

В кристаллической решетке карбида кремния каждый атом углерода (кремния) связан ковалентной связью с четырьмя атомами кремния (углерода), образуя таким образом тетраэдр (рисунок 1.1.), аналогично атомы углерода образуют кристаллическую решетку алмаза.



Рисунок 1.1 – Схема межатомных связей в карбиде кремния. Длина связи «а» – 3,08 Å и «Si-C» –1,89 Å

В общем случае политипы SiC формируются как комбинация различно упакованных слоев Si–C. Каждый отдельный Si–C-слой представляет собой плоскую поверхность состояшую из атомов кремния (Si), связанных с поверхностью атомов углерода (C). Поверхность, которая образованна двойным плоским слоем из атомов Si и C, является базовой плоскостью (0001), или кристаллографическим направлением (C-ось).

Грани кристалла карбида кремния, расположенные по нормали к С-оси, являются полярными. Одна из них состоит из атомов Si и обозначается как «Si-грань», а противоположная – из атомов углерода, обозначаетс как «С-грань» (см. рисунок 1.2). Полярность грани [0001] SiC проявляется в различии физико-химических свойств, скоростей роста грани, травления и поглощения примесей [13, 16, 91].

У алмаза полярность граней отсутствует, а каждый слой атомов углерода, расположенный по нормали к кристаллографическому направлению (111), состоит из двойных слоев С-С.



Рисунок 1.2 – Расположение атомов углерода и кремния для политипа 6H-SiC в плоскости (1120) [219]

Для описания структуры политипов SiC и алмаза используют ABC-схемы и символы Полинга, Рамсдела, Жданова, Гасиловой. Обозначения Рамсдела получили наибольшее распространение обозначения Рамсдела, котрое представляет собой натуральное число, равного числу слоев в периоде, перпендикулярном кристаллографической грани (0001), и символа, характеризующего сингонию решетки Браве: С – кубическая, Н – гексагональная, R – ромбоэдрическая, (таблица 1.1). [91]

Таблица 1.1 – Условные обозначения для политипов и степень их гексагональности [11]

Обозначения политипов			Процент
			гексагональности, %
Символы	Символы плотнейшей	Символы Жданова	
Рамсдела	упаковки (А,В,С)	(m,n)k	
(H, R, C)			
3C	ABC ABC	$\infty$	0
2H	AB AB AB	(11)	100
6H	ABCACBABCACB	(33)	33,3
15R	ABCACBCABACABCB	(23)3	40

Что же касается причин существования огромного числа политипов карбида кремния, то нет единой точки зрения на то, как условия синтеза кристалла влияют на политип. Поэтому изучение механизмов образования различных политипов остается актуальной задачей.

#### 1.2 Общие представления об углероде и его пленках

Углерод – уникальное вещество, способное образовывать материалы с различным типом химической связи и широким спектром электрофизических свойств. Так, например, алмаз, имеющий sp<sup>3</sup>-гибридизацию атомов углерода, (100)ГПа) обладает исключительно высокой твердостью И теплопроводностью (до 2000 Вт/м\*К), химической стойкостью, оптической ИК (инфракрасного) прозрачностью В диапазоне OT ДО УΦ (ультрафиолетового) излучения, широкой запрещенной зоной (5,49 эВ) [73], низкой скоростью истирания и низким коэффициентом трения [211]. Благодаря своим свойствам данный материал перспективен для создания износостойких и антикоррозийных покрытий, режущих механических антиотражающих покрытий, инструментов, защитных И элементов инфракрасной и видимой, детекторов излучения и т. д.

С другой стороны, графит, имеющий sp<sup>2</sup>-тип гибридизации, является мягким, имеет высокую удельную электропроводность и низкий

коэффициент трения, но высокую скорость истирания. Графит широко используется как твердотельный смазочный материал [292].

В зависимости от соотношения долей атомов углерода с sp<sup>3</sup> и sp<sup>2</sup>типом гибридизации могут формироваться аморфные, нано-, микро- и монокристаллические пленки алмаза или графита.

# 1.2.1 Характеристика микро- и наноструктуры аморфных пленок углерода

В последнее время большой интерес вызывают тонкие пленки аморфного углерода [247]. Высокая твердость и теплопроводность, химическая инертность и износостойкость, прозрачность в видимом и инфракрасном диапазоне позволяют использовать эти материалы в качестве покрытий для медико-биологических целей [125], в машиностроении, а также для создания приборов микро-, опто- и наноэлектроники [185, 292].

Пленки a-C:H имеют метастабильную структуру, образованную sp<sup>3</sup>- и sp<sup>2</sup>- связанными атомами углерода и содержат значительное количество водорода. Физико-химические свойства данных покрытий, определяемые соотношением концентрацией связанного в пленке углерода с sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup>-типами гибридизации, могут изменяться в широких пределах в зависимости от метода и технологических условий получения [57, 18, 82]. Кроме того, аморфная структура этих пленок устраняет требования к структурным параметрам подложки и позволяет использовать низкие температуры для их осаждения. Поэтому получение пленок a-C:H является более простым в сравнении с осаждением алмаза или графита, что позволяет получать эти слои на поверхностях легкоплавких материалов.

Аморфные пленки углерода можно условно разделить на несколько типов [292]:

1) а-С:Н пленки с высоким содержанием водорода (40 – 60 %) и атомов углерода с sp<sup>3</sup>-типом гибридизации (выше 80 %). Данные покрытия обладают низкой твердостью (< 10 ГПа), большим значением оптической ширины

запрещенной зоны (2 – 4 эВ) и большим сопротивлением. Данные материалы получили название полимероподобные пленки углерода, или a-C:H-soft;

2) пленки с концентрацией водорода менее 30 % и с концентрацией С-С связей с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации менее 65 % называют алмазоподобными, или a-C:H-hard пленками. Алмазоподобный углерод имеет запрещенную зону 1-2 эВ и характеризуется высоким сопротивлением (>10<sup>3</sup> Ом см), высокой твердостью (порядка 20 – 40 ГПа), низким трением и высокой химической стойкостью;

3) пленки с высокой долей атомов углерода с sp<sup>3</sup>-типом гибридизации (порядка 70 %) и содержанием водорода 20 – 30 % называют пленками аморфного гидрогенизированного тетраэдрального углерода (ta-C:H). Данный материал обладает высокими значениями твердости и модуля Юнга (выше 300 ГПа). Оптическая ширина запрещенной зоны данных покрытий порядка 2,5 эВ;

4) пленки с низким содержанием водорода (< 20 %) и преобладанием sp<sup>2</sup>-типом гибридизации углеродных орбиталей относят к графитоподобным.
Эти пленки обладают низким сопротивлением, низким внутренним напряжением и маленькими значениями ширины запрещенной зоны (менее 1 эВ).

Состав различных форм аморфного углерода удобнее всего отобразить на тройной фазовой диаграмме, представленной на рисунке 1.3, на которой изображены различные виды углеродных пленок в зависимости от доли атомов углерода с различным типом гибридизации и доли связанного водорода [307].

Диаграмма Феррари и Робертсона устанавливает области существования той или иной модификации углеродных пленок, однако, остается открытым вопрос о том, как, изменяя условия синтеза, можно совершать преобразования в структуре пленок с целью перехода от одной модификации к другой.



Рисунок 1.3 – Диаграмма Феррари и Робертсона, иллюстрирующая взаимосвязь микроструктуры и состава пленок углерода

# 1.2.2 Характеристика микро- и наноструктуры микрокристаллических и нанокристаллических пленок алмаза

Работы по синтезу и исследованию пленок алмаза были начаты во второй половине прошлого века. Среди пионеров этих работ можно выделить Спицына Б.В. и Дерягина Б.В. [6, 92,93]. В настоящее время кристаллический алмаз подразделяется на монокристаллический и поликристаллический. Разновидностями поликристаллического алмаза являются: MicroCrystalline микрокристаллический (MCD Diamond), (NCD NanoCrystalline нанокристаллический Diamond) И ультрананокристаллический (UNCD – UltraNanoCrystalline Diamond). Все три разновидности представляют собой твердые вещества, состоящие из монокристаллических кластеров, отдельных алмазных называемых кристаллиты, соединенных между собой граничной фазой ( $\Gamma \Phi$ , GB – Grain Boundaries). Термины MCD, NCD и UNCD используются для обозначения поликристаллического алмаза с различными размерами кристаллитов. На данный момент нет однозначной классификации, строго разделяющей понятия MCD, NCD, UNCD между собой. В разных источниках эти термины часто используются по усмотрению авторов. Анализ зарубежных статей по данной теме показал, что наиболее часто используются две классификации, представленные на рисунке 1.4.

Первая классификация является наиболее часто встречаемой, так как в большинстве экспериментальных работ, например [236, 241, 290, 291, 349], представлены поликристаллические пленки алмаза с размером кристаллитов в диапазоне 50 – 700 нм, и авторы предпочитают называть такой материал нанокристаллическим, а при размере кристаллитов менее 20 – 30 нм, пользоваться термином UNCD.

Вторая классификация реже встречается в литературе [152, 251, 345], но ее концепция удовлетворяет общепринятому понятию о наноматериалах, т. е. когда наноматериалом называется вещество, в котором размеры составных объектов должны быть менее 100 нм.



Рисунок 1.4 – Две классификации поликристаллического алмаза по размеру кристаллитов: а) источник [236, 241, 290, 291, 349], б) источник [152, 251, 345]

Кроме классификации по размеру кристаллитов, существуют еще два критерия, характеризующие эти три вещества: параметры формы и структуры кристаллитов и параметры граничной фазы.

По данным электронной и атомно-силовой микроскопии [162, 176, 269, 278, 290, 347], форма кристаллитов для MCD, NCD и UNCD различна. Резкие

очертания граней кристаллиты начинают приобретать при размерах порядка 300 - 500 нм. При размерах менее 80 - 100 нм кристаллиты полностью теряют грани и располагаются вплотную друг к другу без явно видимых границ. Пример показан на рисунке 1.5. У NCD форма кристаллитов, с размером порядка 100 - 300 нм, может быть ограненной или округлой. В работе [252] такие образцы разделяют на f-NCD (facetted – ограненный); и с-NCD (cauliflower – цветная капуста). Основная разница между такими материалами заключается в параметрах граничного слоя кристаллитов. Нужно отметить, что образцы с фиксированным размером кристаллитов встречаются редко. В большинстве случаев имеется разброс по размеру и форме. Отклонения в размере кристаллитов ±30 – 60 % характерно для NCD и UNCD, однако разброс по размерам ±300 % также встречается.

Микрокристаллические пленки алмаза, как правило, растут колоннообразно. Это связано с тем, что горизонтальная скорость роста кристаллитов гораздо меньше вертикальной. Диаметр таких кристаллитов определяется концентрацией зародышей в момент начала синтеза.

В работе [252] сообщается, что для NCD характерны два механизма роста. Первый подобен механизму роста MCD. Отличие состоит в том, что по мере роста наноразмерные колонны кристаллитов NCD, сливаясь между собой, образуют более крупные объекты. При толщине осажденной пленки более микрометра структура соответствует MCD пленке алмаза. Такой механизм наблюдался при использовании механической предварительной обработки подложки наноалмазными порошками. Подобный механизм роста NCD наблюдался авторами [278] при использовании газовых смесей метан/водород без инертных газов. Второй механизм реализуется в случае, если рост кристаллитов не происходит колоннообразно.

Существенные различия MCD, NCD и UNCD обусловлены параметрами граничной фазы (ГФ): толщиной, соотношением типов гибридизации содержащихся атомов углерода, плотностью, однородностью, механической стабильностью и прочностью.

21



Рисунок 1.5 – Типичная форма алмазных кластеров микрокристаллического (MCD), нанокристаллического (NCD) и ультрананокристаллического алмаза (UNCD)

В [290, 306, 349] показано, что средняя толщина ГФ у NCD может варьироваться от 2 – 3 атомарных слоев до 5 – 7, а доля составляющих ГФ атомов достигает порядка 10 – 15 %. У UNCD ГФ может быть тонкой до 2 - 5 Å или может практически полностью отсутствовать.

Следующий параметр  $\Gamma \Phi$  – это соотношение количества атомов углерода с sp<sup>2</sup>- и sp<sup>3</sup>-типом гибридизации. Этот параметр влияет на механические, оптические и электрические свойства. В работе [306] проведено компьютерное моделирование, позволяющее оценить соотношение sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup>-углерода, содержащегося в ГФ UNCD. Пример кластера, использованного при моделировании, представлен на рисунке 1.6. Результаты моделирования показали, что порядка 40 % атомов граничной фазы имеют sp<sup>2</sup>-тип гибридизации связей [364].

Изначально можно полагать, что при большом содержании sp<sup>2</sup>-связей ΓФ NCD твердость будет углерода в алмаза, его ниже. чем у монокристаллического. Но это не всегда так. Твердость NCD и UNCD в среднем такая же или несколько выше твердости MCD. В [255] показано, что sp<sup>2</sup>-связь между атомами углерода прочнее, чем sp<sup>3</sup>: 420 и 360 ккал/моль соответственно (благодаря этому факту углеродные нанотрубки обладают чрезвычайно высокой прочностью на разрыв). Кроме того, толщина ГФ, как правило, порядка нескольких нм и менее, что не позволяет углероду с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации из-за наличия углерода с sp<sup>3</sup>-типом образовывать

обширные графитовые структуры. Атомы углерода с  $sp^2$ - и  $sp^3$ -типами гибридизации в ГФ оказываются тесно переплетены (рисунок 1.6). В результате механическая стабильность граничной фазы остается достаточной для сохранения высокой твердости объемного материала. Кроме того, ГФ в МСD механически менее стабильна и прочна по сравнению с ГФ в NCD и UNCD [147]. Механическая прочность граничной фазы начинает существенно уменьшаться при увеличении общей концентрации углерода с  $sp^2$ -типом гибридизации: с 10 – 12 % до 20 % и более [162].



Рисунок 1.6 – Модель ультрананокристаллического алмаза. Атомы монокристаллических кластеров представлены маленькими и белыми. Атомы граничной фазы представлены крупными: черные с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации, светлые с sp<sup>3</sup>-типом. Структура оптимизирована [364]

Граничные слои имеют меньшую плотность, чем кристаллиты. Вследствие этого, при легировании UNCD и NCD, примесные атомы располагаются преимущественно в граничных слоях, так как это наиболее энергетически выгодно [364]. Именно благодаря наличию развитой образцов межкристаллитной границе UNCD И NCD они более легированию, монокристаллический предрасположены К чем ИЛИ микрокристаллический алмаз. В работе [190] показано, что энергетически внедрение легирующих атомов в ГФ выгоднее, чем в кристаллит.

Следующей характеристикой алмаза является содержание водорода, наибольшее количество которого содержится в граничной фазе, а общая концентрация может достигать 8 – 10 % для всех видов [290].

Таким образом, микро- и наноструктура кристаллических UNCD, NCD и MCD может быть представлена кристаллитами, образованными атомами углерода с sp<sup>3</sup>-типом гибридизации и граничной фазой, образованной углеродом с sp<sup>2</sup>- и sp<sup>3</sup>-типами гибридизации.

## 1.2.3 Влияние условий синтеза на структуру нано- и ультрананокристаллических пленок алмаза

На микро- и наноструктуру UNCD и NCD оказывает влияние концентрация метана в водороде. Так, в частности, авторы работы [176] исследовали влияние концентраций метана на процессы получения углеродных пленок.

На микрофотографиях образцов (рисунок 1.7), полученных при 1 % содержании реакционной смеси, можно наблюдать метана В алмаза микрокристаллическую структуру с ясно различимыми кристаллитами и четкими гранями. При использовании газовой смеси с концентрацией метана 6 % были получены шарообразные агрегаты игольчатых образований.

Этот результат согласуется с результатами авторов [153], которыми были синтезированы углеродные пленки при концентрациях метана 3, 4 и 5 %, соответственно. Микрофотографии полученных пленок приведены на рисунке 1.8, из которых видно, что при концентрации метана более 3 % кристаллиты с четкими гранями в структуре пленок отсутствуют.

Авторы [282] использовали смесь, содержащую 1 % метана, и получили образцы со структурой, характерной для NCD. При концентрациях метана 9 % и 17 % метана также были получены нанокристаллические пленки алмаза (рисунок 1.9).



Рисунок 1.7 – Микрофотографии пленок, синтезированных при концентрациях метана: а) 6 %, б) 1 %, в) 1 %



Рисунок 1.8 – Микрофотографии пленок, полученных при концентрациях метана: a) 3 %, б) 4 %, в) 5 %



Рисунок 1.9 – Микрофотографии пленок, синтезированных при концентрациях метана: а) 1 %, б) 9 %, в) 17 %

Сравнительный анализ результатов [153, 176, 282] показывает, что концентрация метана влияет на микроструктуру пленок. Однако абсолютные значения концентраций метана в газовых смесях, при которых синтезируются MCD, NCD и UNCD, у различных авторов различны, что дает

противоречивую информацию об условиях синтеза алмазных пленок с заданной структурой.

Кроме концентрации метана, на структуру пленок влияют и другие параметры. В работе [286] были получены пленки углерода при концентрациях метана 1 – 1,4 %. При добавлении в газовую смесь CO<sub>2</sub> в концентрации 3,8 % были получены микрокристаллические пленки алмаза (рисунок 1.10а). При увеличении концентрации метана с 1 % до 1,4 % синтезировались нанокристаллические пленки (рисунок 1.10б). В условиях высокой концентрации аргона синтезировались ультрананокристаллические пленки алмаза (рисунок 1.10в).



Рисунок 1.10 – Микрофотографии пленок, синтезированных при концентрациях компонентов газовой смеси: a) 1 % CH<sub>4</sub>, 3,8 % CO<sub>2</sub>, 95,2 % H<sub>2</sub>; б) 1,4 % CH<sub>4</sub>, 3,8 % CO<sub>2</sub>, 94,8 % H<sub>2</sub>; в) 1 % CH<sub>4</sub>, 97,5 % Ar, 1,5 % H<sub>2</sub>

Авторами было установлено, что при увеличении концентрации аргона размер кристаллитов падает. При концентрации аргона 10 % размер кристаллитов составил 0,1 – 1 мкм. Увеличение концентрации аргона до 30 % привело к уменьшению размеров кристаллитов, а при концентрации 70 % размер кристаллитов достиг ~10 нм.

В работе [153] представлены результаты исследования влияния концентрации аргона на размер кристаллитов алмаза (рисунок 1.11).



Рисунок 1.11 – Микрофотографии пленок, синтезированных при концентрациях компонентов газовой смеси: a) 1 % CH<sub>4</sub>, 10 % Ar, 89 % H<sub>2</sub>; б) 1 % CH<sub>4</sub>, 30 % Ar, 69 % H<sub>2</sub>; в) 1 % CH<sub>4</sub>, 70 % Ar, 29 % H<sub>2</sub>

Приведенные данные согласуются с результатами авторов [290] (рисунок 1.11.1), которые показали, что уменьшение размеров кристаллитов от 2.24 мкм до 40 нм происходит при увеличении концентрации аргона от 60 до 95 %.



Рисунок 1.11.1 – Микрофотографии пленок, синтезированных при концентрациях аргона: a) 60 %, б) 80 %, в) 90 %, г) 95 %

Таким образом, анализ влияния условий осаждения на микро- и наноструктуру UNCD, NCD и MCD показывает, что при увеличении концентрации метана или при увеличении концентрации аргона в газовой смеси размеры кристаллитов уменьшаются, однако, при близких значениях составов парогазовых смесей, различные авторы синтезировали образцы с различной структурой. Данное обстоятельство не позволяет использовать полученные результаты для разработки технологий синтеза материалов с заданной структурой, а следовательно, и свойствами. Необходимы дополнительные исследования, чтобы определить не только характер, но и степень влияния каждого из технологических параметров на микро- и наноструктуру UNCD, NCD и MCD.

# 1.2.4 Исследование алмазоподобных пленок методом Рамановской спектроскопии

Рамановская спектроскопия является одной из методик, позволяющих получить информацию о структуре и составе углеродных пленок. В основе метода лежит снятие Рамановских спектров и последующая их расшифровка. Типичный спектр представляет собой кривую с пиками в диапазоне волновых чисел 10 – 8000 см<sup>-1</sup> [293]. Рамановские спектры являются индикаторами различных химических связей. Углерод с sp<sup>2</sup>- и sp<sup>3</sup>-типами гибридизации имеет соответственно свои отличительные спектры.

Типичные спектры аморфного алмазоподобного углерода MCD, NCD и UNCD представлены на рисунках 1.12 и 1.13.

Как видно из представленных рисунков, спектры различных образцов углеродных пленок имеют существенные различия. Так, в частности, спектр монокристаллического алмаза имеет одну узкую полосу при 1332 см<sup>-1</sup>, спектр монокристаллического графита имеет также узкую полосу в области 1600 см<sup>-1</sup>.

Между тем аморфный алмазоподобный углерод a-C, a-C:H, ta-C:H, ta-C, a также UNCD и NCD имеют широкие спектры, представляющие собой суперпозицию нескольких полос поглощения (ПП). Сам факт существования широких ПП указывает на присутствие кластеров с различной структурой.



Рисунок 1.12 – Характерные Рамановские спектры углеродных пленок

Следует также отметить, что для получения Рамановских спектров используются лазеры, работающие на различных длинах волн. При этом, в зависимости от типа лазера, спектр комбинационного рассеяния меняется. На рисунке 1.14 представлены Рамановские спектры одного UNCD образца (размер кристаллитов 3 – 5 нм), полученные с использованием трех разных лазеров.



Рисунок 1.13 – Типичные Рамановские спектры различных видов кристаллических пленок: a) [305], б) [346], в) [330], г) [190], д) [236], е) [289], ж) [305], з) [251]



Рисунок 1.14 – Рамановские спектры, снятые с одного и того же образца [251]

Данное обстоятельство указывает на то, что сопоставление результатов исследования возможно только в случае, если спектры были получены при использовании лазеров, работающих на одной и той же длине волны. Чаще всего используют лазер с длиной волны 514,5 нм. В связи с этим в

дальнейшем будем акцентировать внимание на результатах исследований, полученных при помощи лазера с длиной волны 514,5 нм.

В таблице 1.2 представлены пики, которые могут наблюдаться на Рамановских спектрах алмазоподобных пленок углерода.

Таблица 1.2 – Основные полосы углерода, присутствующие на Рамановском спектре [251,289]

Положение	Характерная	Во сколько раз
полоди	пириктерния	
полосы,	ширина,	интенсивность полосы выше
CM	CM <sup>-1</sup>	интенсивности полосы при
		$1332 \text{ cm}^{-1*}$
1140	80	1 или 57
1200	100-200	233
1300	130	233
1315-1330		
1332	7	1
1345-1358	до 250	176
1430-1480	80	233
1560-1580	110	57

\*- при аналогичном содержании соответствующей фазы

Следует отметить, что однозначного ответа на природу того или иного пика в настоящее время нет. Так, в частности, в разных источниках полосе 1140 см<sup>-1</sup> приписывают различную природу. Авторы [284] предполагают, что полоса может соответствовать как углероду с  $sp^2$ -типом гибридизации, так и аморфному углероду с  $sp^3$ -типом или смеси  $sp^3/sp^2$ . Авторы [251] утверждают, что полоса соответствует UNCD алмазу, в частности  $sp^3$ -фазе UNCD кристаллитов. Авторы [305] утверждают, что полоса присутствует только в NCD и UNCD образцах. Между тем авторы ряда работ [20, 162, 283], высказывают мнение, что данная полоса возникает только в том случае, если размеры кристаллитов менее 100 нм, и это единственное условие ее появления в спектре комбинационного рассеяния.

По мнению авторов [289], полосы в области 1200 и 1300 см<sup>-1</sup> возникают у NCD и UNCD алмаза и соответствуют аморфному углероду, размещенному в граничной фазе. Интенсивность данных полос связана с долей граничной фазы в матрицах NCD и UNCD.

1332  $CM^{-1}$ области Природа полосы В установлена ЭТО характеристический пик монокристаллического кубического алмаза [251, 289, 305], который описывается кривой лоуренциан-гауссиан. Типичная ширина пика около 7 - 10 см<sup>-1</sup>, в случае перехода от MCD к NCD и далее к UNCD ширина данного пика увеличивается и затем он исчезает, в тетрагональных и аморфных пленках не проявляется совсем.

Для аморфных пленок алмазоподобного углерода характерна полоса в области 1345 – 1358 см<sup>-1</sup> – так называемый D-пик, который соответствует поликристаллическому графиту. По мере уменьшения кристаллитов графита интенсивность пика снижается и происходит его уширение, а положение максимума смещается в область больших длин волн [289].

В интервале частот 1430 – 1480 см<sup>-1</sup> возникает пик, характерный только для NCD или UNCD алмаза, и является характеристическим для этих материалов, так же как и пик на 1180 см<sup>-1</sup> [155, 283]. В [289] авторы приписывают полосы в диапазоне частот 1430 – 1480 см<sup>-1</sup> аморфному углероду. Между тем авторы работ [236, 251, 330] сообщают, что полосы в диапазоне частот 1430 – 1480 см<sup>-1</sup> совместно с полосой при 1140 см<sup>-1</sup> соответствуют транс-полиацетилену, который образуется в граничной фазе.

Полосы в области 1560 – 1580 см<sup>-1</sup> – получили название G-пик. Он присутствует в монокристаллическом графите и соответствует колебаниям углерода с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации. Данный пик описывается гауссианом. При разупорядочении кристаллической структуры графита происходит уширение этого пика.

При разложении Рамановских спектров на составляющие пики нужно учитывать различную чувствительность аппаратуры к тем или иным излучательным модам [289]. Так, например, интенсивность D- и G-пиков в спектре КРС выше интенсивности пика при 1332 см<sup>-1</sup> в 176 и 57 раз соответственно.

Необходимо отметить, что достоверность разложения на индивидуальные полосы вызывает сомнения, так как NCD, в большей **UNCD** аморфные степени И пленки углерода имеют сильную люминесценцию, вносящую погрешность в разложение на индивидуальные полосы. Наиболее остро стоит проблема разложения на индивидуальные полосы Рамановских спектров аморфного алмазоподобного углерода.

Немаловажным моментом исследования алмазоподобных пленок углерода методом Рамановской спектрометрии является выбор режимов проведения эксперимента. Проводимые авторами [324] исследования показывают, что положение G-пика и его ширина на полувысоте зависят от мощности лазерного излучения. Как правило, повышение мощности лазерного излучения ведет к смещению положения максимума G-пика в область более низких значений волнового числа, при этом ширина его увеличивается (рисунок 1.15).



Рисунок 1.15 – Зависимости положения максимума G-пика и его ширина на полувысоте от мощности лазерного излучения [324]

По мнению авторов [324], наблюдаемое смещение положения G-пика связано с разрушением упорядоченных кластеров углерода с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации и преобразованием их в неупорядоченное состояние, при этом

сам процесс является необратимым. Уменьшение мощности излучения (после эксперимента с высокой мощностью) не приводит к изменению положения максимума. Следовательно, для получения достоверной информации необходимо точно подбирать режимы лазерного излучения: с одной стороны, достаточно мощного, чтобы уровень шумов не затруднял анализ, а с другой стороны, чтобы не происходило разрушение созданной в результате синтеза матрицы материала.

Между тем сам факт, что качество получаемой информации и ее адекватность реальной микроструктуре сильно зависит условий ОТ исследования образцов методом Рамановской спектрометрии указывает на что методика исследования и анализа результатов нуждается в TO. совершенствовании. Следовательно, для глубокого изучения структуры данных материалов необходимо разработать новую методику исследования. Данная методика должна опираться на характеристические особенности Такими спектра В целом, а не на индивидуальные полосы. характеристическими величинами могут стать: центр масс спектра, ширина спектра на полувысоте, положение максимума спектра и отношение интенсивностей в точке максимума и в точке, отвечающей центру масс, и т. д.

# **1.3** Сравнительная характеристика методов получения пленок аморфного алмазоподобного углерода

## Метод химического осаждения из газовой фазы с горячей нитью (HF CVD)

На рисунке 1.16 представлена типичная схема реактора, используемого для синтеза пленок углерода методом горячей нити. В этом методе однородность осаждаемых пленок зависит от скорости потока и переноса активных частиц к подложке. В случае осаждения аморфных пленок подложка нагревается до 200 <sup>о</sup>C, а случае осаждения нано- и микрокристаллических слоев до 800 – 1000 °C.

34



Рисунок 1.16 – Реактор с горячей нитью

С целью увеличения скорости роста пленок метод горячей нити авторами [248] был модифицирован. Модификации подвергся тепловой узел реактора путем подведения положительного потенциала к подложке. В результате чего, в процессе роста, углеродная пленка подвергалась воздействию потока электронов, которые подавляли процесс перехода хемосорбированных атомов и радикалов углерода с sp<sup>3</sup>-типом гибридизации состояние с sp<sup>2</sup>-типом. Согласно [350], использование положительного В потенциала подложки величиной 100 В позволяет увеличить скорость аморфных гидрогенизированных осаждения пленок углерода ДО 80 – 160 нм/мин.

Главным недостатком этого метода является загрязнение материалом спирали осаждаемого углеродного слоя. Чаще всего в качестве материала спирали используется тантал, молибден или вольфрам. Тем не менее метод получил широкое распространение в лабораторных исследованиях.

#### Методы плазмохимического осаждения из газовой фазы

Первым способом возбуждения плазмы являлся СВЧ-разряд [320], Схема реактора плазмохимического осаждения представлена на рисунке 1.17. Этот реактор состоит из кварцевой трубы внутри, которой расположен подложкодержатель. Кварцевая труба подключается к вакуумной системе и системе напуска реагентов и помещается в полость микроволнового резонатора. Для осаждения пленок требуется, чтобы плазма сформировала шар, соприкасающийся только с подложкой.

Процесс осаждения пленки ведут при давлении 5.3 – 13 кПа. Концентрации углеводорода в смесях составляют от 0.1 до 100 %. Рабочая частота ВЧ возбуждения 13.56 МГц или 2.45 ГГц. Скорость осаждения пленки составляет 16 – 200 нм/мин.



Рисунок 1.17 – Плазмохимический реактор с СВЧ-плазмой

Авторы [343] утверждают, что скорость осаждения можно повысить в реакторах магнетронного типа, который представляет собой вакуумную камеру, с помещенным в нее ВЧ-электродом, являющимся одновременно подложкодержателем. Рабочее давление в реакторе составляет порядка 0.2 Па. Скорости роста пленок достигают 130 нм/мин.

Авторы [313] попытались совместить достоинства ВЧ- и СВЧ-методов, что привело к созданию двойного ВЧ – СВЧ разряда. Было показано, что основную роль (в процессе осаждения пленок) играет СВЧ-разряд, а ВЧ-напряжение создает потенциал самосмещения.

Авторами [247] была использована CVD-установка схема, которой представлена на рисунке 1.18. В данной системе разряд возбуждался между двумя электродами разной площади. Верхний электрод и стенки реактора
заземлены. Подложка располагалась на нижнем электроде. При подаче ВЧнапряжения к нижнему электроду между подложкой и плазмой создавалось постоянное смещение. Потенциал самосмещения зависел от геометрических факторов, давления газа и подводимой ВЧ-мощности.

В ходе экспериментов были получены серии образцов а-С:Н пленок из метана и этана в диапазоне давлений от 3 до 30 Па, при потенциалах самосмещения от -100 до -1000 В.



Рисунок 1.18 – Схема плазмохимической установки

По утверждению авторов [344], повысить скорость роста пленок до 300 нм/мин возможно путем применения, стимулированного плазмой разряда постоянного тока. В этом методе постоянное напряжение, которое составляет от 500 до 1000 В прикладывается к двум электродам. Один из этих электродов является подложкодержателем и обладает отрицательным потенциалом самосмещения. Рабочее давление в реакторе составляет от 0,1 до 0,3 Па. Осаждаемые пленки характеризуются меньшими внутренними механическими напряжениями в сравнении с пленками, выращенными в ВЧплазме.

На свойства и структуру аморфных алмазоподобных пленок углерода сильно влияет тип реактора и метод осаждения. В таблице 1.3 приведена зависимость скорости роста пленок от метода осаждения.

CVD-реактор с	Реактор магнетронного	CVD-реактор с
использованием СВЧ-	типа использованием	
разряда		разряда на постоянном
		токе
80 нм/мин	130 нм/мин	300 нм/мин

Таблица 1.3 – Зависимость скорости роста пленок от метода осаждения

Алмазоподобные углерода получают пленки также методом электронного циклотронного резонанса (ЭЦР), данная технология позволяет осуществлять низкотемпературные технологические процессы (до 600 К) [214]. Источник плазмы ЭЦР-разряда представляет собой расположенные вдоль стенки вакуумной камеры и параллельно друг другу СВЧ-антенны в виде стержней, которые с одного конца соединены через герметичные СВЧ-вводы с источником СВЧ-энергии, а с другого конца замкнуты на корпус вакуумной камеры. Схема устройства реактора представлена на рисунке 1.19. За пределами вакуумной камеры, напротив каждого из стержней, расположены постоянные магниты. Источник может иметь плоскую либо цилиндрическую конфигурацию. В первом случае плоская подложка размещается в вакуумной камере параллельно СВЧ-антеннам. Источник цилиндрической конфигурации предназначен для обработки цилиндрических подложек, размещенных в вакуумной камере соосно с источником. Источник позволяет обрабатывать потоком плазмы подложки с площадью рабочей поверхности 1000 см<sup>2</sup> и более [194].

Авторы [27] для осаждения пленок использовали плазму паров этанола в микроволновом газовом разряде с ЭЦР. Параметры осаждения составляли: давление 1 Па, температура подложкодержателя 300 °C, СВЧ-мощность – 250 Вт, ускоряющий потенциал варьировался в пределах +300 – -300 В. Пленки, полученные при положительном потенциале на подложке, имели коэффициент пропускания от 60 до 75 %, удельное сопротивление не превышало нескольких Ом·м. Рентгеноструктурные исследования показали преимущественное содержание мелкокристаллической фазы графита. Тогда как пленки, полученные при отрицательных смещениях, имели электропроводность до 10<sup>7</sup> Ом·м, коэффициент пропускания >85 %. Анализ рентгенограмм показал преимущественное содержание алмазоподобной фазы гексагональной решеткой углерода с трех различных структурных модификаций, а также небольшие включения фазы графита. Таким образом, чтобы получить алмазоподобные пленки углерода, необходимо приложить отрицательный ускоряющий потенциал на подложку.



Рисунок 1.19 – Схема источника СВЧ ЭЦР-плазмы: 1 – делитель мощности; 2 – магниты; 3 – антенны; 4 – подложкодержатель; 5 – подложка; 6 – камера плазмообразования

Попытка отделить зону плазмообразования от подложки и повысить контроль за энергией ионов привела к созданию метода плазменно-лучевого осаждения. Как правило, подобного рода реакторы включают ограниченную магнитным полем зону горения ВЧ-плазмы. Ионы из зоны плазмы вытягивают через сетку, которая находится под самосмещенным ВЧпотенциалом.

Плазменно-лучевая система способна работать на постоянном токе. В этом случае применяют схему, состоящую из анода, а так же заземленных катода и антикатода расположенных по обеим сторонам анода и находящихся в магнитном поле. Благодаря более низкому потенциалу катода В сравнении с потенциалом антикатода, положительные ИОНЫ выталкиваются в направлении подложки. В этом методе, из-за высокой плотности плазмы от  $10^{10}$  до  $10^{13}$  см<sup>-3</sup>, низкому давлению в реакторе от  $10^{-4}$ до 10<sup>-2</sup> Па, объемному характеру разряда и высокой плотности тока разряда от 10 до 100 мА/см<sup>2</sup>), удается достигать высоких степеней диссоциации и ионизации рабочего газа [223]. При этом, в зависимости от режимов осаждения, изменялись скорость роста и свойства образующихся пленок. Так, при скорости роста 20 – 30 нм/мин были получены пленки с шириной запрещенной зоны 2 – 2.5 эВ, 10 нм/мин – 2.8 – 3.2 эВ и 4 нм/мин – 3.5 эВ соответственно.

Koidl и др. [224] показали, что материал источника углерода не оказывает влияния на свойства получаемых аморфных гидрогенизированных пленок, если напряжение смещения на подложке превышает некоторое значение (-100 В). Однако сам предел напряжения зависит от давления паров во время синтеза. Таким образом, можно сказать, что выше некоторой энергии природа предшественника не воздействует на свойства покрытий.

В работе [311] был использован метод получения пленок в плазме тлеющего разряда. Авторами показано влияние исходного углеводорода, давления в камере и мощности разряда. Было показано, что при давлении от 001 до 0,03 Па и при мощности разряда от 10 до 13 Вт из паров толуола, циклогексана и октана, растут углеводородные пленки с показателем преломления 2,3 – 2,4, а их ИК-спектры соответствуют алмазоподобным гидрогенезированным пленкам (a-C:H-hard). Тогда как при давлении 0,03 Па и мощности разряда 2 Вт из паров толуола и октана происходит осаждение покрытий с показателем преломления 1,64 – 1,55, ИК-спектры которых соответствуют а-C:H-soft или, как их еще называют, полимероподобным гидрогенизированным пленкам. Таким образом, свойства растущей пленки определяются энергией частиц в плазме, поскольку чем больше мощность разряда, тем большую энергию имеют положительные частицы и тем интенсивнее процесс конденсации.

40

Суздальцев С.Ю. и др. [100] для осаждения пленок использовали плазму паров этанола в микроволновом газовом разряде с электронным (ЭЦР). циклотронным резонансом Пленки, полученные при низких температурах и давлениях 1 Па, 5 Па и 0,05 Па, имели желтый цвет, были рыхлыми, их сопротивление не фиксировалось, какая-либо кристаллическая структура также не фиксировалась. При снижении температуры от 250 до 150 °С (при прочих равных условиях) происходило осаждение прозрачных алмазоподобных пленок. Таким образом, при фиксированном давлении в реакторе существует некая критическая температура (зависящая от этого давления). выше которой происходит преимущественное осаждение алмазоподобных пленок.

В работах [237, 333, 356] пленки получали методом ВЧ-осаждения (13,56 МГц) на кремниевые подложки из метана и его смеси с аргоном. При ВЧ мощности 60 Вт, общем давлении 9 Па и процентном содержании метана в реакционной смеси 10, 50, 60, 100 % авторами были получены образцы углеводородных пленок с плотностью 1,63, 1,62, 1,75 и 1,85 г/см<sup>3</sup> соответственно. При концентрации метана 100 % и ВЧ-мощности 5, 15, 45 и 60 Вт, плотность осаждаемых пленок составила 1,71, 1,69, 1,72, 1,85, т. е. при фиксированной мощности важным параметром, определяющим свойства пленок, является содержание реагента в реакционной смеси, которая в свою очередь оказывает влияние при постоянном содержании реагента.

Следующим из наиболее распространенных методов осаждения пленок является метод магнетронного распыления [234]. Этот метод относится к методам ионно-плазменного распыления, в которых распыление осуществляется за счет бомбардировки поверхности мишени ионами рабочего газа. В сравнении с обычными методами ионно-плазменного распыления, скорости распыления в магнетронной системе в 50 – 100 раз выше. Высокая скорость распыления материала в магнетронной системе распыления определяется высокой плотностью ионного тока на мишень.

41

Высокая плотность ионного тока достигается за счет локализации плазмы у поверхности мишени с помощью сильного поперечного магнитного поля.

В условиях ВЧ-разряда или разряда на постоянном токе в магнитном плде при давлениях в реакторе порядка 4x10<sup>-2</sup> Па, можно получить углеродные слои со скоростью осаждения порядка 2,5 нм/мин [313].

При распылении мишени при помощи ионного источника, скорость осаждения то же может достигать 2,5 нм/мин. В этом случае рабочее давление процесса повышается до  $6 \times 10^{-2}$  Па. Если для экспонирования растущего слоя применить дополнительный ионный источник, то можно увеличить в пленке долю атомов углерода с sp<sup>3</sup>-типом гибридизации [343].

На рисунке 1.20. представлена типичная схема магнетронной системы распыления мишени.



Рисунок 1.20 – Схема магнетронной системы распыления мишени: 1 – мишень; 2 – система магнитов; 3 – зона распыления; 4 – магнитные силовые линии; 5 – поток распыляемого вещества; 6 – подложка; 7 – подложкодержатель

Основными элементами магетронной системы являются мишень (1) и система магнитов (2). Приложение электрического поля между мишенью (1) и подложкодержателем (7) ведет к появлению аномального тлеющего разряда. Замкнутое магнитное поле, локализует этот разряд вблизи

поверхности мишени. Положительные ионы, ускоряемые электрическим полем и бомбардируют мишень (катод), в результате происходит ее эмитированные с распыление. Электроны, катода под воздействием бомбардировки плазмой, ионной попадают В область скрещенных магнитного и электрического полей. В результате плотность плазмы в этой области значительно возрастает, что ведет к увеличению плотности ионов вблизи поверхности мишени, к возрастанию интенсивности ee бомбардировки ионами и к существенному повышению скорости распыления мишени. Как результат, к возрастанию скорости осаждения пленки.

К преимуществам использования метода можно отнести – высокую скорость осаждения, чистоту пленок и возможность получения серий пленок с хорошо воспроизводимыми характеристиками. Однако из-за недостатков, связанных с низкой равномерностью структуры по толщине пленок и узким диапазоном изменения структуры пленок, равно как свойств, не позволяет рассматривать данный метод как основной для разработки технологий. Аналогичные по структуре и свойствам аморфные алмазоподобные пленки могут быть получены и методом плазмохимического осаждения.

Таким образом, методы плазмохимического осаждения позволяют синтезировать широкий спектр новых углеродных материалов, свойства которых могут изменяться путем изменения соотношения, распределения, типа структурных элементов материала, построенных из атомов углерода с различной гибридизацией электронного облака. Между тем одним из перспективных способов синтеза аморфного алмазоподобного углерода является метод, в котором реализуется высокочастотный разряд. Именно данным методом можно получать пленки с различной структурой и составом. Поэтому в дальнейших исследованиях будет использоваться метод РЕ СVD для синтеза образцов пленок аморфного алмазоподобного углерода.

# Метод лазерной абляции

Лазерная абляция (анг. laser ablation) – метод удаления вещества с поверхности лазерным импульсом. Под действием лазерного излучения вещество испаряется или сублимируется в виде свободных молекул, атомов и ионов [4], затем конденсируется с образованием тонких пленок.

Осаждение при помощи пульсирующего лазера PLD (Pulsed Laser Deposition) является надежным, но очень дорогим методом, с помощью которого можно осаждать широкий спектр материалов, таких как высокотемпературные сверхпроводники, ферроэлектрики, металлы, полимеры, керамика и алмазоподобные пленки углерода.

Конструкция экспериментальной установки представлена на рисунке 1.21.



Рисунок 1.21 – Схема реактора установки лазерной абляции

Лазерное излучение направлено на вращающуюся мишень в вакуумной камере. Энергия лазерного импульса поглощается участком мишени, что приводит к разрыву химических связей в этой области. После чего верхние атомарные слои (ионы, атомы, радикалы и кластеры) отделяются от поверхности в направлении подложки с последующим осаждением.

Свойства и состав испаренного вещества может быстро меняться за счет взаимодействия частиц между собой и лазерным лучом, путем

управления мощностью лазерного излучения и проведения процесса в атмосфере легколетучих веществ. Толщины пленок могут варьироваться от нескольких моноатомных слоев до микрон [4,191].

Одним из неоспоримых недостатков данного метода, не позволяющего рассматривать его как основной для разработок технологий, является сложность воспроизводимого получения структуры материалов. Кроме того, механизмы лазерной абляции до конца не изучены, а термохимические процессы, развивающиеся в паровой фазе, могут оказать существенное влияние на результат лазерной абляции. Поэтому в рамках данного исследования метод лазерной абляции для синтеза пленок аморфного алмазоподобного углерода использоваться не будет.

# 1.4 Влияние параметров синтеза на состав и структуру пленок SiC

## 1.4.1 Гомоэпитаксия слоев SiC

В настоящее время исследованию процессов гомоэпитаксии посвящено множество работ, но причины образования гетерополитипных пленок SiC недостаточно хорошо изучены. Нет ясности и в том, какие факторы благоприятствуют образованию того или иного политипа [47]. Поэтому приходится довольствоваться экспериментальными (эмпирическими) данными, говорящими о том, как в зависимости от технологических параметров осаждения изменяется вероятность образования одного или другого политипа SiC.

В работах [9, 26, 45-47, 51, 52, 231, 183, 298] показана взаимосвязь политипа карбида кремния и его состава. Так, в частности, повышение избытка кремния в пленке ведет к увеличению вероятности образования политипов SiC с меньшей степенью гексагональности относительно подложки. Аналогичная ситуация складывается при легировании слоев примесями H, P, N. Легирование акцепторными примесями Sc, Tb, Al, B, а также снижение избытка кремния, напротив, ведет к образованию эпитаксиальных слоев с большей степенью гексагональности. В работах [26,

45

45, 231] это объясняется взаимосвязью вероятности образования различных политипов с концентрацией вакансий углерода ( $N_v^c$ ). По мнению авторов, вакансии углерода способствуют сжатию кристаллической решетки, в результате кубическая модификация 3C–SiC становится энергетически выгодной. Следовательно, изменение  $N_v^c$  в синтезируемом слое приводит к смене одного политипа другим (таблица 1.4).

Однако в работе [49] эксперименты по исследованию влияния состава газовой смеси на политип осажденных пленок SiC взаимосвязи не выявили. Однако было обнаружено, что изменение отношения концентрации источников углерода и кремния в газовой фазе от 0,1 до 0,9 не приводит к смене политипа пленки, синтезируемой на подложке 4H-SiC.

Таблица 1.4 – Степени гексагональности ( $\gamma$ ) для различных политипов карбида кремния, соотношения [Si]/[C] [26], а также усредненные концентрации вакансий углерода  $N_v^c$  [46]

Политипы	3C–SiC	6H–SiC	15R–SiC	4H–SiC	2H–SiC
γ	0	0,33	0,4	0,5	1
[Si]/[C]	1,046	1,022	1,012	1,001	_
$N_V^C$ ,10 <sup>20</sup> cm <sup>-2</sup>	33,6	16,3	15,1	7,3	_

По мнению авторов [112, 183], вероятность образования того или иного политипа связана с температурой синтеза. Данная взаимосвязь основывается что область термодинамической устойчивости на TOM, политипов определяется соответствующим интервалом межслоевых расстояний в кристалле. Принимая во внимание, что наименьшее межслоевое расстояние характерно для кубического политипа (0,2517 нм), а наибольшее – для 2Н – 0,2524 нм, а также, что с повышением гексагонального политипа температуры межатомные расстояния увеличиваются, то взаимосвязь температуры синтеза и вероятности образования различных политипов становится очевидной. Таким образом, кубический политип, обладающий самой низкой степенью гексагональности, является низкотемпературной модификацией, а гексагональный – высокотемпературной.

В работе [49] показано влияние скорости роста пленки на ее политип. Наименьшей скоростью роста обладают пленки 3C–SiC, а наибольшей 4H– SiC. При промежуточных значениях скорости роста образуются слои 6H–SiC.

Вероятность смены политипа карбида кремния зависит также от ориентации подложки. В работах [47, 341] показано, что на Si-гранях 6H–SiC преимущественно осаждаются пленки с меньшей степенью гексагональности (3C-SiC), а на C-гранях выращиваются с большей (4H–SiC).



Рисунок 1.22 – Кристаллическая структура политипа 4H-SiC [218] Следует также отметить, что, В отличие подложек OT С кристаллографическим направлением [0001], на подложках С кристаллографическим направлением [1100] и [1120] трансформация одного политипа в другой не происходит ни при каких режимах осаждения. Авторами работы [218] установлено, что даже при низких температурах синтеза 990 – 1400 °C, на гранях кристалла [1120] (рисунок 1.22б) или [1100] (рисунок 1.22а) осаждаются монокристаллические пленки политипа 4H-SiC с качеством, превышающим качество подложки (рисунок 1.23).

Результаты авторов [218] ставят под сомнение адекватность вакансионной модели и модели, в основе которой лежит температурная стабильность политипов. Следует также отметить, что при гетерополитипной гомоэпитаксии изменение политипа происходит не мгновенно, а с увеличением толщины синтезируемых слоев. Последнее обстоятельство указывает на то, что смена политипов, прежде всего, должна описываться кинетикой процессов синтеза, но в настоящее время такой общепринятой модели пока нет.



Рисунок 1.23 – Кривая качания подложки и эпитаксиального слоя [218]

#### 1.4.2 Гетероэпитаксия слоев SiC

Осаждение гетероэпитаксиальных пленок карбида кремния следует рассматривать в контексте создания гетероподложек SiC/Si. По мнению авторов работы [192], гетероэпитаксиальные структуры карбида кремния на кремнии в будущем станут альтернативой дорогим монокристаллическим подложкам 4H- и 6H-SiC. Однако пути массового использования технологий проблем гетероэпитаксии лежит ряд технологического И материаловедческого характера. Одна из основных проблем заключается в различии периодов кристаллических решеток Si и SiC более чем на 20 % [109, 113, 264, 174, 215, 250, 270, 353, 288]. Из-за этого в гетероструктурах SiC/Si существуют сильные механические напряжения, а слои SiC содержат дефектов [109]. Решение высокие плотности ланной проблемы представляется возможным путем создания буферных слоев. В работе [198] синтез этих слоев предлагается осуществлять путем карбонизации подложек кремния. На карбонизированных подложках Si (111) авторам удалось получить слои SiC толщиной 5мкм. В этих слоях концентрация носителей составляла 3,2×10<sup>+16</sup> см<sup>-3</sup>, а подвижности электронов достигали 500 см<sup>2</sup>/В·с.. В работе [151] монокристаллические гетероэпитаксиальные пленки 3C–SiC /с– Si были синтезированы на предварительно карбонизированных подложках кремния (100).

Авторы [7, 62, 63, 243, 302, 284] предлагают в качестве буферных слоев использовать пористые слои кремния, создаваемые путем электрохимического анодирования в электролите HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. В работах [299, 309] электрохимическое анодирование предлагается проводить при облучении пластины источником УФ-излучения. Во всех работах сообщается об успехах осаждения качественных монокристаллических пленок SiC.

Таким образом, кристалличность гетероэпитаксиальных пленок SiC в значительной степени зависит от наличия или отсутствия на поверхности кремниевой подложки буферного слоя.

Исследования, проводимые в работах [7, 44, 112], указывают на взаимосвязь кристалличности пленок карбида кремния и температуры подложки. В частности, в работе [7] показано, что при низких температурах подложек (1200 – 1250 °C) преимущественно синтезируются микрокристаллические пленки. Повышение температур на 100 °C приводит к текстурированному росту пленок. При увеличении температур еще на 30 °C до 1380 °C позволяет синтезировать монокристаллические слои. Однако при температурах порядка 1300-1380 °C получить четкие границы раздела между слоем карбида кремния и подложкой кремния невозможно из-за высоких скоростей взаимной диффузии. Данное обстоятельство указывает на необходимость поиска способов низкотемпературного синтеза.

Существует предположение, что снизить температуру синтеза монокристаллических пленок можно путем подбора состава парогазовой смеси. Иными словами, газовые смеси C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>–SiH<sub>4</sub>–H<sub>2</sub> не обладают необходимым набором физико-химических свойств необходимых для низкотемпературного синтеза монокристаллических пленок. В качестве

альтернативы рассматриваются газовые смеси С парами кремнийорганических соединений. В работах [2, 151, 266, 267, 217, 271, 241] SiC представлены результаты синтеза пленок ИЗ паров кремнийорганических соединений при температурах 900 – 1200 °C. В 112, при работах [8, 21-24, 202], использовании хлорсодержащих кремнийорганических соединений (ХКС), было показано, что пленки, выращенные из паров метилтрихлорсилан (CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>) обладают большей кристалличностью, чем образы, синтезированные из смеси метана и силана. Однако кристалличность синтезируемых при низких температурах пленок остается недостаточной для применения гетероструктур SiC/Si В изготовлении элементов электронной техники.

Таким образом, на пути коммерческого использования гетероструктур SiC/Si необходимо еще решить две основные задачи. Первая из них обусловлена проблемами синтеза буферных слоев с заданной структурой, а вторая – проблемами низкотемпературного синтеза.

# 1.4.3 Синтез микрокристаллических пленок SiC

Как правило при температурах подложки менее 1000 °C синтезируются микрокристаллические пленки карбида кремния. Микроструктура этих пленок характеризуется размерами и политипизмом кристаллитов, образующих объем пленки. Анализ публикаций, посвященных успехам синтеза микрокристаллических пленок, указывает на сильную зависимость структуры от условий синтеза [23, 108, 144, 265, 221, 256, 228, 180, 273, 308, 311].



сунок 1.24 – Зависимости среднего размера и концентрации кластеров от температуры: а) зависимости концентрации кластеров и их минимального размера от температуры [274]; б) усредненная шероховатость поверхности пленок 3C-SiC, осажденных при различных температурах [266]

В параграфе 1.4.2 было показано, что изменение температуры синтеза позволяет получать пленки с различной структурой. В работе [274] влияние температуры подложки на структуру пленки описывается частотой зародышеобразования и размерами критических зародышей SiC (рисунок 1.24а). Авторы объясняют обнаруженную закономерность с

изменением длины диффузионного пробега атомов углерода по террасам грани (111) (рисунок 1.25).



Рисунок 1.25 – Модель, иллюстрирующая начальные стадии роста зародышей SiC на террасах грани Si (111): а) при длине пробега атома C большей ширины ступени; б) при длине пробега атома C меньшей ширины ступени; в) СТМ-изображение террас поверхности подложки Si (111) с зародышами SiC в углах ступеней [274]

Следует отметить, что скорость зародышеобразования и размеры зародышей зависят от источника компонентов пленки SiC. В частности, в работе [274] установлено, что характер зародышеобразования при использовании в качестве источника диметилсилана и метилсилана различен. Применение диметилсилана способствует снижению размеров зародышей. Поэтому в случае применения диметилсилана после непродолжительного роста нанокристаллического слоя начинается рост монокристаллического.

При использовании метилсилана островковый механизм роста пленки карбида кремния сохраняется на протяжении всего процесса осаждения. Поэтому образцы, выращенные из метилсилана, обладают более низкой кристалличностью, чем осажденные из диметилсилана.

Помимо температуры подложки, структура пленок карбида кремния зависит от ориентации подложки. В работах [216, 315] показано, что пленки, выращенные на гранях кремния (111) обладают более высокой кристалличностью, чем образцы, осажденные на подложках с кристаллографической ориентацией (100) (рисунок 1.26). По мнению авторов исследований, это связано со скоростями роста различных граней кристалла. При конкурирующем процессе роста кристаллиты, которые растут намного быстрее, как бы «задавливают» кристаллиты с другой ориентацией.



Рисунок 1.26 – Дифрактограммы пленок SiC, выращенных при температурах подложки кремния порядка 900 °C в течение 10 минут: а) на грани (100); б) на грани (111) [315]

Таким образом, микроструктура кристаллических пленок карбида кремния зависит от ориентации и температуры подложки, а так же от степени перенасыщения в газовой фазе.

# 1.4.4 Влияние условий синтеза на структуру аморфных пленок карбида кремния

В настоящее время синтез пленок аморфного карбида кремния (а– Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>) осуществляют методами магнетронного распыления [18, 300, 242], плазмохимического осаждения из газовой фазы [158, 193] и вакуумного катодного распыления [232].

Одним из основных технологических факторов осаждения, оказывающих влияние на микроструктуру аморфных пленок карбида кремния, является температура подложки. В частности, в работах [5, 131, 232] показано, что отжиг аморфных образцов ведет к появлению нанокристаллитов. С повышением температуры отжига концентрация и размеры кристаллитов увеличиваются.

При синтезе аморфных пленок при низких температурах подложки применяют плазмохимические, или плазмостимулированные методы. В методах плазмохимического синтеза с увеличением мощности источника плазмы и при повышении ускоряющего напряжения или потенциала самосмещения аморфизация пленок карбида кремния снижается [232]. Аналогичная ситуация складывается и при синтезе пленок методом катодного распыления [105,106]. В работе [232] показано, что путем изменения мощности ВЧ-плазмы можно синтезировать пленки с разбросом длин и углов межатомных связей, но близкие по координационному числу атомов к кристаллическому SiC.

Недостатком плазмохимических методов является то, что структура синтезируемых пленок содержит микропустоты, в которых могут накапливаться атомы плазмообразующих газов, таких как аргон или водород. Кроме того, синтезируемые пленки могут содержать достаточно высокие доли связанного водорода (до 60 %). Если концентрации связанного водорода превышают 10 %, то такие аморфные пленки называют аморфные гидрогенезированные.

Отметим, что с повышением температуры отжига гидрогенезированных пленок (a-SiC:H) происходит перераспределение связанного водорода в пользу увеличения доли С-H связей по отношению к Si-H связям. Причина этого состоит в том, что энергия связи между углеродом и водородом (4,2 эВ) больше энергии связи кремния с водородом (3,4 эВ). Поэтому, при температурах подложки более 450 °C слабосвязанный атомарный водород начинает активно мигрировать по материалу пленки и захватываться свободными орбиталями углерода. При температурах отжига более 650 °C резко возрастает эффузия водорода из объема пленки [12,18,67], а структура пленки начинает меняться с образованием нанокристаллитов карбида кремния.

Исследования авторов [12] показывают, что структура отожженной пленки карбида кремния состоит из нанокристаллитов и химически разупорядоченного раствора а–Si<sub>(1-X-Z)</sub>C<sub>X</sub>:H<sub>Z</sub>.

В работе [121] сообщается о повышении кристалличности гидрогенезированных пленок при облучении их лазерным излучением. Следовательно, можно отметить, что облучение лазером, так же как и термический отжиг, ведет к формированию кристаллитов в пленках. Данное обстоятельство указывает на то, что их образование связано с уменьшением потенциальной энергии пленки.

Следующим фактором, влияющим на структуру аморфных и аморфнокристаллических пленок, является состав газовой фазы, из которой осуществляется синтез пленок. Исследования авторов [1, 2, 258] показывают, что состав и микроструктура аморфных пленок сильно зависят от источника углерода. Так, в частности, концентрация связанного водорода в пленках, выращенных с использованием этана, выше, чем в случае применения метана. Кроме того, установлено, что в случае синтеза карбида кремния из газовых смесей, содержащих этилен, в построении пленки участвуют радикалы C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, в результате доля C-C связей по отношению Si-C связям возрастает, a матрица материала становится похожа на матрицу органосилана. Таким образом, можно отметить, что структура a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:H, синтезированного из метана, ближе к тетраэдрической, чем синтезированная из этилена. В работе [163] этот факт объясняется различиями в реакционной способности молекул  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  и  $CH_4$ .

55

Согласно результатам исследования автора работы [5] доли связей Si– Si, C–C и Si–C в пленках аморфного карбида кремния, осажденных методами магнетронного распыления мишеней кремния и углерода, подчиняются статистическому закону (рисунок 1.27).

Таким образом, можно утверждать, что структура аморфных пленок карбида кремния определяется долями связей Si-C, C-C, Si–Si. концентрациями связанного водорода и другой примеси. Кроме этого наличием или отсутствием кристаллитов карбида кремния. При этом кристаллические включения в аморфной матрице пленки представлены в виде нанокристаллов. С понижением аморфизации или с повышением происходит кристалличности возрастание пленок концентрации нанокристаллов, с последующей консолидацией в глобулы. Дальнейшее кристалличности повышение сопряжено С возрастанием размеров кристаллитов.



Рисунок 1.27 – Зависимости долей связей от концентрации углерода в аморфной пленке карбида кремния [5]

#### 1.5 Теории зародышеобразования

В настоящее время существуют две основные теории кристаллизации из газовой фазы, которые позволяют описывать процессы образования тонких пленок. Это термодинамическая (макроскопическая) теория Гиббса– Фольмера и кинетическая (микроскопическая) теория Френкеля–Родина [3, 16, 19, 20, 35, 42, 43, 61, 92, 97, 103, 109, 110, 114, 115, 317].

В основе теории Гиббса–Фольмера лежат условия термодинамического равновесия в системе газ (пар) – зародыш – подложка. Теория оперирует такими понятиями, как свободная и поверхностная энергия, критический степень перенасыщения, зародыш И дp. Термодинамический подход оправдан для процессов, протекающих при невысоких степенях перенасыщениях пара, когда критические зародыши состоят из большого числа атомов и К НИМ применимы законы термодинамики [19].

Применение данной теории для описания реальных условий химического или плазмохимического осаждения из газовой фазы пленок алмаза невозможно, так как условиям его осаждения соответствует область существвания графита. Кроме того процессы осаждения данных материалов протекают в сильно неравновесных условиях, для которых характерны  $(10^8 - 10^{40})$  и малые размеры перенасыщения пара высокие степени критических зародышей. Так как описать термодинамическими уравнениями зародыши, кторые состоят из одного или двух атомов, нельзя, то единственно приемлемой теорией для анализа процессов роста пленок остается теория Френкеля–Родина.

В основе кинетической теории Френкеля–Родина находятся следующие положения:

 критическая температура конденсации связана с плотностью молекулярного потока экспоненциальным законом;

– частицы молекулярного потока, остаются на поверхности подложки
в течение некоторого времени – времени жизни (т), образуя двумерный пар,
который состоит из одиночных частиц и двойников;

время жизни адсорбированной на поверхности подложки частицы
экспоненциально связано с температурой поверхности подложки.

Опираясь на общепринятые модели процесса конденсации, авторы теории вместо свободных энергий ввели статистические суммы и потенциальные энергии. Затем, воспользовавшись методами статистической механики и кинетической теории с определенными допущениями, вывели выражение для скорости образования зародышей, состоящих из *i* частиц.

Данная теория устанавливает взаимосвязь между скоростями образования зародышей (*I*), и критической температурой:

$$I = R_{+} \cdot a_{0}^{2} N_{s} \left( \frac{R_{+}}{\nu \cdot N_{s}} \right)^{i} \cdot exp \left( \frac{(i+1) \cdot Q_{1A} + Q_{i} - Q_{d}}{kT_{k}} \right),$$
(1.1)

где  $a_o$  — расстояние между центрами адсорбции, плотность которых *Ns*,  $Q_{IA}$  — теплота адсорбции одного атома;  $Q_i$  — энергия диссоциации критического зародыша.  $R_+$  — поток частиц к подложке.

Главный недостаток этой теории заключается в проблеме определения числа атомов в зародыше. Однако малое число атомов в зародышах позволяет методом проб и ошибок проанализировать выражение (1.1) для i - 1, 2, 3 и т. д. и определить, какое количество атомов отвечает экспериментальным данным. Этот путь предполагает анализ экспериментальных зависимостей скорости роста пленок от обратной температуры. (рис. 1.28)

Сущность такого анализа заключается в следующем. Как показано на рисунке 1.28, в области малых температур и высокий степеней перенасыщения пара стабильным зародышем будет двухатомный агрегат. Повышение температуры подложки, a вместе c ЭТИМ снижение перенасыщения пара приведет к тому, что вероятности роста и распада двухатомного зародыша сравняются. В этом случае стабильными будут трехатомные зародыши, с двумя связями на каждый атом. Дальнейшее уменьшение перенасыщения пара приведет к стабильности конфигураций из четырех атомов и т. д.



Рисунок 1.28 – Экспериментальные зависимости скорости формирования зародышей от температуры [96]

К недостаткам кинетической теории Френкеля–Родина следует отнести невозможность ее применения для описания процессов зарождения аморфных и нанокристаллических пленок, так как для этого необходимо анализировать одно- и двухатомные зародыши.

Кроме того, существует проблема описания процессов осаждения пленок карбида кремния, у которого существует более 240 политипов. В соответствии с расчетами, для всех политипов, в случае синтеза пленок SiC на подложках с кристаллографической ориентацией (0001), критический зародыш должен состоять из четырех атомов, а так как структура зародыша одинакова для всех политипов, остается неясным, почему образуются различные политипы.

Таким образом, в настоящее время существует огромная проблема, связанная с описанием процессов зарождения и роста нанокристаллических и аморфных материалов, что усложняет поиск путей оптимизации условий синтеза материалов с заданной структурой.

## **1.6 Механизм реконструкции Гаррисона** (Harrison)

В 1990 г. Гаррисон (Harrison) предложил модель, описывающую механизм реконструкции грани (100). В этой модели он представил, что атомы, находящиеся на грани (100), образуют суперструктуру 2x1. Далее он вычленил кластер бициклононана (bicyclononane BCN), состоящий из

девяти атомов, и проанализировал кинетику химических реакций взаимодействия BCN и радикалов CH<sub>3</sub>.

Позднее в работе [209] Гаррисон и Гудвин предложили модель пятиатомных колец. В этой модели они проанализировали потенциальные энергии и теплоты образования кластеров на каждой стадии реконструкции суперструктуры поверхности, воспользовавшись для этого квантовомеханическими методами компьютерной химии MM2 и MM3.

Согласно механизму Гаррисона, атомы нового слоя могут встраиваться в поверхность двумя способами: внедряясь в димерную связь и в так называемые «траншеи» между димерными связями. При этом для формирования нового слоя атомов принималось, что половина атомов внедряется в димерные связи, а половина в «траншеи». Эти добавленные атомы, взаимодействуя между собой, формировали новую суперструктуру (2x1), которая перпендикулярна изначальной.

Механизм встраивания атомов в димерные связи предполагал наличие (100)суперструктуры 2x1. В поверхности грани работе [209] V суперструктуру с димерными связями обозначают как С<sub>5</sub>, из-за наличия пятичленных колец (рисунок 1.29). Первая стадия сопряжена с удалением водорода атомарным водородом с формированием свободной орбитали (реакция 1, таблица 1.4). Далее  $C_5^*$  может прореагировать с атомарным водородом (реакция 2, таблица 1.4) или с радикалом CH<sub>3</sub>\* (реакция 3, таблица 1.4) с образованием С<sub>5</sub>М. Третья стадия вновь связана с удалением водорода в соответствии с реакцией 4, таблица 1, и с образованием C<sub>5</sub>M<sup>\*</sup>. На четвертой стадии в результате протекания реакции 5 – таблица 1.4,  $C_5 M^*$ превращается в  $C_d^*$ , который в свою очередь превращался в  $C_6$ . Затем реакции протекают на соседнем димере, с образованием С<sub>6</sub>НН. На рисунке 1.29 представлены изображения всех анализируемых структурных единиц.

Следуя логике данного механизма, встраивание атомов углерода в «траншеи» начинается после завершения внедрения атомов в димерные связи. Этот процесс можно коротко описать следующим образом.

60



Рисунок 1.29 – Иллюстрация к пояснению механизма реконструкции

Атомарный водород, взаимодействуя со связанным на поверхности алмаза водородом, создает свободные орбитали. Затем радикалы CH<sub>3</sub>\* взаимодействуют со свободными орбиталями и превращаются в атомы следующего слоя. В таблице 1.4 представлены химические реакции, приводящие к встраиванию атомов углерода в «траншеи».

В общей сложности авторы работы [209] проанализировали порядка 32 химических реакций, протекающих с участием атомов поверхности и атомов, а также радикалов газовой фазы (таблица 1.4). Полученные ими зависимости скорости роста пленок хорошо согласовывались с результатами экспериментов.

Реакция на димерах		Реакции в «траншеях»	
N⁰	Реакция	N⁰	Реакция
1	$C_5 + H_{gas} \Leftrightarrow C_5^* + H_2$	14	$C_6HH + H_{gas} \Leftrightarrow C_6H^* + H_2$
2	$C_5^* + H_{gas} \Leftrightarrow C_5$	15	$C_6H^* + H_{gas} \Leftrightarrow C_6HH$
3	$C_5^* + CH_3^* \Leftrightarrow C_5M$	16	$C_6H^* + CH_3 \Leftrightarrow C_6HM$
4	$CM_5 + H_{gas} \Leftrightarrow CM_5^* + H_2$	17	$C_6HM + H_{gas} \Leftrightarrow C_6^*M + H_2$
5	$CM_5^* + H_{gas} \Leftrightarrow CM_5$	18	$C_6^*M + H_{gas} \Leftrightarrow C_6HM$
6	$CM_5^* + H_{gas} \Leftrightarrow C_5^* + CH_3$	19	$C_6HM + H_{gas} \Leftrightarrow C_6HM^* + H_2$
7	$CM_5^* \Leftrightarrow C_d^*$	20	$C_6HM^* + H_{gas} \Leftrightarrow C_6HM$
8	$C_d^* \Leftrightarrow C_6^*$	21	$C_6HM^* \Leftrightarrow C_6^*M$
9	$C_6^* + H_{gas} \Leftrightarrow C_6$	22	$C_6HM^* + H_{gas} \Leftrightarrow C_6H^* + CH_3$
10	$C_6 + H_{gas} \Leftrightarrow C_6^* + H_2$	23	$C_6HM^* + H_{gas} \Leftrightarrow C_6B + H_2$
11	$C_6 + H_{gas} \Leftrightarrow C_6 T^* + H_2$	24	$C_6^*M + H_{gas} \Leftrightarrow C_6B + H_2$
12	$C_6T^* + H_{gas} \Leftrightarrow C_6$	25	$C_6HH + H_{gas} \Leftrightarrow C_6^*H + H_2$
13	$C_6T^* + C_6 + H_{gas} \Leftrightarrow C_6HH + H_2$	26	$C_6^*H + H_{gas} \Leftrightarrow C_6HH + H_2$
		27	$C_6H^* + H_{gas} \Leftrightarrow C_6^{**} + H_2$
		28	$C_6^{**} + H_{gas} \Leftrightarrow C_6 H^*$
		29	$C_6^*H + H_{gas} \Leftrightarrow C_6^{**} + H_2$
		30	$C_6^{**} + H_{gas} \Leftrightarrow C_6^* H$
		31	$C_6^{**} + CH_3 \Leftrightarrow C_6^*M$
		32	$C_6 H^* \Leftrightarrow C_6^* H$

Таблица 1.4 – Перечень реакций механизма реконструкции (000)

Таким образом, авторы впервые предложили модель, способную описать механизм роста пленок алмаза, являющихся метастабильными по сравнению с пленками графита. Ранее считалось, что пленка алмаза растет потому, что скорости травления графита много больше скоростей травления алмаза. Но исследования, проведенные авторами работы [209], показали, что в условиях роста алмазных пленок, требуемые скорости травления графита не могут быть достигнуты.

Следует отметить, что механизм Гаррисона имеет несколько недостатков. В частности, он не объясняет причины образования микрокристаллических и нанокристаллических пленок. Кроме того, в соответствии с данным механизмом рост пленок алмаза на грани (100) должен быть послойным. Между тем хорошо известно, что даже при эпитаксиальном росте монокристаллических пленок алмаза поверхность растущего кристалла не является атомарногладкой. Механизм предполагает, что рост алмаза возможен только в среде, содержащей высокие парциальные давления водорода, и только из радикалов  $CH_3^*$ .

### 1.7 Модели, основанные на механизме Гаррисона

Впоследствии, основываясь на механизме, предложенном Harrison для гидрогенизированной поверхности грани (100), были разработаны множество моделей. В частности, M Grujicic и S. Lai в работах, опубликованных в 1999-2000 годах [195-197], предложили усовершенствованную модель, что позволило ИМ описывать процессы роста текстурированных микрокристаллических пленок алмаза. Как показано в работе [196, 197] авторы увеличили количество анализируемых химических реакций для грани (100) до 55 и учли 37 реакций, протекающих на грани (111). На основании результатов моделирования они сделали вывод, что скорости роста пленки на грани (111) лимитируются скоростью образования зародышей на террасах, а на грани (100) обоими процессами зарождения и роста. Кроме того, они показали [197], что причиной срыва эпитаксиального роста, т. е. причиной образования микрокристаллических пленок, являются вакансии углерода, дислокации и связанные атомы водорода, появляющиеся при неполном заполнении слоев, что в принципе логично, так как плотность монокристалла выше плотности микрокристаллических материалов (рисунок 1.30).

Как показано на рисунке 1.30, с повышением температуры подложки свыше 1300 К в материале пленки резко возрастает концентрация вакансий и концентрация водорода. Авторы работы [197] связывают повышение дефектов в пленке с процессами ее роста. Между тем хорошо известно, что при температурах более 1350 К скорости рекристаллизации алмаза в графит так велики, что в данных условиях получение его методами химического и плазмохимического осаждения крайне сложно. Данные обстоятельства указывают на неоднозначность описываемых условий.

Полученные в работе [197] зависимости скорости роста пленок от температуры подложки хорошо согласовывались с результатами экспериментов. Авторами было показано, что скорости роста пленок на грани (100) выше скоростей роста на грани (111), что позволяет при моделировании процессов роста микрокристаллических пленок пренебрегать процессами на гранях (111).

Авторы работы [351] провели исследование, в котором сравнили скорости роста пленок, рассчитанные в рамках различных моделей, и установили, что все модели дают разные значения. При этом разброс в величинах скоростей достигал 50% (рисунок 1.30). Рассчитанные скорости роста пленок не превышали 4 мкм/час. Между тем, как показано в работе [361], рост монокристаллических эпитаксиальных пленок возможен со скоростью 100-150 мкм/час.

Данное обстоятельство указывает на то, что результаты численного моделирования лишь качественно показывают, как условия синтеза влияют на процессы роста пленок. Более того, увеличение количества анализируемых реакций, вероятней всего, не может привести к повышению

точности модели, так как любые ошибки в определении величин констант соответствующих реакций ведут к снижению ее адекватности.

a)



Рисунок 1.30 – Результаты моделирования: а – зависимость плотности дефектов в пленке алмаза от температуры [197]; б – зависимость скорости осаждения пленок на грани (100) от температуры [351]

В работах [259-262] Р.W. Мау, Yu.A Mankelevich (совместно с коллегами) предложили модель, которая описывала причины образования

пленок UNCD, NCD, MCD, а также монокристаллов. В соответствии с исследований, с поверхностью растущей результатами ИХ пленки взаимодействуют радикалы  $C_v H_z$  (y=1-2; z=0, 1, 2, 3). По мнению P.W. Мау и Yu.A Mankelevich, именно радикалы CH и атомы «С» ответственны за срыв эпитаксиального роста пленок. В их моделях данные частицы ведут к увеличению центров хемосорбции на поверхности растущей пленки, а вместе с этим и к ускорению процессов перезарождения пленок. Атомы водорода выполняют несколько функций: снижают плотность свободных орбиталей на поверхности растущей пленки, тем самым понижают скорости процессов перезарождения пленок; запускают процесс реконструкции суперструктуры поверхности подложки; ускоряют процессы диффузии хемосорбированных радикалов по поверхности растущей пленки; снижают степень диссоциации молекул метана.

На основании результатов моделирования ими было получено выражение, описывающее влияние состава газовой фазы и температуры подложки на размеры кристаллитов:

 $D = (2 + 0.6exp(3430/T_s)) * ([H] / \sum [CH_X]) / (f_{1X}([CH_X]) + f_{2YX}([C_YH_X]))$ 

где  $T_s$  – температура подложки; [H] – концентрация атомов водорода в плазме;  $[CH_x]$  – концентрация радикалов метана;  $[C_yH_z]$  – концентрация радикалов этана;  $f_1$ ,  $f_2$  – функции эффективности процесса взаимодействия частиц, нижние индексы которой (x,y,z) – определяют вид частиц (x=0,1,2,3; y>1; z≥0)

На рисунке 1.31 представлены графики зависимости размеров кристаллитов от условий синтеза, из которого следует, что с повышением парциального давления метана в смеси размеры кристаллитов уменьшаются.

Между тем, как показано в работе [261], выражение адекватно описывает характер влияния условий синтеза на процессы роста моно- и микрокристаллических пленок, но экстраполяция в область кристаллитов менее 300 нм дает очень грубое приближение.



Рисунок 1.31 – График зависимости размеров кристаллитов от состава плазмы и температуры подложки [262]

Кроме того, как следует из выражения, появление в газовой фазе радикалов  $C_2$  ведет к уменьшению размеров кристаллитов, равно как и повышение температуры подложки. В то же время авторы работы [361] показали, что им удалось вырастить пленки монокристаллического алмаза со скоростью 50-150 мкм/час при температурах 1400-2000 <sup>0</sup>C, при этом основными компонентами пленки алмаза в газовой фазе являлись радикалы  $C_2$ . Таким образом, можно констатировать факт, что модель [262] имеет узкую область применения, и она не способна адекватно описывать характер влияния технологических факторов во всем возможном диапазоне их значений.

# 1.8 Области применения и перспективы использования алмазоподобных пленок углерода

Главной особенностью DLC-слоев, позволяющей им находить практические применения, являются их механические свойства, близкие к свойствам алмаза (твердость, низкий коэффициент трения, прозрачность).

Одним из наиболее первых и успешных применений DLC-слоев стало

их использование в индустрии бритвенных станков. DLC-слой, нанесенный на лезвие, значительно повышает его износоустойчивость и долговечность. При толщине уже порядка 50 – 150 нм достигается заметный результат. В работе [123] представлена технология по нанесению DLC слоев твердостью до 40 ГПа на лезвия бритвенных станков. Считается, что в США начиная с 2003 года подавляющее большинство всех произведенных бритвенных станков имели DLC-покрытия.

В работе [166] представлена технология по нанесению DLC слоев твердостью 6 – 22 ГПа, с коэффициентом трения 0.123 – 0.086 на поверхности трения/скольжения электромеханической техники (фотоаппараты, видеокамеры, сотовые телефоны). Это позволяет повысить долговечность функционирования аппаратуры.

Еще одним примером использования высокой твердости DLC-слоев может служить работа [199], где описывается их использование в качестве защитных покрытий от царапин для пластиковых и кредитных карт.

Следующим наиболее заметным использованием DLC-пленок может служить применение материала ИХ В качестве для создания высокоэффективных, холодноэмиссионных В работе дисплеев. [254] утверждается, что осаждение безводородных DLC-пленок толщиной до 100 нм на поверхность обычных металлических эмиттеров из молибдена, позволяет значительно понизить напряженность электрического поля, необходимую для возникновения эмиссии электронов. Содержание водорода является лимитирующим фактором, при его отсутствии обычное значение напряженности, имеющее место для Мо, может быть понижено с 10<sup>6</sup> В/см до  $3 \times 10^4$  В/см и менее.

В работе [170] представлена усовершенствованная технология по применению DLC-слоев для достижения холодной эмиссии электронов. Эмиссионный ток в 100 мкА достигается уже при 10 В/мкм. Объясняется, что повышенные характеристики достигнуты за счет манипулирования концентрацией sp<sup>2</sup>-фазы углерода на дистанции от границы металл/DLC до поверхности DLC-пленки.

В работе [319] сообщается, что холодноэмиссионные свойства DLCпленок могут использоваться для создания термоэлектронных устройств охлаждения и нагрева. Для этого между анодом и катодом (анод выполнен из DLC) располагают буферные слои из BaTiO3, Ta2O3, PbZrO3, NaCl, LiF. В результате такие структуры могут выступать в качестве термоэлектронных нагревателей или охладителей.

Сами по себе DLC-пленки являются гидрофобными, в результате они могут использоваться не только как покрытия, защищающие OT механических повреждений, но и как гидрофобные. В работах [156, 182] DLC-пленки описываются как материал, сочетающий в себе твердость (10 – 20 ГПа) и гидрофобность. В случае если высокие гидрофобные свойства требуются в большей степени, чем твердость, на поверхность DLC может осаждаться слой флюро-алкил силана (Flouro-alkyl silane, FAS). Данное вещество может еще повысить гидрофобность. Технология является перспективной для создания на ее основе лобовых стекол автомобилей.

К экзотическим применениям DLC-пленок можно отнести их нанесение на внутреннюю поверхность PET-бутылок, что описано в работе [167]. Процедура выполняется для повышения барьерных свойств стенок бутылки, с целью понижения степени проникновения кислорода. Утверждается, что DLC-покрытие толщиной 25 нм на внутренней стороне стенки бутылки понижает проникновение кислорода в 10 раз.

В области электроники, на данный момент, DLC пленки не получили широкого распространения, несмотря на продолжительные и интенсивные исследования в этом направлении, включая эксперименты по легированию. Не имеется ни одного упоминания о том, что DLC использовался бы в качестве активного элемента микросхем, равно так же, как не имеется упоминаний о p-n переходах, выполненных на основе DLC. В качестве пассивного элемента DLC используется, например, в индустрии солнечных элементов, в качестве прозрачного упрочняющего поверхностного защитного слоя [205].

В работе [330] представляется использование DLC в качестве теплоотводного покрытия для активных элементов электросхем, при этом указывается, что толщина DLC-слоя может варьироваться в интервале от 100 нм до 50 мкм.

По результатам проанализированной информации можно заключить, что в наибольшей степени DLC-покрытия проявили себя в качестве защитных упрочняющих (прозрачных) покрытий для различных рабочих поверхностей. Определенные результаты достигнуты в области создания холодноэмиссионных источников электронов, но особо примечательными их назвать нельзя. Важно отметить, что эмиссионные свойства DLC могут открывать новые перспективы для создания устройств новых типов, например, термоэлектронные. В электронике DLC на данный момент применяется преимущественно как пассивный элемент для теплоотвода или как материал, изолирующий от окружающей среды.

В ходе выполнения работы по определению области применения пленок аморфного и кристаллического алмазоподобного углерода были проведены работы по патентным исследованиям. По результатам которых можно сделать следующий вывод: DLC-пленки начиная с 80-х годов и до настоящего момента используются преимущественно В качестве упрочняющих покрытий. Объектами упрочнения являются лобовые стекла автомобилей, различные пластиковые поверхности, детали трения электромеханических систем, лезвия режущего инструмента и бритв и т. д. использовании DLC-покрытий Имеются упоминания об В паре с гидрофобными, для достижения твердости и гидрофобности. В патентах о DLC-покрытиях часто встречаются методы по повышению адгезии слоев к методы позволяющие получать различную подложке и морфологию поверхности DLC-слоев. Важно отметить, что даже к 2009 году

продолжается совершенствование DLC-технологии упрочнения различных поверхностей, об этом говорят соответствующие патенты.

После середины 90-х годов, когда были открыты эффективные способы изменения размера кристаллитов синтезируемого поликристаллического алмаза, начинаются интенсивные работы по усовершенствованию этой технологии и ее внедрению в различные области. При этом патенты о МСD, NCD и UNCD располагаются в следующей хронологической последовательности:

- контроль размера кристаллитов (1995-2003);

- получение упрочняющих слоев из (MCD, NCD, UNCD) (1998 – 2009);

холодноэмиссионные катоды из поликристаллического алмаза (и DLC)
(2002-2009);

– методы легирования NCD и UNCD до получения высокой проводимости (2004 – 2009);

– электроды из NCD алмаза и твердые (проводящие) покрытия для MEMS (2005 – 2009);

– первые транзисторы на основе NCD и UNCD (FET, ISFET) (2005 – 2009);

первые солнечные элементы, выполненные полностью на алмазе (2008 – 2009).

Таким образом, очевидно, что как только появилась возможность легировать NCD и UNCD, до появления требуемой проводимости, эти материалы сразу же стали потенциальными объектами электроники.

#### 1.9 Области применения карбида кремния

Карбид кремния (SiC) по ряду таких параметров, как теплопроводность, критическая напряженность электрического поля, ширина запрещенной зоны и температура Дебая, превосходит многие полупроводниковые материалы, используемые для создания элементов электронной техники. Эти параметры определяют возможность работы приборов в условиях воздействия экстремальных факторов и позволяют создавать устройства электроники с ранее недостижимыми энергетическими, частотными и массогабаритными параметрами [148].

Пленки и гетероструктуры на основе карбида кремния применяются для изготовления:

– полевых транзисторов с затвором Шоттки (MESFET) с блокирующим напряжением до 3 kV/1 A;

– полевых МОП-транзисторов (MOSFET) с блокирующим напряжением до 5 kV/100 A [105];

- силовых диодов Шоттки (1200 B) [154];

- p-n-диодов (600 В) [263];

 – p-i-п-диодов с блокирующим напряжением 5кВ при плотности тока 100А/см<sup>2</sup> [263].

Перспективными являются структуры SiC/Si, для создания СВЧ преобразователей большой мощности [30, 163, 206]. В настоящее время, на гетероэпитаксиальных пленках SiC/Si создают p-n-диоды и диоды Шоттки с блокирующими напряжениями до 400 В и рабочими температурами до 450 °C [213,229,276].

Кроме того, гетероструктуры на основе карбида кремния перспективны для создания датчиков давления [33, 37, 40, 56], датчиков газов [30] и датчиков излучения [187].

Перспективы использования аморфных пленок связаны с изготовлением фотоэлектрических элементов [175], светодиодов, датчиков цвета, полноцветных дисплеев [53,307], тонкопленочных полевых транзисторов [90], микронагревателей, мишеней видиконов, защитных и просветляющих покрытий [30, 31, 38, 39, 227,322].
#### 1.10 Заключение к главе I

Анализ данных, которые посвящены проблемам осаждения и исследования микроструктуры и состава пленок алмазоподобного углерода и карбида кремния, показал следующее:

– существующие способы систематизации структуры пленок углерода позволяют различать только типы структур: a-C, a-C:H, ta-C, ta-C:H, NCG, UNCD, NCD и т. д., при этом существующие способы идентификации состава и структуры нуждаются в совершенствовании. Поэтому для детального исследования влияния условий синтеза на состав и структуру пленок углерода необходимо разработать способ систематизации всего многообразия структур, аморфных и нанокристаллических пленок алмазоподобного углерода, позволяющий количественно оценить степень аморфности (кристалличности) структуры этих материалов.

– существующие теории кристаллизации из газовой фазы (Гиббса-Фольмера, Френкеля-Родина и т. д.) недостаточно полно описывают механизмы образования аморфных и нанокристаллических материалов, а также причины существования огромного многообразия их структур. Поэтому требуется разработать модель, описывающую с единых позиций механизмы зарождения и роста пленок алмазоподобных материалов (углерода и карбида кремния), а также позволяющую анализировать влияние технологических факторов осаждения из газовой фазы на процессы зарождения и роста кристаллических и аморфных пленок;

– структура и состав алмазоподобных пленок углерода и карбида кремния находится в сильной зависимости от условий синтеза. При этом результаты исследований различных авторов дают противоречивые данные о характерах влияния параметров осаждения. Поэтому требуется провести дополнительные исследования, направленные на изучение влияния технологических факторов синтеза на структуру и состав тонких пленок алмазоподобного углерода и карбида кремния. Кроме того, требуется детально изучить влияние ориентации и температуры подложек кремния, концентрации и скоростей расхода источников компонентов пленки, типа активации процесса осаждения из газовой фазы, типа источника компонентов пленки на структуру и состав слоев алмазоподобного углерода и карбида кремния.

### ГЛАВА II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛЕНОК КАРБИДА КРЕМНИЯ И УГЛЕРОДА

#### 2.1 Материалы

В работе были использованы следующие реактивы:

- диметилдихлорсилан (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, (осч), 99,8 %;
- триметилхлорсилан (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl, (осч), 99,8 %;
- метилтрихлорсилан CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>, (осч), 99,9 %;
- азотная кислота HNO<sub>3</sub>, (осч),70 %;
- плавиковая кислота HF, (осч), 49 %;
- уксусная кислота CH<sub>3</sub>COOH, (осч), 99,8 %;
- петролейный эфир (осч);
- вода бидистиллированная деионизированная, ρ не менее 10 МОм.
   Газы:
- водород H<sub>2</sub>, содержание воды 1ррт;
- азот N<sub>2</sub> (свч);
- аргон Ar<sub>2</sub> (свч).
- метан (CH<sub>4</sub>) (осч).
- этан (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) (осч).

#### Подложки:

полированные пластины монокристаллического кремния, легированные фосфором, КЭФ–4,5 (100) без разориентации;

полированные пластины монокристаллического кремния, легированные бором, КДБ–4,5 (100) без разориентации;

– полированные пластины монокристаллического кремния, легированные бором, КДБ–4,5 (111) разориентация 4°;

– полированные пластины монокристаллического кремния, легированные фосфором, КЭФ–4,5 (111) разориентация 4°;

#### Конструкционные материалы:

- фторопласт, 4Д.4;

- графит МПГ-7, карбидизированный;

- нержавеющая сталь, XH78T;
- резина вакуумная термостойкая, Ba-2КРТЗ;

- кварцевые трубы, Кэ1Да.

#### 2.2 Методика подготовки подложек

В качестве подложек использовались пластины кремния КЭФ–4,5 (111) (100), КБД-4,5 (111) (100). Геометрический размер подложек составлял 2×2 см.

С целью удаления пленки оксида, перед осаждением подложки подвергались химическому травлению в смеси HNO<sub>3</sub>:HF:CH<sub>3</sub>COOH (40:1:1). После травления подложки промывались в деионизированной воде с последующей сушкой в потоке азота [127].

В случае синтеза пленок аморфного гидрогенезированного углерода использовалась процедура плазмохимического травления в плазме аргона.

## 2.3 Характеристики экспериментальных установок ХОГФ и методика синтеза пленок карбида кремния

Все экспериментальные образцы пленок карбида кремния, рассматриваемые в данной работе, были синтезированы при помощи двух экспериментальных установок химического осаждения из газовой фазы: с «горячей» и «холодной» стенкой соответственно (рисунок 2.2).

Данные установки обладали системой управления температурой в реакторе, разработанной ранее для установок сублимационного синтеза монокристаллов карбида кремния и описанной в работах [69, 71]. Использование этой системы позволило повысить точность поддержания и изменения температуры во времени, при нагреве и охлаждении образцов.

Реагент, водород



**Рисунок. 2.1.** Принципиальные схемы реакторов, используемых для синтеза образцов: а – реактор с холодными стенками; б – реактор с горячими стенками (с протяженной тепловой зоной)

Выбор установок химического осаждения из газовой фазы обусловлен тем, что в установках данного типа возможен синтез материалов с различной микроструктурой: монокристаллических (эпитаксиальных), микрокристаллических, нанокристаллических, аморфных и аморфных гидрогенизированных.

Методика синтеза экспериментальных образцов реакторах с В «холодной» и «горячей» стенками включала в себя последовательное выполнение следующих стадий: загрузка подложки в реактор; создание в реакторе вакуума (0,13 Па) с целью удаления атмосферных газов; установление требуемых расходов водорода; нагрев подложки до заданных температур; введение в реактор требуемых реагентов с установлением скоростей их расхода; непосредственно синтез пленки; отключение подачи охлаждение по заданному регламенту; реагента; отключение подачи водорода; напуски воздуха в реактор; извлечение подложки.

Для подачи паров кремнийорганических соединений в реактор использовался испаритель, схематичное изображение которого представлено на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2. – Схема испарителя

Управление скоростью расхода реагента осуществлялось путем изменения температуры в термостате и при помощи регулировочного вентиля. Запорный клапан был предназначен для включения-отключения подачи реагента. Измерение объема израсходованного ХКС выполнялось по шкале на стенках кварцевой емкости с реагентом и путем взвешивания емкости до и после синтеза. Данная схема испарителя позволяла дозировать подачу реагента с точностью 0,1 мл/час.

Источниками компонентов пленки являлись хлорсодержащие кремнийорганические соединения (ХКС): диметилдихлорсилан ((CH3)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> – ДДХС), метилтрихлорсилан (CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> – MTXC) и триметилхлорсилан ((CH3)<sub>3</sub>SiCl – TMXC). Экспериментальные образцы осаждались на подложках кремния ориентации (100) и (111), в диапазоне температур 700-1150 °C, при пониженных давлениях в реакторах (1-5 мм. рт. ст.). Диапазоны изменения скоростей расхода водорода и ХКС составляли от 3,5 до 24 л/час и от 2 до 12 мл/час соответственно. Во всех экспериментах газом-носителем являлся водород.

2.4 Характеристики установок ХОГФ и методика синтеза пленок углерода

Для осаждения пленок аморфного гидрогенизированного углерода использовалась промышленная установка «MicroSys 400» фирмы Roth&Ray. Как видно из представленной на рисунке 2.2 принципиальной схемы, данная установка является RF PE CVD реакторной системой планарного типа с заземленным верхним электродом.

В качестве подложек использовались пластины кремния, обладающие п-типом электропроводности. Перед процессом осаждения каждая из подложек подвергалась тщательному травлению в плазме аргона в течение 5 минут с целью удаления естественного окисла. Осаждение образцов осуществлялось при различных потенциалах самосмещения, подаваемых на нижний электрод, являющийся подложкодержателем, и при различных давлениях в реакторе. Скорости расхода метана/этана и гелия, а также дистанция между электродами во всех экспериментах были постоянными. Более подробная характеристика условий осаждения представлена в таблице 2.1.



Рисунок 2.2 — Блок-схема плазмохимической установки, используемой в данной работе

Цопрана	Париа	Дистан-	Скорости расхода газов		Prova		Толиции
папряже-	давле-	ция					
нис	пис в	между			Синтера	Мощность,	і Олщина пленки
иения	peakio-	электро-			cuntesa,		пленки
щения,	pe,	дами,	CH4,	He,			
В	Па	СМ	[sccm]	[sccm]	сек	Вт	HM
1	2	3	4	5	6	7	8
1000	3,6	50	50	15	600	1441	326
800	3,6	50	50	15	660	850	299
600	3,6	50	50	15	720	456	252
400	3,6	50	50	15	1200	211	276
1000	6	50	50	15	540	1772	356
800	6	50	50	15	540	1066	311
600	6	50	50	15	600	553	265
400	6	50	50	15	900	241	263
200	6	50	50	15	2040	90	285
1000	10	50	50	15	360	2252	287
800	10	50	50	15	390	1318	267
600	10	50	50	15	480	689	274
400	10	50	50	15	695	311	274
200	10	50	50	15	1410	110	267
1000	15	50	50	15	300	2884	202
800	15	50	50	15	330	1610	257
600	15	50	50	15	400	823	265
400	15	50	50	15	580	374	269
200	15	50	50	15	1050	127	273
1000	20	50	50	15	480	3696	300
800	20	50	50	15	370	2023	315
600	20	50	50	15	370	977	278
400	20	50	50	15	540	432	288

Таблица 2.1 — Данные по условиям осаждения и толщине образцов

Кроме того, образы пленок а-С:Н были получены при помощи лабораторной установки с реактором емкостного типа, созданной сотрудниками ЮНЦ РАН и СКФУ. Рабочая частота ВЧ-генератора 14,56 МГц, мощность 60 Вт. Источником компонентов пленки был пропан. Температуры подложек в данном реакторе изменялись от 220 до 480 К. Охлаждение подложкодержателя осуществлялось парами жидкого азота, а нагрев при помощи резистивного нагревателя.

Для синтеза аморфных пленок углерода (a-C) использовалась установка ионно-лучевого осаждения с полым холодным катодом, разработанная сотрудниками СКФУ. Источником компонентов пленки был метан и пропан. Экспериментальные образцы выращивались в диапазонах: давлений от 10 до 40 мПа; ускоряющих потенциалов от 0 до -10 кВ; температур подложек от 300 до 800 К.

Для осаждения кристаллических (UNCD, NCD, MCD) пленок алмаза применялась установка «Cyrannus I6». Осаждение пленок осуществлялось на подложки кремния ориентации (100), которые были предварительно обработаны ультразвуком в спиртовом растворе алмазно-титанового порошка в течение 30 минут. Выбор подложки был продиктован тем обстоятельством, что у кремния и алмаза суперструктуры поверхности граней (100) похожи.

Условия синтеза образцов представлены в таблице 2.2.

N⁰		Ar,	Парциальное	Давление	Тетр., К
Образца	CH <sub>4</sub> ,	sccm	давление	В	
	sccm		CH4, mbar	реакторе,	
				кПа	
1	3,2	387	0,8	10	690-700
2			1,2	15	690-710
3			1,6	20	700-720
4			2	25	700-720
5	10	700	2,05	15	690-720
6			2,75	20	730-750

Таблица 2.2 – Условия осаждения пленок в peaktope Cyrannus i6.

Состав плазмы определялся по спектру ее свечения. Концентрация метана в смеси составляла 0,8% и 1,4%. Экспериментальные образцы синтезировались в диапазонах: давлений от 10 до 30 кПа; температур подложек от 690 до 760 К. Мощность СВЧ (2,45 ГГц) во всех экспериментах была фиксированной и составила 1000 Вт.

#### 2.5 Методы исследования

#### 2.5.1 Просвечивающая ИК-спектроскопия

Спектры ИК-пропускания были получены при помощи ИК Фурьеспектрометра ФСМ 1201 в диапазоне волновых чисел 400-7800 см<sup>-1</sup> с разрешением 2 см<sup>-1</sup>. Методика измерения спектров ИК-пропускания описана в ФР.1.31.2011.09119. МВИ 10-2009 «Методика исследования структуры и состава углеродных пленок».

Для количественного анализа состава пленок полученные спектры пропускания преобразовывали в спектры поглощения. В данном случае использовался метод [139], который известен как метод «БКК». В соответствии с данным методом коэффициент поглощения рассчитывался из коэффициента пропускания при помощи выражения:

$$T(v) = \frac{4 \cdot T_0(v)^2 \cdot e^{-a(v)d}}{\left[1 + T_0(v)\right]^2 - \left[1 - T_0(v)\right]^2 e^{-2a(v)d}},$$
(2.1)

где  $T_0(v)$  – нормированный коэффициент пропускания без учета поглощения, d – толщина пленки.

#### 2.5.2 Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС)

Для исследования состава и структуры аморфных, нано- и микрокристаллических пленок углерода и карбида кремния использовался спектрометр КРС Renishow InVia Raman microscope производства фирмы Renishow. Рабочая длина лазера составляла 514,5 нм. Диапазон измерения спектров комбинационного рассеяния был от 100 до 3000 см<sup>-1</sup>. Мощность лазерного излучения для исследования образцов подбирали таким образом, чтобы излучение не приводило к деструкции материала пленки.

Методика измерения спектров комбинационного рассеяния света описана в ФР.1.31.2011.09119. МВИ 10-2009 «Методика исследования структуры и состава углеродных пленок».

#### 2.5.3 Рентгенофазовый анализ (РФА)

Исследование фазового состава полученных образцов выполняли при помощи дифрактометра ARL X'TRA(Thermo), оснащенного медной рентгеновской трубкой.

#### 2.5.4 Исследование морфологии поверхности (C3M)

Исследование нано- и микрорельефа поверхности образцов проводили с помощью сканирующего зондового микроскопа Ntegra Aura фирмы NT-MDT, позволяющего выполнять сканирование в режимах атомно-силового и туннельного микроскопа.

Иглы сканирующей головки были изготовлены из монокристаллического кремния и имели радиус кривизны 20 нм.

Для обработки изображений поверхности использовалось программное обеспечение фирмы-изготовителя прибора. В частности, определялся средний размер «островков» и производился статистический анализ. Логарифмический нормальный закон распределения с единичной амплитудой применялся для количественного описания гистограмм [5]:

$$F(D) = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \sigma \cdot D} \cdot exp\left(\frac{1}{2}\left(\frac{\ln(D/m)}{\sigma}\right)^2\right),\tag{2.2}$$

где  $\sigma$  – безразмерный фактор, характеризующий ширину распределения *F*(*D*); *m* – положение пика распределения; *D* – диаметр островка.

Для определения среднего диаметра островков *D<sub>cp</sub>* использовалось выражение:

$$D_{cn} = m \cdot \exp(0.5 \cdot \sigma^2). \tag{2.3}$$

#### 2.6 Измерение толщины пленок SiC

Для определения толщины пленки использовался микроинтерферометр МИИ–4. Для этого алмазным инструментом в поверхности пленки делали царапину, глубину которой определяли по формуле, предложенной в работе [107]:

$$H = 0,275 \cdot \Delta N, \qquad (2.4)$$

где H – глубина царапины, мкм; ΔN – величина изгиба полосы в долях интервала. Метод позволяет измерять толщину пленок с точностью ~ (5÷10)% [107].

#### 2.7 Измерение толщины пленок углерода

Толщина осажденных пленок определялась в пяти точках пластины при помощи профилометра «Alpha-Step 500 Profiler». Для этого перед процессом синтеза пленки на поверхности пластины маркером отмечались точки. После процесса синтеза с участков, отмеченных маркером, слой пленки механически удалялся. Локальное удаление слоя происходило по причинам слабой адгезии пленки к кремниевой подложке в местах, помеченных маркером. После сканирования профилометром (участков с локально удаленными слоями углерода) по высоте ступени определялась толщина.

Скорость осаждения пленки (v<sub>dep</sub>) оценивалась по уравнению:

$$\upsilon_{dep} = t/\tau, \qquad (2.5)$$

где т – время синтеза, t – толщина пленки.

# 2.8 Измерение внутренних напряжений в гетероструктуре a-C:H/Si

Измерение внутреннего напряжения в полученных образцах было выполнено при помощи автоматизированной установки Tencor FLX-2900. Значения внутреннего напряжения рассчитывались по уравнению:

$$\sigma = \frac{E_U h^2}{(1 - \nu) 6R_1 R_2 t} (R_2 - R_1), \qquad (2.6)$$

где  $\sigma$  – внутреннее напряжение в пленке,  $E_v$  – модуль Юнга,  $\nu$  – соотношение Пуассона,  $\frac{E}{(1-\nu)}$  – для подложки Si 100 мм равен 180 ГПа,  $R_1,R_2$  – радиус кривизны подложки без пленки и с пленкой соответственно, h – толщина подложки, t – толщина пленки.

#### 2.9 Измерение вольт-амперных характеристик пленок а-С:Н

Измерение производилось с помощью измерительной системы "SSM 495 System" при комнатной температуре в диапазоне напряжений от –10 до +10 В с использованием ртутных контактов.

#### 2.10 Измерение механических свойств а-С:Н

Для исследования механических свойств синтезированных пленок использовался атомно-силовой микроскоп "NanoScan 1", позволяющий измерять твердости от 1 до 100 ГПа. Измерение твердости и определение концентрации связанного водорода осуществлялось по аттестованной методике, разработанной сотрудниками Южного научного центра РАН и Северо-Кавказского государственного технического университета

(ФР.1.28.2011.09118. МВИ 09-2009 «Методика выполнения измерений твердости наноразмерных пленок с использованием атомно-силовой микроскопии»).

#### 2.11 Определение электрохимических свойств а-С:Н

Определение электрохимических свойств полученных пленок при комнатной температуре осуществлялось при помощи опытной установки, блок-схема которой представлена на рисунке 2.4.



Рисунок 2.4 — Схема установки применяемой для исследования процессов анодирования: 1 – микроскоп, 2 – платиновый электрод, 3 – капля воды, 4 – пленка а-С:Н, 5 – пластина Si, 6 – анод – Al (+)

Во всех экспериментах разность потенциалов между электродами составляла 40В. Значения тока при помощи компьютера записывались через 0,5 сек.

# 2.12 Разработка способа исследования и систематизации углеродных пленок путем анализа спектров комбинационного рассеяния

#### 2.12.1 Формулировка проблемы и способа ее решения

Недавние успехи в области синтеза ультрананокристаллических пленок алмаза, графита, кремния и карбида кремния позволили получить пленки, микроструктура которых занимает промежуточное положение между кристаллическими и аморфными формами этих материалов. Данное обстоятельство свидетельствует о том, что трансформация структуры от монокристаллической к аморфной не претерпевает скачкообразных изменений, что позволяет сделать заключение о возможности создания способа идентификации микроструктуры, который может лечь в основу метода систематизации всего многообразия аморфных и кристаллических алмазоподобных материалов.

В качестве предпосылок для разработки такого способа можно выделить ряд моментов. В условиях, близких к состоянию равновесия, будут образовываться кристаллические материалы. Чем сильнее условия синтеза смещены от равновесных условий, тем выше вероятность образования зародышей, модифицирующих суперструктуру поверхности, a следовательно, меньше вероятность образования крупных кристаллитов. Так как параметры синтеза влияют на микроструктуру материала, то, изменяя условия синтеза, можно синтезировать пленки с различной структурой: от монокристаллической (в условиях, при которых «фактор скорости накопления ошибок роста» стремится к нулю) до аморфной (в условиях, при «фактор скорости накопления ошибок роста» стремится к которых бесконечности). Таким образом, можно утверждать, что все известные микроструктуры материалов являются промежуточными между идеальным характеризуемым наивысшей степенью монокристаллом, порядка, И идеальным аморфным телом с наивысшей степенью беспорядка. При этом если в монокристалле любой дефект является нарушением порядка, приводящим к появлению структурных образований с деформированными углами и искаженными длинами связи, то в аморфном теле дефектом является нарушение беспорядка, то есть появление неких структурных образований с однотипными углами и длинами межатомных связей.

Таким образом, нанокристаллические пленки алмазоподобных материалов имеют четко выраженные области порядка (кристаллиты), синтезируемые из зародышей, реплицирующих поверхность, и области беспорядка (межкристаллические области, в зарубежной литературе boundary grains), образованные в результате возникновения зародышей, модифицирующих сверхструктуру поверхности. Свойства таких материалов

изменяются в широком диапазоне и зависят от размеров и структуры областей порядка и беспорядка [153, 208, 234, 287, 337, 340, 343].

Принимая во внимание, что свойства аморфных материалов могут изменяться в широком диапазоне, так же как и свойства нано- и ультрананокристаллических пленок [150, 187, 193, 194, 206, 229, 285, 303, 329, 345], то представление об их микроструктуре как структуре с ближним порядком не может быть полным. Есть мнение, что микроструктура аморфного тела является кластерной. В этом случае свойства аморфного тела определяются размерами кластеров и их однородностью по объему. При этом кластер для микроструктуры аморфного тела приобретает такое же значение, как и элементарная ячейка для структуры кристалла, а различия между кластеров не выполняются правила симметрии, сформулированные для элементарных ячеек кристаллических материалов.

Следовательно, идеальное аморфное тело – это тело, в котором все кластеры различны. Так как идеальное аморфное тело – это абстракция, то в реальном аморфном материале должны существовать однотипные кластеры.

Отметим, что пока не существует надежных способов систематизации микроструктуры аморфных материалов. Отчасти данное обстоятельство сдерживает развитие технологий синтеза аморфных материалов и их широкое использование в различных областях. Поэтому в рамках данной работы была поставлена задача, связанная с разработкой подхода, который может послужить основой для создания такого способа.

В качестве базового метода исследования нанокристаллических и аморфных пленок был выбран метод комбинационного рассеяния света (КРС). Метод КРС является методом структурно-группового анализа получать информацию материалов, позволяющим об особенностях Так связей. различия в микроструктурах межатомных как пленок определяются особенностями межатомных связей, то предлагаемый способ

систематизации нанокристаллических и аморфных пленок карбида кремния и углерода построен на анализе характера этих связей.

Для разработки способа систематизации была разработана модель, описывающая, посредством каких изменений в микроструктуре материала (при переходе от макро- к нано- и аморфному состоянию) происходит изменение его свойств, а следовательно, и его спектров комбинационного рассеивания.

## 2.12.2 Модель трансформации микроструктуры материала в процессе перехода от макро- к нано- и аморфному состоянию

В настоящее время известно, что с уменьшением размера кристаллитов положение максимума на спектре комбинационного рассеивания света смещается в область меньших значений волнового числа, при этом происходит уширение спектра. Это выполняется для германия, кремния, алмаза и других материалов. Однако точных причин смещений до конца не установлено, известно только то, что смещение возникает вследствие трансформации микроструктуры материала, которая влияет на все свойства.

С целью упрощения изложения принципов изменения свойств материала при изменении его микроструктуры предлагается следующая модель, построенная по принципу «сверху вниз». Эта модель предназначена для обоснования взаимосвязи микроструктуры и свойств. По сути модель трансформации микроструктуры дополняет исследования процессов зарождения И роста аморфных И кристаллических материалов, представленные в главе III.

В качестве начальных условий модели трансформации микроструктуры материала были определены следующие положения. Во-первых, свойства межатомных связей в объеме монокристалла отличны от свойств на его поверхности. Во-вторых, свойства межатомных связей в объеме не зависят от размера кристалла. В-третьих, над поверхностью любого тела, независимо от

того, является ли оно кристаллическим или аморфным, существует электромагнитное поле толщиной *H*<sub>*E*</sub> (рисунок 2.5).

Все эти положения являются хорошо известными фактами, нашедшими свое подтверждение во множестве экспериментов. Кроме этих положений для упрощения расчетов определен промежуточный слой атомов толщиной  $\alpha_2$ , расположенный между слоем атомов поверхности и объема. В этом слое свойства межатомных связей отличны от свойств межатомных связей в объеме и на поверхности материала. Отметим, что в реальном промежуточном слое свойства монотонно изменяются.

На рисунке 2.5 представлена двумерная схема поликристаллического материала. Предположим, что свойства поликристалла определяются совокупностью свойств его составляющих. Для двумерной модели количество атомов, принадлежащих каждой составляющей, прямо пропорционально площадям соответствующих прямоугольников. Так, в частности, для объемной составляющей кристалла количество атомов объема будет пропорционально площади квадрата  $S_1$  со стороной  $\alpha_1$ . Количество атомов, принадлежащих переходному слою толщиной  $\alpha_2$ , будет пропорционально площади S<sub>2</sub>, а количество атомов поверхностного слоя толщиной  $\alpha_3$  будет пропорционально площади  $S_3$ .

В случае если мы имеем поликристаллический материал с размером частицы, равным  $R = \alpha_1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3$ , то его свойства будут описываться уже шестью составляющими. Как видно из рисунка 2.5, кроме площадей  $S_1, S_2$  и S<sub>3</sub>, имеются площади: S<sub>24</sub> – пропорциональные количеству атомов переходного слоя, находящихся в электромагнитном поле соседней частицы; S<sub>34</sub> – пропорциональные количеству атомов в поверхностном слое, также нахоляшихся В электромагнитном поле соседней частицы; *S*<sub>33</sub> – пропорциональные количеству атомов, посредством которых осуществляется связь двух кристаллитов. При этом отметим, что S<sub>33</sub> обусловлена межатомными связями с искаженными длинами и углами.

89



Рисунок 2.5 – Двумерная схема материала

Таким образом, общее количество атомов поликристаллического материала будет пропорционально сумме площадей всех составляющих, умноженных на количество самих частиц. Для данной модели это обстоятельство будет описываться выражением:

$$S_{ob} = n(S_1 + S_2 + S_3 + S_{24} + S_{34} + S_{33})$$

а размер поликристалла будет равен:

$$R_{ob} = n(a_1 + 2a_2 + 1a_3),$$

где *п* – количество частиц.

Отметим, что *n* будет увеличиваться с уменьшением размера частиц.

Так как по условию задачи толщины  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  и  $H_E$  не зависят от  $\alpha_1$  и определяются только природой материала, то с увеличением *n* в первую очередь будет уменьшаться  $\alpha_1$ . Уменьшение величины  $\alpha_1$  приведет к перераспределению значений всех площадей и в конечном итоге возникнет ситуация, при которой  $S_1$  обратится в ноль, то есть свойства материала будут описываться уже не шестью составляющими, а только пятью.

Дальнейшее уменьшение размера частицы будет описываться уменьшением величины  $\alpha_2$  до момента, при котором  $S_2$  не обратиться в ноль (рисунок 2.6). В данном случае свойства материала будут представлены только свойствами поверхностных атомов.



Рисунок 2.6 – Схема нанокристаллического материала

В рамках данной модели, если для размеров частиц выполняется условие:

$$2\alpha_2 + 2\alpha_3 \ge R > 2\alpha_3$$

И

$$n(S_2 + S_3 + S_{24} + S_{34} + S_{33}) \ge S_{ob} > n(S_3 + S_{24} + S_{34} + S_{33}),$$

то материал считается нанокристаллическим. Для этого материала характерно сильное проявление свойств переходного слоя и поверхности, в сопоставлении со свойствами объема.

Для ультрананокристаллического материала должно выполняться условие:

$$n(S_3 + S_{24} + S_{34} + S_{33}) \ge S_{ob} > n(S_3 + S_{34} + S_{33}),$$

то есть свойства материала будут обусловлены только свойствами переходного слоя и поверхности.

Для аморфного материала:

 $n(S_3 + S_{34} + S_{33}) \ge S_{ob} > n(S_{34} + S_{33}).$ 

Как видно из рисунка 2.7, доля атомов, принадлежащих объему кристаллита, уменьшается на фоне роста долей атомов поверхностной и приповерхностной составляющей.



Рисунок 2.7 – Зависимости площадей составляющих материала от размера частиц

Такое перераспределение должно сопровождаться изменением энергетики межатомных связей во всем материале, и как результат будут изменяться свойства и спектры КРС.

#### 2.12.3 Моделирование спектров комбинационного рассеяния света

Так как интенсивность комбинационного рассеяния является функцией количества связей, то, используя рассчитанные значения площадей, можно смоделировать спектр КРС. Разделение материала на составляющие предполагает, что спектр КРС должен содержать полосы всех составляющих, то есть в данном случае он должен быть представлен как суперпозиция шести полос.

Целью такого моделирования является демонстрация причин смещения полос в спектре КРС и их уширение.

К сожалению, определить точные значения положения максимумов полос для той или иной составляющей пока не представляется возможным, однако можно качественно установить области возможных их положений.

В рамках данной работы для описания формы спектра использовалось выражение:

$$I(w) = \frac{\left(q + \frac{w - \Psi - \delta\Psi}{\Gamma}\right)^2}{1 + \left(\frac{w - \Psi - \delta\Psi}{\Gamma}\right)^2} \quad , \tag{2.8}$$

где  $\Gamma$  – параметр, определяющий ширину полосы; q – равен квадратному корню из отношения интенсивности спектра комбинационного рассеяния на фононах и электронах к  $\Gamma$ ;  $\Psi$  – частота оптического фонона в объемном материале;  $\delta\Psi$  – сдвиг частоты, обусловленный локализацией в кристаллитах и «смягчением» оптических фононов при их взаимодействии с электронной подсистемой.

Выражение (2.8) с учетом составляющих материала было преобразовано в следующий вид:

$$I(w) = \sum_{i=1}^{i} \frac{\left(q_{i} + \frac{w - \Psi_{i}}{\Gamma_{i}}\right)^{2}}{1 + \left(\frac{w - \Psi_{i}}{\Gamma_{i}}\right)^{2}} = \frac{\left(q_{1} + \frac{w - \Psi_{1}}{\Gamma_{1}}\right)^{2}}{1 + \left(\frac{w - \Psi_{1}}{\Gamma_{2}}\right)^{2}} + \frac{\left(q_{2} + \frac{w - \Psi_{2}}{\Gamma_{2}}\right)^{2}}{1 + \left(\frac{w - \Psi_{3}}{\Gamma_{3}}\right)^{2}} + \frac{\left(q_{2} + \frac{w - \Psi_{3}}{\Gamma_{3}}\right)^{2}}{1 + \left(\frac{w - \Psi_{3}}{\Gamma_{3}}\right)^{2}} + \frac{\left(q_{2} + \frac{w - \Psi_{3}}{\Gamma_{3}}\right)^{2}}{1 + \left(\frac{w - \Psi_{3}}{\Gamma_{3}}\right)^{2}} + \frac{\left(q_{3} + \frac{w - \Psi_{3}}{\Gamma_{3}}\right)^{2}}{1 + \left(\frac{w - \Psi_{24}}{\Gamma_{24}}\right)^{2}} + \frac{\left(q_{34} + \frac{w - \Psi_{34}}{\Gamma_{34}}\right)^{2}}{1 + \left(\frac{w - \Psi_{33}}{\Gamma_{33}}\right)^{2}} + \frac{\left(q_{33} + \frac{w - \Psi_{33}}{\Gamma_{33}}\right)^{2}}{1 + \left(\frac{w - \Psi_{33}}{\Gamma_{33}}\right)^{2}},$$

$$(2.9)$$

где  $\Gamma_i$  – параметр, определяющий ширину полосы *i*-составляющей;  $\Psi_i$  – частота оптического фонона в *i*-составляющей материала;  $q_i$  – равен отношению площади *i*-составляющей к корню из  $\Gamma$ .

Принимая во внимание тот факт, что комбинационное рассеяние кластеров углерода с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации в 50 раз сильнее, чем с sp<sup>3</sup> [251, 289], то для наглядности представления результатов моделирования рассматривали модели с высокой долей sp<sup>2</sup>-связей. При этом положение максимума для объемной составляющей (S<sub>1</sub>) определено в области 1580 см<sup>-1</sup>, так как эта полоса четко видна для графита. Для положения максимума поверхностной составляющей (S<sub>3</sub>) была определена полоса с 1350 см<sup>-1</sup>, так как она четко проявляется максимумом при В поликристаллических материалах. Для составляющей S<sub>2</sub> было приписано положение максимума, равное 1530 см<sup>-1</sup>, то есть максимум смещен в область меньших значений волнового числа по сравнению с максимумом полосы 1580 см<sup>-1</sup>. Для составляющей S<sub>24</sub> было приписано значение максимума в области 1550 см<sup>-1</sup>, так как свойства межатомных связей для данной составляющей имеют больше отличий от межатомных связей в объеме кристалла по сравнению с межатомными связями в составляющей  $S_2$  и обладают близкими значениями свойств с объемной составляющей по сравнению с другими составляющими. Максимум полосы для составляющей  $S_{34}$  был определен в области 1380 см<sup>-1</sup>, то есть смещен в область больших значений волнового числа по сравнению с полосой S<sub>3</sub>, так как межатомные связи этой составляющей находятся в поле соседней частицы и обладают элементами приповерхностного слоя. Положение максимума полосы  $S_{33}$  было определено в области 1500 см<sup>-1</sup>, так как эта составляющая содержит множество деформированных связей, возникающих на границе контакта двух частиц с разной кристаллографической ориентацией, поэтому ее расположили между полосами, формируемыми составляющими  $S_{34}$  и  $S_{24}$ .

Следующим важным моментом моделирования спектра КРС является установление ширины каждой полосы на ее полувысоте. Для полосы КРС, обусловленной колебанием атомов, принадлежащих S<sub>1</sub>-составляющей, выбрано наименьшее значение ширины на полувысоте, равное 20 см<sup>-1</sup>, так как объемная часть кристалла имеет наименьшую степень диссипации связей. Кроме того, как следует ИЗ экспериментальных данных, монокристаллы характеризуются узкими спектрами комбинационного рассеяния.

Так как кристаллиты в поликристаллическом материале могут образовывать различные типы связей между атомами на границе их контакта, то, соответственно, распределение по длинам связей для этой составляющей материала будет максимальным, поэтому для полосы  $S_{33}$  выбрано максимальное значение ширины, равное 50 см<sup>-1</sup>.

Для монокристаллов характерна изотропия свойств поверхности, следовательно, ширина полосы  $S_3$  должна быть больше, чем ширина полосы  $S_1$ . В данном случае значение ширины было выбрано равным 30см<sup>-1</sup>.

Учитывая вклад соседних частиц в свойства атомов, принадлежащих  $S_{34}$  составляющей материала, значение ширины соответствующей полосы должно быть больше, чем у полосы  $S_3$  и меньше, чем у полосы  $S_{33}$ . В рамках данной работы было выбрано значение, равное 40 см<sup>-1</sup>.

Для полосы, ответственной за  $S_{24}$ -составляющую, было выбрано значение ширины, равное 30 см<sup>-1</sup>, так как степень дисперсии в энергетике связей между атомами в данной составляющей будет больше, чем для объемной составляющей, и меньше, чем для  $S_{34}$ -составляющей.

95

Для полосы, ответственной за составляющую  $S_2$ , было выбрано значение ширины, равное 25 см<sup>-1</sup>, что является средним значением, приписанным  $S_{24}$  и  $S_1$ .

Выбор значений положения максимумов и ширины полос основан на грубейшем приближении, однако даже при столь грубых приближениях можно обнаружить хорошее согласование характера изменения формы спектра при изменении размера частиц, образующих материал.

На рисунке 2.8, представлены результаты построения модельных спектров комбинационного рассеяния.

Как видно из рисунка 2.8 все спектры содержат так называемые D- и G-полосы. Кроме того, положение максимума G-полосы с уменьшением размера частицы смещается в область меньших значений волнового числа, что хорошо согласуется с экспериментальными данными по исследованию пленок углерода.

На рисунке 2.9 представлены спектры комбинационного рассеяния пленок аморфного углерода, нанокристаллического графита и коммерческого графита марки МПГ-7.

В случае, если бы исследование осуществлялось для алмазных материалов, то, соответственно, положения максимумов и ширину полос следовало бы выбрать исходя из особенностей связей между атомами углерода с  $sp^3$ -типом гибридизации. Между тем было обнаружено, что с уменьшением размеров частиц спектр комбинационного рассеяния будет претерпевать изменения за счет перераспределения долей различных составляющих материала. Действительно, как показывают исследования пленок ультрананокристаллического алмаза (рисунок 2.10), его спектр КРС представлен широкой зоной с максимумом в области 1330 см<sup>-1</sup>, в то время как монокристаллический алмаз имеет одну четко выраженную полосу с максимумом в области 1332 см<sup>-1</sup> и шириной на полувысоте порядка 5 см<sup>-1</sup>.



Рисунок 2.8 – Модели спектров комбинационного рассеяния: а – монокристалл, б – поликристалл, в – нанокристаллический графит, г – ультрананокристаллический графит, д – аморфный углерод, у – спектры КРС



Рисунок 2.9 – Спектры комбинационного рассеивания света, полученные при помощи установки INVIA Raman

На рисунке 2.10 представлены спектры комбинационного рассеяния пленок UNCD и микрокристаллического алмаза, синтезированные в данной работе.



Рисунок 2.10 – Спектры комбинационного рассеивания света, полученные при помощи установки INVIA Raman

наблюдается Аналогичная ситуация И для пленок кремния. Монокристаллические пленки кремния характеризуются интенсивной и см<sup>-1</sup>, 520 узкой полосой области В В случае исследования нанокристаллических пленок наблюдается уширение спектра и смещение максимума комбинационного рассеяния в область более низких значений волнового числа, что также хорошо согласуется с предложенной моделью.

Таким образом, разработанная в данной работе модель описывает максимумов в спектрах комбинационного рассеяния смещение при изменении размеров кристаллитов. Кроме того, модель показывает, что разложение спектра на индивидуальные полосы требует точных данных о микроструктуре материала и характере комбинационного рассеивания света каждой из его структурных составляющих. Принимая во внимание, что в настоящее время этих данных нет, требуется разработка нового подхода к KPC, анализу спектров который бы позволил осуществлять как идентификацию микроструктуры пленок, так и провести их систематизацию. Данная методика должна опираться на характеристические особенности спектра индивидуальные Такими В целом, a не на полосы. характеристическими величинами могут стать: центр масс спектра, ширина спектра на полувысоте, положение максимума спектра и отношение интенсивностей в точке максимума и в точке, отвечающей центру масс и т.д.

### 2.13 Определение характеристических переменных спектра КРС

#### 2.13.1 Определение качества спектра КРС

Следует отметить, что измерения интенсивности спектра в диапазоне от 100 до 3000 см<sup>-1</sup> должны выполняться с шагом не более 1,5 см<sup>-1</sup>, так как от этого зависит точность определения характеристических переменных спектра.

99

Чтобы определить качество измеренного спектра, следует выполнить нелинейное сглаживание по семи точкам, которое проводится с помощью следующих формул:

для первых трех точек:

$$\bar{I}_{0} = \frac{39 \cdot I_{0} + 8 \cdot y_{1} - 4 \cdot (I_{2} + I_{3} - I_{4}) + I_{5} - 2 \cdot I_{6}}{46},$$

$$\bar{I}_{1} = \frac{8 \cdot I_{0} + 19 \cdot I_{1} + 16 \cdot I_{2} + 6 \cdot I_{3} - 4 \cdot I_{4} - 7 \cdot I_{5} + 4 \cdot I_{6}}{42},$$

$$\bar{I}_{2} = \frac{-4 \cdot I_{0} + 16I_{1} + 19 \cdot I_{2} + 12 \cdot I_{3} + 2 \cdot I_{4} - 4 \cdot I_{5} + I_{6}}{42};$$
(2.10)

для последних трех точек:

$$\overline{y}_{N-2} = \frac{-4 \cdot y_N + 16 \cdot y_{N-1} + 19 \cdot y_{N-2} + 12 \cdot y_{N-3} + 2 \cdot y_{N-4} - 4 \cdot y_{N-5} + y_{N-6}}{42},$$

$$\overline{y}_{N-1} = \frac{8 \cdot y_N + 19 \cdot y_{N-1} + 16 \cdot y_{N-2} + 6 \cdot y_{N-3} - 4 \cdot y_{N-4} - 7 \cdot y_{N-5} + 4 \cdot y_{N-6}}{42},$$

$$\overline{y}_N = \frac{39 \cdot y_N + 8 \cdot y_{N-1} - 4 \cdot y_{N-2} - 4 \cdot y_{N-3} + y_{N-4} + 4 \cdot y_{N-5} - 2 \cdot y_{N-6}}{42};$$

$$(2.11)$$

для всех других точек:

$$\overline{y}_{i} = \frac{7 \cdot y_{i} + 6 \cdot (y_{i+1} + y_{i-1}) + 3 \cdot (y_{i+2} + y_{i-2}) - 2 \cdot (y_{i+3} + y_{i-3})}{21};$$

$$3 \le i \le N - 3,$$
(2.12)

где  $I_i$  – измеренное значение,  $\bar{I}_i$  – уточненное значение, N – номер последней точки (ординаты  $I_i$ ).

Затем разность интенсивностей измеренного и сглаженного спектра разделить на интенсивность измеренного спектра для определения уровня качества спектра (*Y*<sub>w</sub>):

$$Y_{w} = \left| \frac{I_{i} - \bar{I}_{i}}{I_{i}} \right|_{w} * 100.$$

После определить среднее значение (  $\langle Y_w \rangle$  ):

$$\left\langle Y_{w}\right\rangle =rac{{\displaystyle \sum\limits_{0}^{N}Y_{w}}}{N}$$

.

Если величина  $\langle Y_w \rangle$  не превышает значение 0,5 %, то необходимые условия получения спектра подобраны верно и для спектра может быть применен разработанный способ. В противном случае необходимо подобрать такой режим работы прибора, который позволил бы получить спектр КРС, удовлетворяющий условию по качеству.

#### 2.13.2 Построение базовой линии

Если качество спектра комбинационного рассеяния удовлетворяет требованиям, приведенным в п.п. 2.13.1, то первым шагом на пути его анализа является построение базовой линии.

Определение параметров базовой линии спектра осуществляется по уравнению:

$$I_b = \frac{\Delta I}{\Delta w} w + M, \qquad (1.13)$$

где  $\Delta I = I_2 - I_1$  – изменение интенсивностей измеренного спектра при значениях волновых чисел 2000 и 900 см<sup>-1</sup> соответственно,  $\Delta w$  – изменение волнового числа (в данном случае:  $\Delta w = w_2 - w_1 = 2000 - 900 = 1100$ ), M – поправочный коэффициент.

Если после вычитания базовой линии часть спектра находится ниже оси абсцисс, как показано на рисунке 2.11а, то следует выбрать точки, имеющие минимальное значение интенсивности в диапазоне 900 - 2000 см<sup>-1</sup>, и провести по ним базовую линию. При этом в выражение 2.13 необходимо подставить данные, соответствующие новым значениям волновых чисел  $w_1$  и  $w_2$ .

После вычитания базовой линии из измеренного спектра получаем спектр, который в дальнейшем будем называть базовым. Все последующие операции выполняются для измеренного и базового спектра.



Рисунок 2.11 – Пример вычитания из спектра КРС базовой линии спектра: а) неудовлетворительный результат, б) удовлетворительный результат

#### 2.13.3 Определение максимума интенсивности базового спектра

Анализ спектров КРС более 500 образцов аморфного алмазоподобного углерода показал, что все они имеют максимум в области волновых чисел 1500 – 1550 см<sup>-1</sup>, то есть для этих материалов характерен четко выраженный G-пик. С целью снижения роли человеческого фактора в определении положения максимума спектра предлагается следующее.

Первоначально определяется положение абсолютного максимума базового спектра. Эта процедура проста, так как для ее реализации достаточно определить значение волнового числа, соответствующего Затем 9/10 максимальному значению интенсивности. на высоте интенсивности проводится прямая линия параллельно оси волновых чисел, которая пересекает спектр в двух точках, соответствующих волновым числам  $w'_{9/10 \text{ max}}$  и  $w''_{9/10 \text{ max}}$  (рисунок 2.12).

Значение волнового числа, равное половине суммы значений волновых чисел  $w'_{9/10\text{max}}$  и  $w''_{9/10\text{max}}$ , соответствует искомому положению максимума спектра ( $w_{\text{max}}$ ). Следует отметить, что по причине наличия шумов в спектре положение искомого максимума спектра и положение абсолютного

102

максимума могут не совпадать. Для анализа спектра КРС важное значение имеет искомый максимум (*I*<sub>max</sub>) и значение волнового числа, соответствующего его положению (*w*<sub>max</sub>).



Рисунок 2.12 – Пояснения к определению максимума спектра

Как правило, положение максимумов спектров аморфного углерода смещено В область меньших значений волнового числа, чем В нанокристаллическом графите. Данная особенность позволяет предположить, зависит от размеров кристаллитов (кластеров), а следовательно, **ЧТО** *w*<sub>max</sub> величина w<sub>max</sub> связана со степенью кристалличности материала. Чем выше значение  $w_{\text{max}}$ , тем больше размеры кристаллитов графита и тем выше доля атомов, упакованных в кристаллическую решетку.

#### 2.13.4 Оценка концентрации связанного водорода

Расчет концентрации (доли) связанного водорода в углеродсодержащих пленках проводится по результатам анализа измеренного и базового спектра

КРС. В данном случае используется эмпирическое выражение, записанное в следующем виде:

$$H[am.\%] = 21,7 + 16,6 lg \left\{ \frac{\Delta I}{\Delta w} \frac{1}{I(G)} [\mathbf{MKM}] \right\}, \qquad (2.14)$$

где I(G) – интенсивность измеренного спектра КРС при значении волнового числа, соответствующего  $w_{\text{max}}$  (мкм<sup>-1</sup>).

Выражение 2.14 является модификацией выражения, предложенного авторами [145, 329]. Различия заключаются только в методике определения переменных. Однако как показали эксперименты, модифицированное выражение дает более воспроизводимые результаты для одного и того же образца. Так, в частности, ошибка в определении переменных в модифицированном выражении приводит к разбросу в величине *H*[*am*%] не более 1 %, в то время как в предыдущей методике она составляла – 10-20 % и в основном обусловлена особенностями проведения базовой линии к спектру.

Отметим, что выражение 2.14, так же как и выражение, предложенное ранее авторами [145, 329], не дает абсолютных значений концентрации водорода, так как Н-Н связи в спектрах КРС не видны. Поэтому рассчитываемые концентрации водорода могут быть лишь оценочными. Однако для исследования аморфных гидрогенизированных пленок углерода даже оценочные значения дают исчерпывающую информацию о концентрации связанного водорода.

#### 2.13.5 Определение центра масс спектра КРС

Расчет центра масс спектра КРС проводится по результатам анализа базового спектра в диапазоне волновых чисел  $w_1$  и  $w_2$  (п. 2.13.2). Для нахождения положения центра масс спектра КРС определяется сумма (*S*) интенсивностей ( $I_i$ ) базового спектра КРС в диапазоне от  $w_1$  до  $w_2$ :

$$S = \sum_{w_1}^{w_2} I_i . (2.15)$$

Центр масс базового спектра КРС (*w*<sub>и.м.</sub>) определяется из выражения:

$$\sum_{w_1}^{w_{u,M}} I_i = \frac{S}{2}$$
 (2.16)

Предположительно величина разности между  $w_{max}$  и  $w_{u.M.}$  должна быть связана с дисперсией по размерам кристаллитов (в кристаллических материалах) или кластеров (в аморфных материалах). Чем больше эта разница, тем выше дисперсия по размерам.

В основе данного предположения лежит следующее. С уменьшением размеров кристаллитов положение максимума спектра смещается в область меньших значений волнового числа по причине изменения энергетического спектра материала. Если микроструктура материала будет представлена двумя и более типоразмерами кристаллитов, то положение максимума не совпадет с положением центра масс.

Таким образом, величина *w*<sub>*ų,м*</sub> несет информацию о неоднородности материала.

### 2.13.6 Определение ширины спектра на полувысотах интенсивности в точках центра масс и максимума спектра

Возможна ситуация, при которой суперпозиция концентраций кристаллитов (кластеров) с различными структурами создаст условия для существования спектра КРС с совпадающим положением центра масс и максимума. В данном случае отличительной особенностью такого спектра от спектра монокристаллического материала будет увеличенная ширина спектра на полувысоте его интенсивности при значении волнового числа, равного *w*<sub>и.м</sub>.

На рисунке 2.13 представлена схема, используемая для определения ширины базового спектра КРС.



Рисунок 2.13 – Пояснение к определению ширины спектра на полувысоте интенсивности в точке центра масс спектра: точка  $a_{\text{ц.м.}}$  соответствует половине интенсивности базового спектра при значении волнового числа, равного  $w_{q.m}$ ;  $w'_{1/2q.m.}$  и  $w''_{1/2q.m.}$  – искомые значения волновых чисел для определения ширины базового спектра

Аналогичным образом производится процедура определения ширины базового спектра КРС на полувысоте интенсивности при значении волнового числа равного  $w_{max}$  (рисунок 2.14).

В обоих случаях ширина спектра вычисляется как разница между соответствующими волновыми числами.

Предположительно ширина спектра на полувысоте интенсивностей при  $w_{u,M}$  и  $w_{max}$  связана с дисперсией по размерам и структуре кристаллитов и кластеров. Чем больше ширина спектров КРС, тем больше различия между структурными образованиями в матрице материала. И наоборот, чем меньше ширина, тем однородней система.

106



Рисунок 2.14 – Определение ширины спектра на полувысоте

### 2.13.7 Оценка доли углерода с sp<sup>2</sup>- и sp<sup>3</sup>- типом гибридизации

В ряде работ показано, что отношение интенсивностей D к G-пику полосе связано с долей углерода с sp<sup>2</sup>- и sp<sup>3</sup>-типом гибридизации [289]. Однако для расчета этого отношения авторы предлагают выполнить разложение спектра КРС на две гауссовые кривые, что связано с ошибками подбора параметров базовых линий и параметров гауссовых кривых.

С целью исключения ошибок разложения в данной работе предлагается использовать выражение вида:

$$L=\frac{I_{1350}}{I_{\max}},$$

где L – характеристический коэффициент доли атомов углерода с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации;  $I_{1350}$  – интенсивность базового спектра при волновом числе 1350 см<sup>-1</sup>;  $I_{max}$  – максимальная интенсивность базового спектра.

Проведенные исследования показывают, что для образцов коммерческого графита *L* имеет значения порядка 1, нанокристаллического графита *L* находится в диапазоне от 0,7 – 0,9, в случае исследования пленок аморфного углерода значения данного характеристического коэффициента не превышают 0,6.

В связи с этим физический смысл характеристического коэффициента L состоит в том, что с его увеличением доля углерода с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации возрастает. Следовательно, L не дает абсолютные значения долей углерода с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации, однако для сопоставления состава двух различных пленок аморфного углерода его значение несет информацию об их составе и микроструктуре. Данное обстоятельство позволяет проводить исследования характера изменения свойств материалов при изменении их состава и микроструктуры. При этом надежность определения L выше, чем расчет отношения интенсивностей D-и G-полосы.

#### 2.13.8 Идентификация материала

Проведенные исследования спектров комбинационного рассеяния образцов пленок углерода, полученных различными методами при различных режимах осаждения, показали, что нет двух материалов с различными физико-химическими свойствами, для которых совпадают значения характеристических переменных, представленных всех В таблице 2.3.

Основная идея использования таблицы 2.3 состоит в том, что все характеристические переменные спектра взаимосвязаны с составом и микроструктурой материала, следовательно, с их помощью можно проводить идентификацию материала.

Необходимость такой идентификации вытекает из того, что условия синтеза очень сильно влияют на микроструктуру и состав пленок углерода, что, естественно, влечет за собой изменение в свойствах. Отчасти это обстоятельство препятствует широкому использованию углеродных пленок в создании элементов электронной техники, так как полностью воспроизвести все условия абсолютно невозможно, что создает огромные сложности в переносе лабораторной методики на промышленный уровень. Создание способа идентификации микроструктуры позволит решить эту проблему путем установления характера влияния условий синтеза (для случаев
использования каждого конкретного оборудования) на микроструктуру пленок углерода, в данном случае на величины характеристических переменных.

Таблица	2.3 -	<ul> <li>Характеристическ</li> </ul>	ие переменные	И	коэффициенты
спектра КРС (в	в п. 7-1:	5 расчет ведется отн	осительно базов	ойл	инии спектра)

			0000000000				
№п	Обозна-	Примечание	NCSTU-1	NCG	МПГ-7		
Характеристические переменные							
1	W.	Параметры базовой линии	913.5	92476	900.51		
2	w	$\Delta I$	1835.81	1822.73	200043		
2	<i>W</i> <sub>2</sub>	$I_b = \frac{1}{\Delta w} w + M$	177691	306/152	179.12		
3		(базовая линия – это линия, являющаяся	2205.72	5660.47	277.52		
4		касательной к спектру в двух его точках в	3205,72	3009,47	3/7,55		
5	M	диапазоне волновых чисел 900 - 2000 см <sup>-1</sup> )	160/4,15	29026,9	1938,59		
6	I <sub>max</sub>	Максимальная интенсивность базового спектра	10571,44	9003,51	3240,38		
7	$I_G$	Максимальная интенсивность измеренного спектра	7830,43	3989,26	2949,76		
8	$I_{u.m.}$	Интенсивность в точке центра масс	7274,68	1425,93	501,14		
9	I <sub>1350</sub>	Интенсивность при значении волнового числа 1350 см <sup>-1</sup>	2834,12	3450,78	2949,76		
10	W <sub>max</sub>	Волновое число положения максимумов базового и измеренного спектра	1525,32	1585,98	1585,99		
11	<i>W</i> <sub><i>ų.м.</i></sub> <i>СМ</i>	Волновое число положения центра масс базового спектра	1494,51	1447,56	1414,11		
	w'	Наименьшее значение волнового числа, при					
12	$v_{1/2u.m.},$	котором интенсивность спектра равна половине	1409,59	1224,58	1223,02		
	СМ	интенсивности его в точке центра масс					
10	$W''_{1/2,,1}$	Наибольшее значение волнового числа, при	1 600 0.5	1.660.05	1 < 50 50		
$\begin{array}{c c} 13 \\ \hline \\ CM^{-1} \end{array}$		котором интенсивность спектра равна половине	1623,25	1660,25	1658,78		
	0.57	Интенсивности спектра в точке центра масс					
14	$W'_{1/2\max}$ ,	Наименьшее значение волнового числа, при	1420.25	1301 23	1560 56		
14	$CM^{-1}$	его максимальной интенсивности	1420,23	1371,23	1509,50		
	"	Наибольшее значение волнового числа при					
15	$W_{1/2\max}$ ,	котором интенсивность спектра равна	1620.28	1627.66	1623.21		
	$CM^{-1}$	половине его максимальной интенсивности			,		
Характеристические коэффициенты							
16	Rr	Коэффициент кристалличности материала	4,84	4276,14	24133,7		
		Соотношение доли разупорядоченных и					
17	$I_{1350} / I_{\rm max}$	упорядоченных углеродных кластеров с sp <sup>2</sup> - типом гибридизации	0,36	0,87	1		
10	$\Delta W_{1/2,\text{max}}$	Ширина спектра на полувысоте максимальной	200.02	226 42	52 (5		
18	, $CM^{-1}$	интенсивности	200,03	236,43	53,65		

Это, в свою очередь, приведет к тому, что при разработке технологии основное внимание будет уделено не воспроизводству условий синтеза, при которых в лаборатории создавался образец, а подбору технологических параметров таким образом, чтобы микроструктура и состав синтезируемого

материала соответствовали необходимым значениям характеристических переменных.

#### 2.13.9 Определение характеристического коэффициента кристалличности

Характеристический коэффициент кристалличности (*Rr*) – это величина, предназначенная для сравнения и сопоставления степени порядка (беспорядка) различных материалов. Чем меньше значение данного характеристического коэффициента, тем ниже степень кристалличности или выше степень аморфизации материалов.

Предложение использовать характеристический коэффициент кристалличности заключается в том, чтобы путем установления взаимосвязи между характеристическими переменными и микроструктурой материала получить коэффициент, величина которого позволяла бы судить о степени порядка (беспорядка) в материале.

На основании проведенных исследований, связанных с анализом спектров комбинационного рассеяния света образцов углеродных пленок, было получено эмпирическое выражение следующего вида:

$$Rr = \left(\frac{w_G(w_G - w_{u.M.})}{(w_{1/2\,\text{max}}^{\prime\prime} - w_G)(w_{1/2\,u.M.}^{\prime\prime} - w_{1/2\,u.M.}^{\prime})}\right)^3 \frac{I_{1350}}{I_{u.M.}}.$$
(2.17)

Суть данного выражения состоит том, что для графитоподобных кластеров и кристаллитов с увеличением их размеров наблюдается повышение значения волнового числа  $w_G$  и разницы  $w_G - w_{u.M.}$ , равно как и уменьшение  $(w_{1/2\max}'' - w_G)$ . Между тем увеличение ширины спектра на полувысоте  $(w_{1/2u.M.}'' - w_{1/2u.M.}')$  свидетельствует о возрастании неоднородности в системе. Отношение  $I_{1350}/I_{u.M.}$  – поправочный коэффициент, учитывающий особенности спектра комбинационного рассеяния.

Проведенные исследования показали следующие значения для *Rr*: в образцах аморфного углерода значение не превышало 80 от.ед, для образцов

нанокристаллического графита было менее 1000 от.ед., для коммерческих графитов составило порядка 10<sup>5</sup> от.ед.

Таким образом, безразмерная величина *Rr* позволяет осуществлять оценку степени порядка (беспорядка) в аморфных и нанокристаллических пленках, имеющих структурные образования углерода с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации.

#### 2.14 Заключение к главе II

Представленные в главе методы исследования широко используются для изучения микроструктуры и состава как аморфных, так и кристаллических материалов.

Оборудование, применяемое для реализации этих методов, является современным и оснащенным цифровой системой управления. Для всего используемого в работе научно-исследовательского оборудования и его узлов своевременно выполнялись процедуры по поверке и калибровке, что позволяет рассматривать полученные результаты как достоверные.

На основании проведенных исследований микроструктуры аморфных и кристаллических алмазоподобных материалов можно отметить следующее:

 – наблюдаемые различия в спектрах КРС микро-, нано- и аморфных материалов напрямую связаны с размерными эффектами и обусловлены изменением долей атомов, принадлежащих поверхностной, приповерхностной и объемной составляющей кристаллита;

– спектр КРС содержит информацию об интегральном вкладе каждой из составляющих материала и может быть использован как «отпечаток пальца» при идентификации и систематизации микроструктуры нанокристаллических и аморфных пленок углерода, для этого необходимо определить пятнадцать характеристических переменных, набор которых будет уникален для каждой конкретной микроструктуры.

На основании анализа спектров КРС различных алмазоподобных и графитоподобных пленок углерода было получено эмпирическое уравнение, позволяющее рассчитать некую условную величину, названную «характеристический коэффициент кристалличности», предназначенную для проведения оценки аморфизации (кристалличности) углеродных пленок. Для нанокристаллических пленок этот коэффициент принимает значения от 200 до 5000, для аморфных – менее 100, а для микрокристаллических – более 10000.

#### ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЗАРОЖДЕНИЯ И РОСТА АМОРФНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

Исследование процессов зарождения и роста пленок позволяет проводить оценку характера влияния технологических параметров осаждения на особенности формирования микроструктуры и состава, а следовательно, и свойства металлических и полупроводниковых материалов.

Существующие теории кристаллизации из газовой фазы (Гиббса-Фольмера, Френкеля-Родина и т. д. [3, 16, 20, 35, 42, 43, 61, 97, 103, 109, 110, 114, 115]) не достаточно полно описывают механизмы образования аморфных и нанокристаллических материалов, а также причины существования огромного многообразия их микроструктур.

Поэтому целью исследований (результаты которых представлены в данной главе) было развить теорию Френкеля-Родина в части ее применения для описания процессов роста нанокристаллических пленок и аморфных материалов, для того чтобы при ее помощи можно было с единых позиций описывать влияние условий осаждения на состав и микроструктуру как аморфных, так и кристаллических пленок алмазоподобных материалов.

## 3.1 Описание структуры кристаллических решеток карбида кремния и алмаза с позиции высокомолекулярных соединений

В настоящее время известно несколько десятков политипов алмаза и более 250 политипов карбида кремния. Проведенный анализ политипов SiC и Diamond позволил определить, что кристаллы кубического и гексагонального политипа, сориентированные вдоль кристаллографического направления соответственно, можно рассматривать (111) и (0001)как слоистые макромолекулы. B случае, этом атомы каждого слоя образуют шестигранники с углами около 109,4 градуса. Эти шестигранники могут вида структур, напоминающие «ванну» (V) и «кресло» (N) (рис. иметь два 3.1). У всех политипов слои образованы шестигранными структурами со

структурой «кресло». Различия между политипами состоят в структурах шестигранников, образованных атомами двух ближайших слоев. В кубическом кристалле такие межслойные шестигранники имеют *N*-структуру (рисунок 3.1а), а в гексагональном политипе 2H только *V*-структуры (рисунок 3.1б).

В политипах 4H существует последовательное чередование *N*- и *V*структур. Уменьшение гексагональности кристалла сопровождается увеличением доли *N*-структур в общей последовательности *N*- и *V*-структур. Так, в политипе 6H одна *V*-структура чередуется с двумя *N*-структурами, а в политипе 8H уже с тремя *N*-структурами.



Рисунок 3.1 – Модели политипов карбида кремния: a) 3C – SiC; б) 2H – SiC

Чередование *N*- и *V*-структур можно представить как код политипа (таблица 3.1), и так как комбинации *N*- и *V*-структур могут быть бесконечными, то количество политипов то же может быть безгранично.

Так как состояние «ванна» обладает более высокой потенциальной энергией, чем состояние «кресло», то, с точки зрения кинетики их образования, с повышением температуры осаждения кристалла (пленки) (растущего вдоль кристаллографического направления (0001)) степень

гексагональности материала будет увеличиваться. Поэтому кубические политипы карбида кремния и алмаза будут являться низкотемпературными, а гексагональные высокотемпературными. При этом чем выше температура синтеза, тем выше гексагональность, что подтверждается множеством экспериментов по синтезу карбида кремния [9, 112, 183].

Тип	Молеци кристаллинеской	Образ кода	Код	Степень
тип решетки	пешетки	структуры	структуры	гексаго-
решетки	решетки	кристалла	кристалла	нальности
2H			V	100 %
4H			N V	50 %
6Н		a a a a a a a a a a a a a a a a a a a	VNN	33,3 %
3C		<b>A</b>	Ν	0 %

Таблица 3.1 – Классификация политипов SiC и алмаза

Таким образом, разработанный способ описания структуры политипов позволяет объяснить причины отсутствия четких данных о температурах фазовых переходов между политипами.

Так, для реализации фазового перехода 3С в 2Н, все межслойные связи N-структур (расположенные в направлении (111)) должны разорваться и должно произойти смещение слоев с последующим образованием новых межслойных V-структур. При этом не должны разорваться связи в приделах каждого слоя. Такой процесс маловероятен. Наиболее реальный процесс должен включать стадию сублимации или плавления, поэтому политип монокристалла является его наиболее вероятной структурой с точки зрения термодинамики, соответствующей условиям синтеза, которые как бы записываются в коде структуры материала. Кроме того, сами монокристаллы следует рассматривать как гигантские макромолекулы.

Это обстоятельство указывает на то, что каждая грань кристалла обладает некой информацией о структуре того или иного политипа. При этом, в случае реализации эпитаксиального роста пленки, информация о структуре политипа не должна исчезать или видоизменяться. Поэтому была проведена работа по изучению структуры различных граней. Данная работа преследовала цель расширить возможности теории Френкеля-Родина в части влияние условий ee применимости для определения синтеза на микроструктуру аморфных и кристаллических материалов. Для этого были сформулированы следующие базовые положения:

– первое, все материалы, независимо от типа кристаллической решетки или структуры, имеют особый характер расположения атомов на поверхности, то есть поверхности как аморфных, так и кристаллических материалов обладают суперструктурой, возникновение которой предопределено стремлением любой системы понизить свою потенциальную энергию;

– второе, для каждого типа суперструктур существуют свои единичные элементы, посредством которых формируется суперструктура поверхности. При этом каждый элемент можно принять за зародыш нового слоя в том случае, когда рассматривается процесс синтеза этого слоя. Кроме того, все

116

зародыши можно разделить на два вида: реплицирующие (реплицирующие) и модифицирующие суперструктуру поверхности;

– третье, для оценки влияния условий осаждения на характер формирования микроструктуры синтезируемой пленки необходимо и достаточно провести анализ влияния каждого из технологических факторов на кинетику образования двух видов зародышей: реплицирующих суперструктуру и модифицирующих ее.

#### 3.2 Результаты исследования энергетически выгодной атомарной структуры грани (100)

Для кристаллографической ориентации (100) каждый атом рассматриваемого слоя имеет по две связи с последующим и с предыдущим слоями. Таким образом, каждый атом атомарно-гладкой поверхности должен иметь по две свободные поверхностные орбитали так, как это показано на примере кластера углерода со структурой алмаза, изображенном на рисунке 3.2a.

Результаты оценки потенциальной энергии ДЛЯ этого кластера 172 3.2 (состоящего таблице ИЗ атомов) приведены В (столбец 2). Необходимо отметить, что величины абсолютных полных потенциальных энергий (E) обусловлены выбором уровня нулевой энергии в том или ином квантово-химическом методе компьютерной химии, поэтому в зависимости от выбора метода величина Е для одного и того же кластера различается. Что же касается используемых методов расчета, то их описание представлено в работе [98].

Понятно, что минимизация *E* кластера (рисунок 3.2 а) может произойти при образовании некой суперструктуры, обусловленной возникновением «промежуточных» связей, за счет перекрытия свободных поверхностных орбиталей, принадлежащих атомам внешнего слоя. В столбцах 3 и 4 (таблица 3.2) приведены результаты расчетов *E* для кластеров (рисунок 3.2 б и 3.2 в), у которых на поверхностях (100) имеются «промежуточные» связи. Анализ возможных вариантов образования «промежуточных» связей показывает, что максимальное уменьшение *E* происходит при снижении числа свободных поверхностных орбиталей вдвое. Из таблицы 3.2 видно, что независимо от выбора метода расчета возникновение на поверхности монокристалла суперструктуры ведет к снижению величины потенциальной энергии.



Рисунок 3.2 – Модель структуры поверхности алмаза: а) модель с максимальной потенциальной энергией; б) модель с пониженной потенциальной энергией; в) модель с минимальной потенциальной энергией

Таблица 3.2 – Результаты квантово-химических расчетов, полученных для моделей, изображенных на рисунке 3.2

	1	1 7	•		
Наименование	Модель,	Модель,	Модель,		
полуэмпиричес-	рисунок	рисунок	рисунок		
кого квантово-	3.2a	3.26	3.2в	$\Delta E - E - E$	$\Delta F - F - F$
химического				$\Delta L_{\delta} - L_{\delta} - L_{a}$	$\Delta L_{6a} - L_6 - L_a,$
метода		$E_{\epsilon}$	E	кµ́Дж∕моль	кДж/моль
компьютерной	-a,	$\underline{}_{0}$ ,			
ХИМИИ	кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль		
1	2	3	4	5	6
PM3	-1440255	-1442388	-1442519	-2133,1	-2263,89
AM1	-1537646	-1539498	-1539678	-1851,91	-2030,85
MINDO	-1536954	-1539379	-1539502	-2424,78	-2547,96

Согласно результатам исследования, условию понижения концентрации свободных орбиталей вдвое соответствует несколько

суперструктур. Однако различия в их потенциальных энергиях малы (таблица 3.2 столбец 5 и 6) по сравнению с поверхностью, не имеющей «промежуточных» связей.

Для всех суперструктур характерен единичный элемент, который состоит из двух атомов поверхности, связанных (химически) между собой промежуточной связью и имеющих по две связи с атомами нижележащего слоя и по одной свободной (оборванной) связи. Иными словами, для атомов единичного элемента суперструктуры характерен sp<sup>3</sup>-тип гибридизации. В пользу этого утверждения свидетельствуют данные, полученные авторами работы [199].

Отметим, что суперструктура, представленная на рисунке 3.26, является суперструктурой димеров 2х2, впервые предсказанной авторами [199] для слоя углерода в карбиде кремния и впоследствии подтвержденной методами Оже-спектроскопии, спектроскопией характеристических потерь энергии электронной и стимулированной десорбции H<sup>+</sup> [133]. Что же касается суперструктуры (рисунок 3.2в), то она является классической суперструктурой димеров 1х2, характерной для кремния, германия и алмаза.

Таким образом, результаты исследований показывают, ЧТО используемые нами методы квантово-химического расчета дают адекватные результаты, описывающие реальную суперструктуру поверхности монокристалла. Кроме того, структура связей на свободной и чистой грани (100) алмазоподобного монокристалла отличается от структуры связей в Причиной объеме монокристалла. ЭТОГО является образование суперструктуры поверхности, обусловленной «промежуточными» связями, возникающими между поверхностными атомами.

### 3.3 Результаты исследования атомарной структуры зародышей, образующихся на грани (100)

Независимо от вида суперструктуры, минимизация потенциальной энергии поверхности при образовании «промежуточных» связей

одновременно уменьшает вдвое число свободных орбиталей – центров хемосорбции. Особенностью суперструктур является также существование двух рядом стоящих центров хемосорбции, принадлежащих двум соседним атомам поверхности (рисунок 3.26 и 3.2в). В дальнейшем для простоты изложения будем называть данные центры хемосорбции «бицентрами».

При химическом взаимодействии атома углерода из газовой фазы с одним из центров хемосорбции в «бицентре» образуется одна устойчивая химическая связь. Согласно результатам квантово-химических расчетов, представленным в таблице 3.3, возникновение этой связи сопровождается понижением потенциальной энергии хемосорбируемого атома (*Ek*) на величину, равную 373 кДж/моль. Однако, как показывают расчеты, образование хемосорбированным атомом двух связей с «бицентром» энергетически более выгодно, так как при этом высвобождается энергия порядка 832 кДж/моль.

В то же время статистически возможна ситуация, когда «бицентр» занят двумя хемосорбированными атомами. Если эти атомы образуют между собой химическую связь, то их потенциальные энергии уменьшаются.

В процессе формирования нового слоя атомов в «бицентрах» могут возникать несколько типов зародышей, различающихся по количеству атомов и их энергетическому состоянию. В таблице 3.3 каждому такому зародышу присвоено свое символьное обозначение.

Минимальной потенциальной энергией (таблица 3.3) обладает *D*зародыш, образующийся в результате возникновения «промежуточной» связи между двумя хемосорбированными *B*-атомами. В то же время *D*зародыш является элементарной единицей нового внешнего слоя атомов, в котором сохранена информация о суперструктуре поверхности, на которой он образован. *C*-зародыш, в отличие от *D*-зародыша, не соответствует состоянию глобального минимума потенциальной энергии. Кроме того, *C*зародыши не способны создать новый слой, в котором атомарная суперструктура поверхности монокристалла сохраняется. Следовательно, *C*- зародыши можно рассматривать как ошибки в суперструктуре поверхности, или ее дефекты, возникающие при осаждении монокристаллической пленки.

Таблица 3.3 – Результаты исследования структур зародышей на поверхности подложки (зародышей)

<sup>(\* ● –</sup> атом поверхности; ○ – хемосорбированный атом; ● – свободная орбиталь; — – химическая связь

r	[]		
Наименование зародыша (величина потенциальной энергии, приходящаяся на один атом, кДж/моль)	Пространственное изображение	Схематическое изображение	Примечание
Подложка ( <i>E</i> =0)			В структуре матрицы поверхности имеются двойные центры (бицентры) хемосорбции
<i>A</i> AM1 – <i>E</i> =-218 PM3 – <i>E</i> =-373 KC – E=-263			Хемосорбированный атом в состоянии А. Атом имеет одну связь с атомами поверхности
B AM1 – E=-712 PM3 – E=-832 KC – E=-526			Хемосорбированный атом в состоянии В. Атом имеет две связи с атомами поверхности



Следует отметить, что потенциальная энергия *С*-зародышей меньше, чем энергия двух хемосорбированных *А*-атомов. Поэтому реструктуризация *С*-зародыша в два *В*-атома и *D*-зародыш невозможна без затрат энергии и без его разрушения. Существование условий, в которых предпочтительно формируются *С*-зародыши, приводит к накоплению ошибок упаковки в

122

суперструктуре и к исчезновению заложенной в нее информации, то есть происходит синтез аморфной пленки.

Таким образом, было установлено, что на поверхности подложки формируются два типа зародышей, реплицирующих суперструктуру поверхности (*D*) и модифицирующих ее (*C*).

## 3.4 Результаты исследования механизма зарождения кристаллической пленки на грани (100)

Суперструктура поверхности монокристалла отличается от структуры нижележащих слоев в монокристалле. Поэтому зарождение и рост кристаллической пленки следует рассматривать, как процесс репликации поверхности посредством образования *D*-зародышей. Согласно проведенным возникновение *D*-зародыша исследованиям, является результатом последовательного образования двух хемосорбированных В-атомов и взаимодействия между ними. Данному процессу могут соответствовать технологические режимы, характеризуемые малыми перенасыщениями компонентов в газовой фазе, т.е. когда хемосорбция каждого последующего атома осуществляется после того, когда предыдущий атом занял свое место, соответствующее минимальной потенциальной энергии.

На пути образования *B*-атома из *A*-атома существует потенциальный барьер, обусловленный двумя причинами. Первая состоит в необходимости увеличения длины связи *A*-атома с атомом поверхности от 1,62  $\stackrel{0}{A}$  до 1,78 – 1,9  $\stackrel{0}{A}$ , после чего происходит образование второй связи с последующим уменьшением длин связи до 1,54  $\stackrel{0}{A}$  (для алмаза). Вторая причина связана с перераспределением «промежуточных» связей так, как это показано на рисунке 3.3. Поэтому без сообщения энергии хемосорбированному *A*-атому и рядом расположенным атомам поверхности превращение его в *B*-атом невозможно.

Из представленного на рисунке 3.3 процесса видно, что независимо от вида суперструктуры поверхности после образования *B*-атома вблизи него возникают четыре «бицентра». В случае образования *D*-зародыша количество ближайших «бицентров» увеличивается до 6 (рисунок 3.4в). Данное обстоятельство объясняет причины островкового механизма зарождения новой фазы, поскольку вероятность хемосорбции вблизи зародыша становится выше, чем вдали от него.

Безусловно, детальный механизм репликации суперструктуры поверхности в процессе образования нового слоя очень сложен. Как видно из рисунка 3.3, независимо от вида суперструктуры поверхности в процессе образования нового слоя происходит ее изменение. Иными словами, суперструктура атомарногладкой поверхности превращается В При суперструктуру поверхности зародышами. С ЭТОМ элемент суперструктуры остается постоянным, изменяется только характер расположения элементов по поверхности. Данное обстоятельство объясняет существование огромного числа обнаруженных суперструктур [132, 164, 222]. Само существование элемента суперструктуры становится более важным процесса роста кристаллической пленки, для чем ВИД образованной. Поэтому в рамках проведенных суперструктуры, ИМ исследований механизм зарождения и роста кристаллической пленки можно свести к описанию процессов образования *D*-зародышей.

Принимая, что *D*-зародыши являются частью ступеньки, то можно описать процессы роста пленки, исходя из следующего:

–плотность центров хемосорбции вдоль ступеньки будет выше, чем на террасе и вдали от нее. С точки зрения термодинамики, в определенных условиях будет выгодно протекание хемосорбции атомов вблизи ступени;

– крупные зародыши энергетически более стабильны, чем мелкие, что следует из различий в потенциальных энергиях *В*-атомов и *D*-зародышей.

124

Плотность центров хемосорбции вблизи ступени выше, чем на террасе, поэтому разращивание зародыша также является энергетически выгодным процессом (рисунок 3.4).



Рисунок 3.3 – Модель, иллюстрирующая процесс образования зародышей, реплицирующих суперструктуру поверхности: а) модели свободной поверхности; б) модели поверхности с хемосорбированным *В*-атомом; в) модель поверхности с *D*-зародышем



Рисунок 3.4 – Схематическое изображение суперструктуры поверхности со ступенькой

Следовательно, *D*-зародыши можно рассматривать как зародыши кристаллической составляющей матрицы пленки, и для моделирования процессов синтеза кристаллических пленок необходимо и достаточно провести анализ влияния условий синтеза на механизмы и кинетику их образования.

### 3.4.1 Результаты исследования механизмов зарождения и роста кристаллических пленок алмаза из радикалов С<sub>2</sub>

В пп. 3.4 были рассмотрены механизмы репликации суперструктуры поверхности посредством поатомной сборки, то есть рассматривались процессы с участием свободных атомов углерода. В случае реализации процесса синтеза алмазной пленки из С<sub>2</sub>-радикалов механизм образования зародышей, реплицирующих суперструктуру, будет иметь несколько отличий.

Прежде всего, в результате хемосорбции С<sub>2</sub>-радикалов на поверхности хемосорбированный возникает радикал  $C_{2}$ , не Для a атом. *А*-атома и для радикала C<sub>2</sub> может быть характерно наличие только одной связи с атомом поверхности. В дальнейшем радикал, имеющий только одну связь с атомом поверхности, будем называть «хемосорбированный димер в «А<sup>\*</sup>-состоянии», или «А<sup>\*</sup>-димер». На рисунке 3.5а представлено схематичное изображение такого хемосорбированного димера. Отметим, что условию минимума потенциальной энергии для  $A^*$ -димеров будет соответствовать состояние, при котором атомы углерода в димере имеют **sp-тип** гибридизации.

 $A^*$ -димер может перейти в другое состояние, характеризуемое наличием у одного из атомов в димере двух связей с атомами поверхности. В дальнейшем такой димер будем называть «хемосорбированный димер в « $B^*$ -состоянии», или « $B^*$ -димер».

Сравнивая величины энергетических барьеров, существующих на пути перехода хемосорбированных атомов из *A*-состояния в *B*-состояние, и димеров из  $A^*$ -состояния в  $B^*$ -состояние, отметим, что для димеров этот барьер должен быть выше. Данное предположение вытекает из следующего. Для димеров на пути перехода из состояния  $A^*$  в состояние  $B^*$ , кроме затрат энергии на разрыв промежуточных связей и изменение длины связи  $A^*$ -димера с атомом поверхности, требуется энергия на преобразование электронных орбиталей в самом димере. Результатом преобразования должно стать измерение гибридизации у атомов углерода в димере из sp- в sp<sup>2</sup>-(sp<sup>3</sup>), сопровождаемое возникновением свободных орбиталей (рисунок 3.56).



Рисунок 3.5 – Схематичное изображение процесса образования зародыша, реплицирующего суперструктуру: а) «хемосорбированного димера в  $A^*$ -состоянии»; б) «хемосорбированного димера в  $B^*$ -состоянии»; в) *D*-зародыша. Стрелками показаны промежуточные связи

Дальнейшее понижение потенциальной энергии  $B^*$ -димера связано с образованием *D*-зародыша, реплицирующего суперструктуру поверхности. С точки зрения энергетики на пути превращения  $B^*$ -димера в *D*-зародыш существует барьер, аналогичный по величине барьеру на пути преобразования  $A^*$ -димера в  $B^*$ -димер.

Как следует из анализа механизмов образования *D*-зародышей из отдельных атомов и из димеров, принципиальных различий в них нет. В обоих случая образование зародыша, реплицирующего суперструктуру

поверхности, сопровождается изменением распределения промежуточных связей по поверхности подложки, а результатом химических превращений является образование элемента суперструктуры поверхности монокристалла.

Таким образом, характер эволюционного процесса, связанного с преобразованием суперструктуры поверхности по причине формирования нового эпитаксиального слоя, не зависит от типа хемосорбированных частиц.

### 3.5 Результаты исследования механизмов зарождения аморфных пленок на грани (100)

Причиной формирования аморфных пленок могут являться С-зародыши, структура которых отличается от *D*-зародышей.

Согласно результатам исследований, в случае образования *С*-зародышей (из двух хемосорбированных *А*-атомов в одном «бицентре») перераспределение «промежуточных» связей не происходит, что указывает на более низкую энергию активации данного процесса по сравнению с процессом образования хемосорбированного *В*-атома. Следовательно, для превращения двух *А*-атомов в *С*-зародыш требуется меньше энергии, чем для образования *В*-атома. Кроме того, как видно из рисунка 3.6, после образования *С*-зародышей характер распределения «промежуточных» связей не меняется, что не ведет к повышению плотности «бицентров» вблизи зародышей аморфной фазы.

Это обстоятельство указывает на то, что послойный процесс формирования аморфной пленки предпочтителен, а так же объясняет тот факт, что пленки аморфного углерода и карбида кремния имеют низкую шероховатость поверхности.

Отметим, что существование суперструктуры поверхности, образованной *С*-зародышами, из атомов углерода, показано в работах [128, 161, 285, 354, 358]. Экспериментальное подтверждение существования суперструктуры, изображенной на рисунке 3.6г, было получено авторами [285]. Что же касается типа связей между атомами углерода в *С*-зародыше, то

128

однозначного ответа на данный вопрос пока не получено. Согласно результатам исследования авторов [129, 160, 161, 168, 208, 285], в этом зародыше между атомами углерода существует двойная связь, то есть реализуется sp<sup>2</sup>-тип гибридизации. По результатам авторов [173, 220, 279, 280, 304] атомы углерода обладают sp-типом гибридизации. Между тем возникающие противоречия можно отнести к особенностям проводимых экспериментов, а также к тому, что *С*-зародыши имеют несколько метастабильных форм.



Рисунок 3.6 – Модель, иллюстрирующая процесс модификации суперструктуры поверхности: а), д) модели свободной поверхности; б), е) модели поверхности с двумя хемосорбированными атомами в одном «бицентре»; в), ж) модели поверхности с одним *С*-зародышем с sp<sup>3</sup>-типом гибридизации; г), з) модель модифицированной *С*- зародышами поверхности

Несмотря на то что, в настоящее время, до конца не ясно, какое количество центров хемосорбции возникает в случае образования слоя, состоящего из *С*-зародышей, можно однозначно утверждать, что сформированная ими суперструктура отличается от суперструктуры, образованной *D*-зародышами, и от суперструктуры монокристалла. Кроме

того, если учесть, что С-зародыши могут иметь несколько метастабильных форм, созданная ИМИ суперструктура обладает крайне низкой TO способностью к репликации. Данные обстоятельства служат основанием, чтобы принять С-зародыши за центры образования аморфных кластеров. Следовательно, механизм синтеза аморфных кластеров следует рассматривать позиции образования с С-зародышей.

Несмотря на то что при образовании *С*-зародышей один бицентр хемосорбции занимают два атома вместо одного, оценка плотности пленки, образованной преимущественно из *С*-зародышей, ниже, чем монокристалла.



Рисунок 3.7 – Иллюстрация структуры аморфной пленки

Представленная на рисунке 3.7. гетероструктура показывает, что плотность аморфных пленок не может быть выше кристаллических, что хорошо согласуется с множеством экспериментов. Следовательно, *С*-зародыши можно принять за центры зарождения аморфной составляющей матрицы алмазоподобной пленки.

# 3.5.1 Результаты исследования механизмов зарождения и роста аморфных пленок из радикалов С<sub>2</sub>

Хемосорбированные димеры в  $A^*$ -состоянии могут превращаться не только в  $B^*$ -димеры, но и в *C*-зародыши, модифицирующие суперструктуру

поверхности. В отличие от процесса превращения  $A^*$  в  $B^*$ , образование *С*-зародыша требует меньших затрат энергии, так как этот процесс протекает без перераспределения промежуточных связей по поверхности подложки (рисунок 3.8а).



Рисунок 3.8 – Схематичное изображение процесса образования зародыша, модифицирующего суперструктуру: а) процесс в области низких концентраций  $A^*$ -димеров; б) процесс в области высоких концентраций  $A^*$ -димеров

Синтез *С*-зародыша возможен также в случае взаимодействия двух  $A^*$ -димеров, находящихся в одном бицентре хемосорбции (рисунок 3.8б). Особенность структуры бицентра хемосорбции такова, что он может взаимодействовать как с одним атомом или димером, так и с двумя атомами или димерами. При этом как одновременная, так и последовательная хемосорбции двух атомов и димеров в один бицентр не имеют стереохимических запретов.

Таким образом, установлено, что принципиальных отличий в механизмах образования аморфных пленок из отдельных атомов и димеров нет.

3.5.2 Результаты исследования механизмов зарождения гидрогенезированных пленок на грани (100)

Проведенные исследования по взаимодействию *С*- и *D*-зародышей с водородом показали, что максимальное количество С-Н связей, которые

может образовать *D*-зародыш, не превышает двух. В случае существования *C*-зародыша, образованного атомами углерода с sp<sup>3</sup>-типом гибридизации, максимальное число C-H может достигать четырех, а для *C*-зародыша, образованного атомами углерода с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации, не превышает двух.

Данное обстоятельство позволяет предположить, что увеличение концентрации связанного водорода должно увеличивать долю атомов углерода с sp<sup>3</sup>-типом гибридизации. Подтверждением данного предположения служат результаты работы [211], в которой показано, что подобного рода взаимосвязь существует.

Что же касается механизма образования гидрогенезированных пленок, то необходимо отметить следующее. Водород, образуя связи с углеродом, понижает потенциальную энергию атомов в зародыше. Кроме того, повышается длина пути химических реакций, которые ведут К формированию нового слоя, поскольку для формирования химических связей между атомами слоев требуется дополнительная энергия для разрыва связей водорода или для совершения процессов замещения. Данное обстоятельство объясняет тот факт, что гидрогенизированные пленки углерода и карбида кремния с высоким содержанием связанного водорода, как правило, синтезируют плазмохимическими методами. В отличие от радикалов, образующихся в реакторах с термической активацией, ионы обладают повышенными энергиями, поэтому химическая активность ионов выше.

Отметим, что взаимодействие атома или иона водорода с зародышем, имеющим наибольшее количество С-Н связей, может приводить как к образованию свободных связей, так и к разрушению зародыша. Если первый процесс способствует росту толщины пленки, то второй ведет к ее травлению. Кроме того, у *С*-зародышей (образованных атомами углерода с sp<sup>3</sup>-типом гибридизации) С-С связь в наименьшей степени экранирована водородом (рисунок 3.9).

Таким образом, при травлении пленки водородом проще всего будут разрушаться *C*-зародыши с sp<sup>3</sup>-типом связей. Разрушение *C*-зародышей с sp<sup>2</sup>-типом связей будет приводить к образованию *C*-зародышей с sp<sup>3</sup>-типом связей, а затем к их разрушению.



Рисунок 3.9 – Модели зародышей с предельными количествами С-Н связей: а) *С*-зародыш с sp<sup>3</sup>-типом связей; б) *С*-зародыш с sp<sup>2</sup>-типом связей; в) *D*-зародыш

Данное обстоятельство указывает на то, что характер влияния концентрации водорода в парогазовой смеси носит сложный характер. В условиях, при которых разрушение *C*-зародышей с  $sp^2$ -типом связей слабо выражено, при увеличении концентрации водорода следует ожидать повышения доли углерода с  $sp^2$ -типом связей. Между тем в условиях, когда энергия атомов и ионов водорода мала, материал пленки будет обогащаться водородом, одновременно с этим будет увеличиваться и доля атомов углерода с  $sp^3$ -типом связей.

### 3.5.3 Результаты исследования механизмов образования кластеров графита на грани (100)

На рисунке 3.10 представлена модель гетероструктуры, состоящая из двух полиморфных модификаций углерода: алмаза и графита.

Зародышем графитовой составляющей является *С*-зародыш, который образован атомами углерода с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации. Создаваемая ими

суперструктура на грани (100) способствует росту графита в направлении (11-20).

В случае моделирования процессов роста графита следует рассматривать *C*-зародыши с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации как реплицирующие суперструктуру поверхности, а *C*-зародыши с sp<sup>3</sup>-типом гибридизации и *D*-зародыши – как модифицирующие.



Рисунок 3.10-Модель гетероструктуры графит/алмаз (в двух проекциях)

Однако синтезировать монокристаллические пленки графита на грани алмаза (100) из-за способности *С*-зародышей существовать как в  $sp^2$ -, так и в  $sp^3$ -состоянии будет практически невозможно.

#### 3.6 Результаты исследования атомарной структуры грани (111)

Атомарные слои, расположенные вдоль кристаллографического направления (111), можно представить в виде двух полуслоев. Для кубического политипа алмаза каждый атом второго полуслоя имеет одну свободную связь и три связи с атомами первого полуслоя, а каждый атом первого полуслоя имеет одну связь с атомами нижележащего слоя и три связи с атомами второго полуслоя. Для С-грани SiC каждый атом углерода из второго полуслоя имеет одну свободную орбиталь и три связи с атомами кремния из первого полуслоя. При этом, каждый атом кремния (Si) в первом полуслое имеет три связи с атомами углерода (C) во втором полуслое и одну связь с атомами C из предыдущего слоя. Для Si-грани карбида кремния характер распределения межатомных связей выполняется наоборот для каждого элемента.

Для данной грани (111) возможно существование двух видов атомарных структур. Первая структура представлена атомами первого полуслоя (рисунок 3.11а), вторая – атомами второго полуслоя (рисунок 3.11б).



Рисунок 3.11 – Модели кластеров с различной атомарной структурой грани (111)

Таблица 3.4 – Результаты исследования атомарной структуры поверхности грани (111)

Наимено-	Для модели	рисунок	Для модели	и рисунок	Разница в	Разница в
вание	3.11a		3.116		величинах	величинах
метода	Полная	Энергия	Полная	Энергия	полных	энергий
[101]	потенциал.	связей,	потенциал.	связей,	потенц.	связей,
	энергия,	кДж/моль	энергия,	кДж/моль	энергий,	кДж/моль
	кДж/моль		кДж/моль		кДж/моль	
PM3	-789798,78	-55789,73	-790224,58	-56218,46	-425,79	-428,72
AM1	-838242,99	-55596,81	-838762,57	-56156,58	-519,58	-559,77
MNDO	-838578,35	-55156,90	-839064,02	-55646,75	-485,66	-489,85

Согласно результатам расчета, минимальной потенциальной энергией будет обладать суперструктура, которая представлена на рис. 3.116 (таб. 3.4).

Поэтому, условию минимума потенциальной энергии поверхности для грани (111) соответствует атомарная суперструктура поверхности, образованная атомами второго полуслоя.

### 3.7 Результаты исследования атомарной структуры зародышей на грани (111)

Структура грани (111) предполагает, что (при поатомной сборке) каждый хемосорбированный атом может образовать только одну связь с атомом поверхности. Поэтому хемосорбированные атомы на грани (111) будут обладать большей подвижностью по сравнению с хемосорбированными атомами на грани (100). Кроме того, минимально возможный зародыш на грани (111) должен состоять из четырех атомов, так как именно четырехатомные зародыши могут реплицировать суперструктуру поверхности грани в структуру растущей пленки.

Как видно из таблицы 3.5, потенциальная энергия атомов в зародышах со структурами «ванна» ( $V_2^{1}$  и  $V_3^{1}$ ) выше (на 8,37 кДж/моль), чем в зародышах со структурой «кресло» ( $N_2^{1}$  и  $N_3^{1}$ ). Отметим, что различия в энергетике атомов в  $N_2^{1}$  и  $N_3^{1}$  структурах сопоставимы с различиями в энергиях образования  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз SiC.

Для эпитаксиального осаждения монокристаллической пленки кубического политипа алмаза или карбида кремния на грани (111) необходимо создать условия, при которых будут образовываться зародыши со структурой «кресло». Между тем малые различия в величине потенциальной энергий атомов в  $V_3^{1}$ - и  $N_3^{1}$ -зародышах являются причиной, препятствующей синтезу эпитаксиальных пленок алмаза и карбида кремния на высоко ориентированных гранях (111). При описании процессов образования пленок алмаза или карбида кремния на грани (111) зародыши со структурой «кресло» получили название зародыши, реплицирующие суперструктуру, а зародыши со структурой «ванна» – зародыши, модифицирующие суперструктуру.

Таблица 3.5 – Результаты исследования структуры зародышей образующихся на поверхности (111)





Проведенные исследования показали, что проблема синтеза монокристаллических эпитаксиальных пленок на неразориентированных гранях (111) заключается в близости энергий образования зародышей со структурой «ванна» и «кресло».

### **3.8** Результаты исследования атомарных структур зародышей, образующихся на ступенях разориентированных граней (111)

Если грань (111) разориентировать в направлении (121), то на ее поверхности появляются ступени. Минимальной потенциальной энергией обладают ступени, у которых между атомами первых полуслов имеются промежуточные связи.

Структура ступени предполагает, что рост монокристаллической пленки от ступени возможен посредством образования *I*<sub>2</sub>-зародышей, являющихся зародышами, реплицирующими структуру ступени (таблица 3.6.)

Таблица 3.6 – Результаты расчетов потенциальной энергии атомов квантово-химическим методом РМЗ в зародышах на ступени

Обозначение зародыша	Изображение	Величина потенциальной энергии, на один атом, кДж/моль	Примечание
1	2	3	4
Подложка		<i>E</i> =0	В структуре ступени имеются промежуточные связи, понижающие потенциальную энергию образующих ее атомов
$L_1$		<i>E</i> =-218	Хемосорбированный атом
$I_1$		<i>E</i> =-712	Хемосорбированный атом взаимодействующий с двумя атомами ступени
$G_2$		<i>E</i> =-502	Взаимодействие двух атомов одном бицентре хемосорбции

I <sub>2</sub>	<i>E</i> =-879	Атом в <i>I</i> <sub>1</sub> -состоянии взаимодействует с атомом в <i>F</i> - состоянии
$G_3$	<i>E</i> =-648	Зародыш G <sub>2</sub> вступил в реакцию с атомом в <i>F</i> -состоянии

Как следует из данных, представленных в таблице 3.6, потенциальная энергия атомов в  $I_2$ -зародышах минимальна по сравнению с потенциальной энергией атомов в  $G_2$ - и  $G_3$ -зародышах. Кроме того,  $G_2$ - и  $G_3$ -зародыши не способны реплицировать структуру ступени. При малых концентрациях  $G_2$ - и  $G_3$ -зародышей они будут являться источниками точечных дефектов, а при высоких – причиной роста аморфной пленки.

#### 3.9 Результаты исследования процессов зарождения и роста пленок на ступенях грани (111)

На рисунке 3.12 представлены грани (111), имеющие разориентацию в направлении (121) (рисунок 3.12а) и (121) (рисунок 3.12б). Обе модельные структуры характеризуются равной длиной террасы и высотой ступени. Между тем у структуры, представленной на рисунке 3.12а, между атомами ступени имеются промежуточные связи, а у атомов структуры рисунка 3.12б связей таких нет.





140



Рисунок 3.12 – Модели атомарных структур поверхности грани (111) с разориентацией: а) в кристаллографическом направлении (121); б) в кристаллографическом направлении (121)

Как уже было показано в пп. 3.4, промежуточные связи играют важную роль в процессе репликации суперструктуры. Кроме того, на ступени с промежуточными связями хемосорбированные атомы способны понижать свою потенциальную энергию путем образования второй химической связи с атомами ступени, тем самым «достраивать» ступень. В случае реализации процесса синтеза на ступени, представленной на рисунке 3.12б, для понижения потенциальной энергии хемосорбированного атома требуется его взаимодействие с другим таким же атомом. Следовательно, разориентация грани в направлении (121) является более предпочтительной, чем в направлении (121).

Важно отметить, что гомоэпитаксия кремния и алмаза отличается от гомоэпитаксии SiC. В случае синтеза пленок или кристаллов SiC на Si-грани карбида кремния, хемосорбированные атомы (радикалы) углерода будут иметь более низкую скорость поверхностной диффузии по сравнению с хемосорбированными атомами (радикалами) кремния. Прежде всего из-за различия в энергиях связей Si–C, C–C и Si–Si. Последнее обстоятельство указывает на необходимость применения подложек с более высокими углами разориентации, тотому как при прочих равных условиях для атома углерода необходима меньшая длина террасы, чтобы достичь ступени.

Аналогично будет при синтезе зародышевых слоев при гетероэпитаксии карбида кремния на подложках кремния.

Между тем, механизм «достраивания» ступени на грани (111), лучше представить на примере роста пленки карбида кремния в виде схемы рисунка 3.13. Атомы Si диффундируют вдоль террасы по направлению к ступени и встраиваются в ступень, при этом происходит перегруппировка промежуточных связей между атомами на ступени, по аналогии с тем, как ЭТО было показано В пункте 3.4 для случая процесса перехода хемосорбированного атома из состояния А в В. В результате этого потенциальная энергия атома кремния понижается и он занимает свое место во втором полуслое. Атом С взаимодействует с атомом Si из второго полуслоя и атомом террасы, достраивая ступень.

С повышением степени перенасыщения в газовой фазе будет возрастать вероятность образования зародышей на террасах разориентированных граней (111), что будет приводить к снижению кристалличности растущей пленки из-за появления зародышей со структурой «ванна».



Рисунок 3.13 – Иллюстрирация процесса достраивания ступени на грани (111)

Уменьшить вероятность образования зародышей на террасах можно путем увеличения угла разориентации.

образом, Таким установлено, кристалличность ЧТО пленок материалов, синтезируемых (111), алмазоподобных на грани можно равных условиях) увеличить (при прочих путем повышения угла разориентации подложек.

143

3.10 Результаты исследования процессов зарождения и роста аморфных пленок на гранях (111)

Для грани (111), по причине близости потенциальных энергий образования зародышей со структурой «ванна» и «кресло», в условиях массового зародышеобразования, даже при послойном росте, атомарная будет изменяться. На рисунке 3.14 структура пленки представлен случай, идеализированный при котором вероятности образования зародышей, реплицирующих и модифицирующих структуру, равны.



Рисунок 3.14 – Модели атомарных структур на грани (111): а) для слоя в кристалле; б) для слоя пленки
Из рисунка 3.14б видно, что атомарная структура слоя образованного зародышами со структурой «ванна и «кресло», обладает фрактальным характером, в котором соблюдено правило ближнего порядка. Фрактальная суперструктура отлична от структуры грани (111), поэтому она не может транслировать информацию о структуре кристалла подложки в матрицу растущей пленки.



Рисунок 3.15 – Схематические изображения суперструктур, образованных от двух видов зародышей

В реальных условиях осаждения пленок полностью пренебречь поверхностной диффузией нельзя, поэтому  $V_3^{1}$ - и  $N_3^{1}$ -зародыши могут достигать десятков и сотен атомов, но при их срастании будут возникать дислокации (рисунок 3.15), которые могут стать центрами зарождения новых зародышей. В результате, возможно образование аморфной пленки, т.е. пленки в которой отсутствует дальний порядок.

Таким образом, при малой плотности образования  $V_3^1$ -зародышей на грани (111), они будут являться причиной появления в матрице пленки протяженных дефектов (дислокаций), а при высокой плотности образования – причиной осаждения аморфных пленок.

#### 3.11 Анализ влияния условий осаждения на структуру пленок

В пп. 3.1 – 3.10 было показано, что в процессе синтеза пленок могут образовываться два вида зародышей: реплицирующие и модифицирующие суперструктуру. Целью данного параграфа является описание характера влияния технологических параметров синтеза на кинетику формирования этих зародышей.

## 3.11.1 Кинетика зарождения и роста пленок углерода на гранях (100)

Исходным компонентом для синтеза *C*- и *D*-зародышей является адсорбированный *A*-атом. Их формирование происходит посредством протекания двух параллельных процессов. При этом образование *C*-зародыша осуществляется по реакции:

$$2A \underset{\overrightarrow{V_A}}{\overset{\overrightarrow{V_A}}{\leftrightarrow}} C; \quad \overrightarrow{V_A} = \overrightarrow{k_A} [A]^2; \qquad \overleftarrow{V_A} = \overleftarrow{k_A} [C], \qquad (3.1)$$

где  $\vec{V}_A$ ,  $\vec{k}_A$ ,  $\vec{V}_A$ ,  $\vec{k}_A$  – скорости и константы скоростей прямых и обратных реакций соответственно; [A] – концентрация *A*-атомов; [C] – концентрация *C*-зародышей.

В случае образования *D*-зародыша реализуется двухстадийный процесс.

I стадия 
$$A \underset{V_{1K}}{\overset{\overrightarrow{V_{1K}}}{\leftrightarrow}} B;$$
  $\overrightarrow{V_{1K}} = \overrightarrow{k_{1K}}[A];$   $\overleftarrow{V_{1K}} = \overleftarrow{k_{1K}}[B],$  (3.2)

II стадия  $A + B \stackrel{\overrightarrow{V_{2K}}}{\underset{V_{2K}}{\leftrightarrow}} D;$   $\overrightarrow{V_{2K}} = \overrightarrow{k_{2K}}[A][B];$   $\overrightarrow{V_{2K}} = \overrightarrow{k_{2K}}[D],$  (3.3)

где  $\vec{V_{1K}}, \vec{V_{1K}}, \vec{V_{2K}}, \vec{V_{2K}}$  – скорости прямых и обратных реакций для первой и второй стадий соответственно;  $\vec{k_{1K}}, \vec{k_{1K}}, \vec{k_{2K}}$  – константы скоростей прямых и обратных реакций для первой и второй стадий соответственно; [A] – концентрация А-атомов; [B] – концентрация В-атомов; [D] – концентрация D-зародышей.

Учитывая, что рассматриваемые зародыши являются частью поверхности алмазоподобной пленки, растущей с постоянной скоростью, то в первом приближении при анализе кинетики скорости обратных реакций  $(\stackrel{\leftarrow}{V_A}$  и  $\stackrel{\leftarrow}{V_{2K}})$  будем считать пренебрежимо малыми. В связи с этим обобщенную скорость образования зародышей, модифицирующих суперструктуру поверхности и приводящих к росту аморфного материала, можно записать в виде выражения:

$$V_{A\Sigma} = \vec{V}_A - \vec{V}_A \approx \vec{V}_A = \vec{k}_A [A]^2, \qquad (3.4)$$

где $V_{A\Sigma}$  – обобщенная скорость образования зародышей, модифицирующих суперструктуру поверхности.

Более сложным процессом является образование *D*-зародыша. Принимая во внимание тот факт, что синтез эпитаксиальных пленок осуществляется в стационарных режимах, считаем, что рассмотрение данного процесса необходимо проводить в рамках теории сложных стационарных процессов [9]. Согласно этой теории, для любой системы последовательных обратимых реакций можно записать схему:

$$R_{1} \stackrel{\overrightarrow{v_{1}}}{\underset{v_{1}}{\leftarrow}} R_{2} \stackrel{\overrightarrow{v_{2}}}{\underset{v_{2}}{\leftrightarrow}} \dots \stackrel{\overrightarrow{v_{j}}}{\underset{v_{j}}{\leftrightarrow}} R_{j+1} \stackrel{\overrightarrow{v_{j+1}}}{\underset{v_{j+1}}{\leftrightarrow}} R_{j+2},$$

где  $R_j$  – компоненты *j*-стадии процесса;  $\vec{V_j}$ ,  $\vec{V_j}$  – скорости прямой и обратной реакций *j*-стадии процесса.

Если концентрации промежуточных веществ постоянны, то для любого из компонентов имеем:

$$\frac{\partial C_{B_j}}{\partial t} = \vec{V_j} + \vec{V_{j+1}} - \vec{V_j} - \vec{V_{j+1}} = 0$$

или

$$\overrightarrow{V_{j}} - \overrightarrow{V_{j}} = \overrightarrow{V_{j+1}} - \overrightarrow{V_{j+1}}.$$

Тогда в данном случае обобщенная скорость образования *D*-зародышей, реплицирующих суперструктуру поверхности, будет равна:

$$V_{K\Sigma} = \overrightarrow{V_{1K}} - \overrightarrow{V_{1K}} = \overrightarrow{V_{2K}} - \overrightarrow{V_{2K}}.$$

Легко показать, что обобщенная скорость  $V_{K\Sigma}$  связана со скоростями прямых и обратных реакций и описывается выражением:

$$V_{K\Sigma} \left( \frac{1}{\overrightarrow{V_{1K}}} + \frac{\overrightarrow{V_{1K}}}{\overrightarrow{V_{1K}}} \right) = 1 - \frac{\overrightarrow{V_{1K}}}{\overrightarrow{V_{1K}}}.$$
(3.5)

В условиях постоянной скорости роста пленки можно однозначно утверждать, что  $\vec{V}_{1K} > \vec{V}_{1K}$ ,  $\vec{V}_{2K} > \vec{V}_{2K}$ , следовательно, с учетом первого приближения правая часть в уравнении (3.5) будет стремиться к единице. Принимая во внимание данное обстоятельство, выражение (3.5) можно записать в следующем виде:

$$V_{K\Sigma} \left( \frac{1}{\overrightarrow{V_{1K}}} + \frac{\overleftarrow{V_{1K}}}{\overrightarrow{V_{1K}}} \right) \approx 1.$$
 (3.6)

С учетом уравнений (3.2) и (3.3) получим:

$$V_{K\Sigma} \left( \frac{1}{\overrightarrow{k_{1K}}[A]} + \frac{\overleftarrow{k_{1K}}[B]}{\overrightarrow{k_{1K}}[A] \overrightarrow{k_{2K}}[A][B]} \right) \approx 1;$$

$$V_{K\Sigma} = \frac{\overrightarrow{k_{1K}} \overrightarrow{k_{2K}}}{\overrightarrow{k_{2K}}[A] + \overrightarrow{k_{1K}}} [A]^{2}. \qquad (3.7)$$

Так как процесс роста предполагает увеличение толщины пленки, то целесообразно перейти от обобщенных скоростей к потокам образования зародышей, реплицирующих и модифицирующих поверхность:

$$I_{A} = \frac{V_{A\Sigma}}{S \cdot t} = \frac{\overrightarrow{k_{A}}[A]^{2}}{S \cdot t};$$
$$I_{K} = \frac{V_{K\Sigma}}{S \cdot t} = \frac{\overrightarrow{k_{1K}} \overrightarrow{k_{2K}}}{\overrightarrow{k_{2K}}[A] + \overrightarrow{k_{1K}}} [A]^{2} \cdot \frac{1}{S \cdot t},$$

где *S* – площадь поверхности; *t* – время процесса.

Для оценки влияния технологических факторов на микроструктуру пленки предлагается вести понятие «фактор скорости накопления ошибок роста» –  $\Omega_{100}$ , который определяется как отношение обобщенных скоростей реакций, приводящих к образованию зародышей, модифицирующих (3.4) и реплицирующих (3.7) суперструктуру поверхности:

$$\Omega_{100} = \frac{I_A}{I_K} = \overset{\overrightarrow{k_A}[A]^2}{\underset{k_{2K}}{\overset{\overrightarrow{k_{1K}} \, \overrightarrow{k_{2K}}}{\overset{\overrightarrow{k_{1K}} \, \overrightarrow{k_{2K}}}{\overset{\overrightarrow{k_{1K}} \, \overrightarrow{k_{2K}}}}}} [A]^2 ; \qquad (3.8)$$

$$\Omega_{100} = \frac{\vec{k_A}(\vec{k_{2K}}[A] + \vec{k_{1K}})}{\vec{k_{1K}}\vec{k_{2K}}} = \frac{\vec{k_A}\vec{k_{2K}}[A]}{\vec{k_{1K}}\vec{k_{2K}}} + \frac{\vec{k_A}\vec{k_{1K}}}{\vec{k_{1K}}\vec{k_{2K}}};$$
(3.9)

$$\Omega_{100} = \frac{\vec{k}_{0A}}{\vec{k}_{01K}} \exp\left(-\frac{\vec{E}_A - \vec{E}_{1K}}{kT}\right) [A] + \frac{\vec{k}_{0A}}{\vec{k}_{01K}} \frac{\vec{k}_{01K}}{\vec{k}_{02K}} \exp\left(-\frac{\vec{E}_A + \vec{E}_{1K} - \vec{E}_{2K}}{kT}\right), \quad (3.10)$$

где  $E_{1K}$ ,  $E_A$ ,  $E_{2K}$  – энергии активации прямых реакции, ведущих к образованию *B*-атомов, *C* и *D*-зародышей соответственно;  $\vec{E}_{1K}$  – энергии активации процесса разрушения *B*-атома по реакции (2);  $\vec{k}_{0A}, \vec{k}_{01K}, \vec{k}_{01K}, \vec{k}_{02K}$  – предэкспоненциальные множители для констант скоростей реакций.

Физический смысл понятия – «фактор скорости накопления ошибок роста» состоит в том, что он описывает конкуренцию между процессами модификации и репликации суперструктуры и позволяет проводить оценку зависимости пути реализации процесса, формирования нового слоя, от условий осаждения. В случае если изменение какого-либо параметра ведет к повышению значения Ω<sub>100</sub>, следует ожидать увеличения вероятности осаждения пленки с более высокой степенью аморфизации и наоборот – в случае его уменьшения. Следовательно, выражение (3.10) позволяет проводить оценку влияния условий осаждения на микроструктуру матрицы пленки.

Поскольку на пути образования *B*-атома лежит потенциальный барьер, величина которого больше величины барьера, на пути формирования *C*зародыша, то для соответствующих энергий активации прямых реакций будет справедливо неравенство:

$$\vec{E}_A < \vec{E}_{1K}$$

С учетом данного неравенства выражение (3.10) будет иметь вид:

$$\Omega_{100} = \frac{V_{A\Sigma}}{V_{K\Sigma}} = \frac{\overrightarrow{k_A}}{\overrightarrow{k_{1K}}} C_A = \frac{\overrightarrow{k_{0A}}}{\overrightarrow{k_{01K}}} exp\left(+\frac{E_{\Omega}}{kT}\right) [A] + \frac{\overrightarrow{k_{0A}}}{\overrightarrow{k_{01K}}} exp\left(-\frac{\overrightarrow{E_A} + \overrightarrow{E_{1K}} - \overrightarrow{E_{1K}} - \overrightarrow{E_{2K}}}{kT}\right).$$
(3.11)

Таким образом, с повышением температуры множитель в первом слагаемом выражения (3.11) будет снижаться.

Что же касается второго слагаемого, то на основании результатов исследования механизмов образования *A*- и *B*-атомов, *C* и *D*-зародышей можно отметить, что, согласно данным, представленным в таблице 3.3, различия в потенциальных энергиях атомов *A* и *B* составляют порядка 460 кДж/моль, поэтому для первой стадии (выражение 3.2) энергия активации обратной реакции больше энергии активации прямой ( $\vec{E}_{1K} > \vec{E}_{1K}$ ). При этом для первой (выражение 3.2) и второй стадий (выражение 3.3) энергии активации для прямых реакций будут приблизительно равны  $(\vec{E}_{1K} \approx \vec{E}_{2K})$ . Поэтому, можно принять:

$$\vec{E_A} + \vec{E_{1K}} > \vec{E_{1K}} + \vec{E_{2K}}$$

Следовательно, выражение 3.11 будет иметь вид:

$$\Omega_{100} = \frac{\overrightarrow{k_{0A}}}{\overrightarrow{k_{01K}}} exp\left(+\frac{E_{\Omega}}{kT}\right) [A] + \frac{\overrightarrow{k_{0A}} \overrightarrow{k_{01K}}}{\overrightarrow{k_{01K}} \overrightarrow{k_{02K}}} exp\left(-\frac{E_{\Omega}}{kT}\right)$$
(3.12)

и с повышением температуры второе слагаемое должно увеличиваться.

Для установления взаимосвязи между парциальным давлением компонента (*P*) и концентрации хемосорбированных атомов в *A*-состоянии [*A*] можно воспользоваться уравнением Лэнгмюра [32]:

$$[A] = a \frac{K_r P}{1 + K_r P}, \qquad (3.13)$$

где *K<sub>r</sub>* – константа равновесия процесса адсорбции; *a* – плотность центров хемосорбции.

Подстановка выражения (3.13) в (3.12) позволяет записать итоговое выражение для фактора скорости накопления ошибок роста:

$$\Omega_{100} = \frac{\overrightarrow{k_{0A}}}{\overrightarrow{k_{01K}}} \left[ a \frac{K_r P}{1 + K_r P} \right] exp\left( + \frac{E_\Omega}{kT} \right) + \frac{\overrightarrow{k_{0A}} \overrightarrow{k_{01K}}}{\overrightarrow{k_{01K}}} exp\left( - \frac{E_\Omega'}{kT} \right).$$
(3.14)

Анализ выражения (3.14) показывает, что в условиях, когда P стремится к нулю (при T, также стремящемся к нулю), характер изменения фактора скорости накопления ошибок роста будет описываться вторым слагаемым и с повышением температуры  $\Omega_{100}$  будет увеличиваться, то есть в этих условиях беспорядок в синтезируемом материале будет повышаться.

Согласно теории кристаллов с дефектами, рассматривающей равновесные процессы, с повышением температуры синтеза концентрация точечных дефектов всегда увеличивается. Таким образом, выражение (3.14) хорошо согласуется с представлением о недостижимости условий, при которых возможен синтез идеального монокристалла. Кроме того, идеальный монокристалл должен синтезироваться в условиях, при которых фактор скорости накопления ошибок роста равен нулю. Этим условиям должны соответствовать температура и давление, стремящиеся к нулю, что

невозможно. Следовательно, условия синтеза идеального монокристалла недостижимы.

Второй предельный случай, если процесс синтеза ведется в сильно неравновесных условиях, когда  $1 < K_r P$ , то в данном случае характер изменения  $\Omega_{100}$  будет описываться первым слагаемым выражения (3.14) и с повышением температуры  $\Omega_{100}$  будет уменьшаться.

Для промежуточных условий, когда  $1 > K_r P$ , характер изменения  $\Omega_{100}$  будет описываться выражением вида:

$$\Omega_{100} = \frac{\overrightarrow{k_{0A}}}{\overrightarrow{k_{01K}}} aK_r P exp\left(+\frac{E_{\Omega}}{kT}\right) + \frac{\overrightarrow{k_{0A}} \overleftarrow{k_{01K}}}{\overrightarrow{k_{01K}}} exp\left(-\frac{E_{\Omega}}{kT}\right) =$$

$$= K_1 exp\left(+\frac{E_r}{kT}\right) exp\left(+\frac{E_{\Omega}}{kT}\right) P + K_2 exp\left(-\frac{E_{\Omega}}{kT}\right) =$$

$$= K_1 exp\left(+\frac{E_{\Omega r}}{kT}\right) P + K_2 exp\left(-\frac{E_{\Omega}}{kT}\right). \qquad (3.15)$$

На рисунке 3.15 представлены результаты решения выражения (3.10) в общем виде, из которого следует, что существует три диапазона давлений. Так, в частности, для процессов протекающих при температуре *T*<sub>1</sub>:

первый: *P*p<sub>1</sub> < *P* < *P*<sub>01</sub> – фактор скорости накопления ошибок роста
 слабо зависит от давления и определяется температурой, с повышением
 которой Ω<sub>100</sub> возрастает;

– второй: P<sub>01</sub> < P < P<sub>10</sub> – область критических изменений. Даже незначительные изменения давления могут приводить к радикальным изменениям в суперструктуре материала. Как правило, в этой области синтезируются микро- и нанокристаллические пленки. Для этой области характерен эффект увеличения кристалличности с повышением температуры;

– третий:  $P > P_{10}$  – область, при которой преимущественно синтезируются аморфные материалы. В этой области изменения давления не приводят к радикальным изменениям в суперструктуре пленок, а повышение температуры снижает ее аморфизацию.

Таким образом, анализ кинетики образования *C*- и *D*-зародышей показывает, как изменение двух наиболее важных технологических факторов влияет на процессы формирования микроструктуры синтезируемых пленок алмазоподобных материалов.



Рисунок 3.15 – Зависимость «фактора скорости накопления ошибок роста» ( $\Omega_{100}$ ) от давления (P) при различных температурах подложки: 1, 2, 3 – зависимости  $\Omega_{100}$  от P соответственно при  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ; ( $T_1 < T_2 < T_3$ ); 4 – линия, характеризующая изменение минимальных значений  $\Omega_{100}$  для соответствующих температур процесса; 5 – линия, характеризующая изменение  $\Omega_{100}$  в точке перехода в критический режим изменения микроструктуры; 6 – линия, характеризующая переход в область, где  $K_r P >> 1$ ;  $P_{p_1}$  – равновесное давление при  $T_1$ ;  $P_{01}$ ,  $P_{02}$ ,  $P_{03}$  – давления перехода в область критических изменений микроструктуры при  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_3$ соответственно;  $P_{10}$ ,  $P_{20}$ ,  $P_{30}$  – давления, выше которых выполняется условие  $K_r P >> 1$  при  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_3$  соответственно

## 3.11.1.1 Кинетика зарождения и роста пленок углерода на гранях (100) из димеров углерода

С точки зрения химической кинетики, процесс образования *D*-зародыша из димеров будет описываться двухстадийной реакцией:

I стадия

$$A^* \Leftrightarrow B^*; \qquad \overrightarrow{V_{1K^*}} \Leftrightarrow \overrightarrow{k_{1K^*}}[A^*]; \qquad \overrightarrow{V_{1K^*}} \Leftrightarrow \overrightarrow{k_{1K^*}}[B^*]; \qquad (3.16)$$

II стадия

$$B^* \Leftrightarrow D; \qquad \overrightarrow{V_{2K^*}} \Leftrightarrow \overrightarrow{k_{2K^*}}[B^*]; \qquad \overrightarrow{V_{2K^*}} \Leftrightarrow \overrightarrow{k_{2K^*}}[D^*], \qquad (3.17)$$

где  $V_{1K^*}$ ,  $V_{2K^*}$ ,  $V_{1K^*}$ ,  $V_{2K^*}$  – скорости химических реакций,  $k_{1K^*}$ ,  $k_{2K^*}$ ,  ,  $k_{2K$ 

Воспользовавшись алгоритмом расчета обобщенных скоростей многостадийных реакций, который описан пп. 3.11.1, запишем выражение для обобщенной скорости ( $V_{\kappa}$ ) образования *D*-зародыша из димеров:

$$V_{K} = \frac{\stackrel{\rightarrow}{k_{1K^{*}}} \stackrel{\rightarrow}{k_{2K^{*}}}}{\stackrel{\leftarrow}{k_{1K^{*}}}} [A^{*}].$$
(3.18)

Выражение (3.18) описывает кинетику образования зародышей, реплицирующих суперструктуру поверхности. Для анализа характера влияния условий синтеза на микроструктуру синтезируемой пленки необходимо также провести исследование процессов образования зародышей, модифицирующих суперструктуру.

С точки зрения химической кинетики, превращение одного  $A^*$ -димера в *С*-зародыш будет описываться реакцией вида:

$$A^* \Leftrightarrow C; \qquad \overrightarrow{V_{1A^*}} \Leftrightarrow \overrightarrow{k_{1A^*}}[A^*]; \qquad \overrightarrow{V_{1A^*}} \Leftrightarrow \overleftarrow{k_{1A^*}}[C]. \qquad (3.19)$$

В случае взаимодействия двух А<sup>\*</sup>-димеров, будем иметь:

$$2A^* \Leftrightarrow C + 2A; \quad V_{2A^*} \Leftrightarrow \vec{k_{2A^*}}[A^*]^2; \quad V_{2A^*} \Leftrightarrow \vec{k_{2A^*}}[C][A]^2, \quad (3.20)$$
  
где  $\vec{V_{1A^*}}, \quad \vec{V_{2A^*}}, \quad \vec{V_{1A^*}}, \quad \vec{V_{2A^*}} -$ скорости химических реакций;  $\vec{k_{1A^*}}, \quad \vec{k_{1A^*}}, \quad \vec{k_{1A^*}}$ 

Учитывая, что рассматриваемые зародыши являются частью поверхности алмазоподобной пленки, растущей с постоянной скоростью, в первом приближении при анализе кинетики скорости обратных реакций  $(V_{1A^*}, V_{2A^*}, V_{2K^*})$  будем считать пренебрежимо малыми. В связи с этим зародышей, модифицирующих обобщенную образования скорость суперструктуру поверхности и приводящих к росту аморфного материала, можно записать в виде выражения:

ции димеров, атомов и зародышей соответственно.

$$V_{A^*} \approx V_{1A^*} + V_{2A^*} = \vec{k_{1A^*}} [A^*] + \vec{k_{2A^*}} [A^*]^2, \qquad (3.21)$$

где *V<sub>A\*</sub>* – обобщенная скорость образования зародышей, модифицирующих суперструктуру поверхности.

В условиях низкой концентрации хемосорбированных *A*\*-димеров доминирующие процессы образования зародышей, модифицирующих поверхность, будут описываться уравнениями (3.19), а при высокой концентрации – уравнениями (3.20). Данное обстоятельство позволяет разбить весь диапазон возможных концентраций хемосорбированных димеров на два участка, для каждого из которых можно записать свое выражение обобщенной скорости образования зародышей:

$$V_{A^*}^{low} \approx \vec{k_{1A^*}} [A^*];$$
 (3.22)

$$V_{A^*}^{higt} \approx k_{2A^*} [A^*]^2$$
 (3.23)

Отметим, что процессы образования зародышей, реплицирующих суперструктуру поверхности из димеров углерода, не имеют

принципиальных отличий от процессов образования этих зародышей из отдельных атомов.

Для области низких концентраций димеров фактор скорости накопления ошибок роста будет описываться выражением вида:

$$\Omega_{100}^{*low} = \frac{\vec{k_{1A^*}}[A^*] \left(\vec{k_{2K^*}} + \vec{k_{1K^*}}\right)}{\vec{k_{1K^*}} \vec{k_{2K^*}}[A^*]}$$
(3.24)

ИЛИ

$$\Omega_{100}^{*low} = \frac{\overrightarrow{k_{1A^*}}}{\overrightarrow{k_{1K^*}}} + \frac{\overleftarrow{k_{1K^*}} \overrightarrow{k_{1A^*}}}{\overrightarrow{k_{1K^*}}}.$$
(3.25)

Выражение (3.25) свидетельствует в пользу того, что в области низких концентраций хемосорбированных димеров в  $A^*$ -состоянии фактор скорости накопления ошибок роста слабо зависит от парциальных давлений димеров углерода в газовой фазе и определяется только температурой подложки.

Принимая во внимание, что энергия активации прямого процесса (3.19) меньше, чем (3.16), первое слагаемое в выражении (3.25) можно записать в виде:

$$\frac{\overrightarrow{k_{1A^*}}}{\overrightarrow{k_{1K^*}}} = \frac{\overrightarrow{k_{01A^*}}}{\overrightarrow{k_{01K^*}}} \cdot \exp\left(+\frac{E_{1^*}}{kT}\right).$$
(3.26)

 $E_{1^*} = \overrightarrow{E}_{1A^*} - \overrightarrow{E}_{1K^*} < 0$ 

где  $\vec{k_{01K^*}}$ ,  $\vec{k_{01A^*}}$  – предэкспоненциальные множители в выражениях для констант скоростей химических реакций процессов (3.16) и (3.19) соответственно;  $\vec{E}_{1K^*}$ ,  $\vec{E}_{1A^*}$  – энергии активации прямых реакций процессов (3.16) и (3.19) соответственно. Следовательно, с повышением температуры первое слагаемое в выражении (3.25) будет уменьшаться.

Что же касается второго слагаемого в выражении (3.25), то полуэмпирические квантово-химические методы оценки энергий активации соответствующих процессов позволяют установить следующее равенство:

$$\frac{\vec{k}_{1K^{*}} \cdot \vec{k}_{1A^{*}}}{\vec{k}_{1K^{*}} \cdot \vec{k}_{2K^{*}}} = \frac{\vec{k}_{01K^{*}} \cdot \vec{k}_{01A^{*}}}{\vec{k}_{01K^{*}} \cdot \vec{k}_{02K^{*}}} \cdot \exp\left(+\frac{E_{2^{*}}}{kT}\right).$$

$$E_{2^{*}} = \vec{E}_{1A^{*}} + \vec{E}_{1K^{*}} - \vec{E}_{1K^{*}} - \vec{E}_{2K^{*}} < 0,$$
(3.27)

где  $\overleftarrow{E}_{1K^*}$  – энергия активации обратной реакции процесса (3.16);  $\overrightarrow{E}_{2K^*}$  – энергия активации процессов прямой реакции процесса (3.17);  $\overleftarrow{k}_{01K^*}$ ,  $\overrightarrow{k}_{02A^*}$  – предэкспоненциальные множители в выражениях для констант скоростей химических реакций процессов (3.16) и (3.17) соответственно.

Выражение (3.27) указывает на то, что повышение температуры подложки (при синтезе пленок углерода из димеров  $C_2$  в области их низких парциальных давлений) ведет к снижению фактора скорости накопления ошибок роста, то есть к возрастанию кристалличности материала. В случае синтеза ультрананокристаллических и нанокристаллических пленок это означает, что с повышением температуры подложки следует ожидать увеличения размеров кристаллитов и снижения размеров граничной составляющей (наноструктуры этих пленок).

В условиях повышенных концентраций хемосорбированных димеров (при повышенных парциальных давлениях димеров в газовой фазе) выражение для фактора скорости накопления ошибок роста примет вид:

$$\Omega_{100}^{higt} = \frac{\vec{k}_{2A^*} [A^*]^2 \left(\vec{k}_{2K^*} + \vec{k}_{1K^*}\right)}{\vec{k}_{1K^*} \vec{k}_{2K^*} [A^*]}$$
(3.28)

или

$$\Omega_{100}^{higt} = \frac{\overrightarrow{k_{2A^*}}}{\overrightarrow{k_{1K^*}}} [A^*] + \frac{\overleftarrow{k_{1K^*}}}{\overrightarrow{k_{2A^*}}} [A^*] . \qquad (3.29)$$

В области повышенных концентраций димеров (повышенных давлений) Ω<sub>100</sub> начинает зависеть как от температуры, так и от давления. При этом оценка энергий активаций соответствующих процессов позволяет переписать выражение (3.29):

$$\Omega_{100}^{higt} = const_3 \cdot [A^*] \exp\left(+\frac{E_3}{kT}\right) + const_4 \cdot [A^*] \exp\left(+\frac{E_4}{kT}\right).$$
(3.30)

Таким образом, можно сделать заключение, что во всем диапазоне возможных значений [ $A^*$ ] повышение температуры ведет к снижению величины  $\Omega_{100}$  или к увеличению кристалличности материала.

Для установления взаимосвязи фактора скорости накопления ошибок роста с парциальным давлением димеров в газовой фазе воспользуемся уравнением Лэнгмюра [32] и запишем выражение для всего диапазона возможных давлений.

$$\Omega_{100} = const_1 \exp\left(+\frac{E_1}{kT}\right) + const_2 \exp\left(+\frac{E_2}{kT}\right) + \left\{const_3 \exp\left(+\frac{E_3}{kT}\right) + const_4 \cdot \exp\left(+\frac{E_4}{kT}\right)\right\} a \frac{K_r P_{C_2}}{1 + K_r P_{C_2}}.$$
(3.31)

На рисунке 3.16 представлены результаты решения выражения (3.31) в общем виде.

Принимая во внимание, что в нижней части шкалы (рисунок 3.16) находятся кристаллические материалы, а в верхней – аморфные, полученные зависимости описывают характер влияния условий синтеза на микроструктуру осаждаемых пленок углерода.

Для демонстрации физического смысла выражения (3.31) условно разобьем весь диапазон возможных значений  $P_{C_2}$  на три области и запишем частные выражения для  $\Omega_{100}$ .

В І-области  $P_{C_2} \rightarrow 0$ :

$$\Omega_{100} \approx \vec{k_{0C}} / \vec{k_{0D}} \exp(+E_1 / kT)$$

вид и концентрация доминирующего зародыша не зависит от давления и определяется преимущественно температурой подложки. Повышение *P*<sub>C2</sub> влияет только на скорость зарождения и роста пленки. В этой области с повышением температуры подложки следует ожидать увеличение размеров кристаллитов.

Во II-области  $K_r P_{C_2} \ll 1$ :

$$\Omega_{100} \approx \frac{\overrightarrow{k_{0C}}}{\overrightarrow{k_{0D}}} exp\left(+\frac{E_1}{kT}\right) + \frac{\overrightarrow{k_{C^*}}}{\overrightarrow{k_{0D}}} exp\left(+\frac{E_2}{kT}\right) aK_r P_{C_2},$$

реализоваться критический режим синтеза, характеризуемый должен уменьшением концентрации зародышей, реплицирующих суперструктуру, а вместе с этим и размеров кристаллитов с повышением  $P_{C_2}$  и снижением температуры. Уменьшение размеров кристаллитов должно приводить к изменению структуры пленки от микрокристаллической до UNCD. Если образованных размеры кластеров, ИЗ зародышей, реплицирующих суперструктуру, будут меньше размеров элементарных ячеек кристалла алмаза, то материал пленки станет аморфным. По нашему мнению, переход структуры пленки от кристаллической к аморфной должен реализоваться на границе II- и III-области диапазона возможных значений P<sub>C</sub>,

В III-области  $K_r P_{C_2} >> 1$ :

$$\Omega_{100} \approx \frac{\overrightarrow{k_{0C}}}{\overrightarrow{k_{0D}}} exp\left(+\frac{E_1}{kT}\right) + \frac{\overrightarrow{k_{0C^*}}}{\overrightarrow{k_{0D}}} exp\left(+\frac{E_2}{kT}\right) a,$$

аморфные пленки. В этой области концентрация будут синтезироваться зародышей, модифицирующих суперструктуру поверхности, так велика, что синтез кристаллитов алмаза становится невозможен. Так как  $\Omega_{100}$ практически не зависит P<sub>C2</sub>, то микроструктура аморфной пленки также будет слабо зависеть от парциального давления радикалов С2. Следует отметить, что атомы в зародышах, модифицирующих суперструктуру, могут находиться в sp<sup>2</sup>-состоянии, поэтому аморфизация пленки (с повышением  $P_{C_{\gamma}}$ ) сопровождаться увеличением графитоподобной будет доли составляющей.

Сопоставляя зависимости  $\Omega_{100}$  от условий осаждения (представленные для случаев синтеза пленок из отдельных атомов (рисунок 3.15) и димеров (рисунок 3.16)), следует отметить, что существует различие в характере

влияния температуры на микроструктуру пленок в области низких давлений атомов и димеров. В области средних и высоких давлений повышение температуры или снижение давления ведет к увеличению кристалличности материала, независимо от выбора источника компонентов пленки.



Рисунок 3.16 – Зависимость фактора скорости накопления ошибок роста от температуры подложки и парциального давления димеров углерода. І – область низких давлений; ІІ – область повышенных давлений; ІІІ – область, в которой  $K_r Pc_2 >> 1$ ;  $Pc_{2(1)}$ ,  $Pc_{2(3)}$  – равновесные давления при температурах  $T_1$  и  $T_3$  соответственно

Как правило, рост пленок из радикалов C<sub>2</sub> реализуется в плазме, содержащей высокие концентрации аргона, поэтому важно определить влияние аргона на процессы формирования кристаллической пленки алмаза.

Известно, что аргон является инертным и одновременно плазмообразующим газом. Взаимодействие атома аргона с

электромагнитным излучением, электронами и т. д. ведет к повышению его энергии:

$$Ar \stackrel{h\nu}{\Leftrightarrow} Ar^{\otimes}$$
  $F_W = \frac{P_{Ar^{\otimes}}}{P_{Ar}}$ 

где Ar – атом аргона;  $Ar^{\otimes}$  – атом аргона, находящийся в возбужденном состоянии.  $P_{Ar}$  – парциальное давление атомов аргона, находящихся в невозбужденном состоянии;  $P_{Ar^{\otimes}}$  – суммарное парциальное давление частиц (атомов и ионов аргона), находящихся в возбужденном состоянии;  $F_W = \frac{P_{Ar^{\otimes}}}{P_{Ar}}$  – функция, устанавливающая взаимосвязь мощности высокочастотного излучения, типа плазмы и геометрии реактора на степень активации атомов аргона в плазме.

Взаимодействие частицы, находящейся в возбужденном состоянии, с молекулой метана в результате протекания многостадийных реакций, таких как:

 $\begin{array}{l} CH_4 + Ar^{\otimes} \Leftrightarrow CH_3 + Ar + H \\ CH_3 + Ar^{\otimes} \Leftrightarrow CH_2 + Ar + H \\ \cdots \\ \cdots \\ \cdots \\ \Leftrightarrow C_2 + \cdots + Ar \end{array},$ 

ведет к образованию радикалов C<sub>2</sub>. В рамках данной работы процессы, протекающие в плазме, рассматривать не будем, ограничимся только тем, что повышение парциального давления аргона или метана, при прочих равных условиях, приводит к увеличению парциального давления радикалов C<sub>2</sub>. В общем виде зависимость давления радикалов C<sub>2</sub> можно выразить функцией:  $P_{C_2} \approx F_{W2}(P_{CH_4}, P_{Ar^{\otimes}}, F_W).$ 

Наибольший интерес представляет анализ взаимодействия частицы в возбужденном состоянии с элементами суперструктуры поверхности, так

как это может позволить понять роль аргона в процессах формирования микроструктуры пленки алмаза.

Начнем с того, что взаимодействие *Ar*<sup>®</sup>с хемосорбированным димером в А\*-состоянии в результате протекания реакции:

$$A^* + Ar^{\otimes} \Leftrightarrow C_2 + Ar$$
  $[A^*] \approx aK_p P_{C_2} \frac{P_{Ar}}{P_{Ar^{\otimes}}} = \frac{aK_p}{F_W} P_{C_2}$ 

может приводить к усилению процессов десорбции и тем самым уменьшать  $[A^*]$ . Кроме того, взаимодействие  $Ar^{\otimes}$ с хемосорбированным димером в A\*-состоянии может приводить к ускорению реакций образования и разрушения зародышей, реплицирующих суперструктуру:

$$A^{*} + Ar^{\otimes} \Leftrightarrow B + Ar \qquad \overrightarrow{V_{D1}} = \overrightarrow{k_{D1}} [A^{*}]P_{Ar^{\otimes}} \qquad \qquad \overleftarrow{V_{D1}} = \overrightarrow{k_{D1}} [B]P_{Ar}$$
$$B + Ar^{\otimes} \Leftrightarrow A^{*} + Ar \quad \overleftarrow{V_{D2}} = \overrightarrow{k_{D2}} [B]P_{Ar^{\otimes}} \qquad \qquad \overrightarrow{V_{D2}} = \overrightarrow{k_{D2}} [A^{*}]P_{Ar}$$

а также модифицирующих суперструктуру грани (100):

$$A^{*} + Ar^{\otimes} \Leftrightarrow C + Ar \qquad .\overrightarrow{V_{C1}} \approx \overrightarrow{k_{C1}} [A^{*}]P_{Ar^{\otimes}} \qquad \qquad \overleftarrow{V_{C1}} \approx \overleftarrow{k_{C1}} [C]P_{Ar}$$
$$C + Ar^{\otimes} \Leftrightarrow A^{*} + Ar \qquad .\overleftarrow{V_{C2}} \approx \overleftarrow{k_{C2}} [C]P_{Ar^{\otimes}} \qquad \qquad \overrightarrow{V_{C2}} \approx \overrightarrow{k_{C2}} [A^{*}]P_{Ar}$$

Если рассматривать процессы синтеза пленки в условиях, описанных для Іобласти выражения (3.31), то в данном случае выражение для  $\Omega_{100}$  примет вид:

$$\Omega_{100} \approx \frac{V_C}{V_D} = \frac{\left(\overrightarrow{V_{C1}} + \overrightarrow{V_{C2}}\right) - \left(\overrightarrow{V_{C1}} + \overrightarrow{V_{C2}}\right)}{\left(\overrightarrow{V_{D1}} + \overrightarrow{V_{D2}}\right) - \left(\overrightarrow{V_{D1}} + \overrightarrow{V_{D2}}\right)}$$

Так как для констант скоростей реакций образования и разрушения зародышей соответствуют неравенства вида  $\vec{k_{D1}} > \vec{k_{D2}} > \vec{k_{D2}} > \vec{k_{D1}};$  $\vec{k_{C1}} > \vec{k_{C2}} > \vec{k_{C2}} > \vec{k_{C1}},$  то для условий роста пленок алмаза, в первом приближении, можно принять справедливость неравенств  $\vec{V_{D1}} > \vec{V_{D2}} > \vec{V_{D2}} > \vec{V_{D1}}; \quad \vec{V_{C1}} > \vec{V_{C2}} > \vec{V_{C2}} > \vec{V_{C1}}, \quad в$  противном случае рост пленки невозможен. Поэтому выражение для  $\Omega_{100}$  можно упростить:

$$\Omega_{100} \approx \frac{V_C}{V_D} \approx \frac{\left(\overrightarrow{V_{C1}}\right) - \left(\overrightarrow{V_{C2}}\right)}{\left(\overrightarrow{V_{D1}}\right) - \left(\overrightarrow{V_{D2}}\right)} = \frac{\overrightarrow{k_{C1}} - \overrightarrow{k_{C2}} \cdot \overrightarrow{k_{C1}}}{\overrightarrow{k_{C1}} - \overrightarrow{k_{C2}} \cdot \overrightarrow{k_{C1}}}{\overrightarrow{k_{C1}} - \overrightarrow{k_{D2}} \cdot \overrightarrow{k_{D1}}}{\overrightarrow{k_{D1}} - \overrightarrow{k_{D2}} \cdot \overrightarrow{k_{D1}}} F_W$$

Согласно полученному выражению кристалличность (аморфизация) материала пленки не зависит от величины парциального давления аргона и определяется только его энергетическими характеристиками.

Принимая во внимание, что атомы в хемосорбированном В-димере имеют более низкую потенциальную энергию, чем атомы в С-зародыше, то можно предположить, что потенциальный барьер на пути реакции превращения В-димера в А\*-димер выше, чем на пути реакции превращения С-зародыша в А\*-димер. Кроме того, как было показано ранее, потенциальный барьер на пути превращения А\*-димера в В-димер выше, чем на пути превращения А\*-димера в С-зародыш. Следовательно, если энергия  $Ar^{\otimes}$ достаточна для разрушения С-зародыша, но недостаточна для превращения В-димера в А-димер, то выражение  $\Omega_{100}$  принимает вид:

$$\Omega_{100} \approx \frac{\stackrel{\rightarrow}{k_{C1}} - \stackrel{\leftarrow}{k_{C2}} \stackrel{\rightarrow}{\underset{K_{D1}}{\overset{\rightarrow}{\leftarrow}}} F_W}{\stackrel{\rightarrow}{k_{D1}}}$$

В данных условиях, из-за большей чувствительности  $V_C$  к энергии  $Ar^{\otimes}$ , кристалличность пленки будет повышаться с повышением энергии  $Ar^{\otimes}$ .

При очень высоких энергиях  $Ar^{\otimes}$  тенденция к повышению кристалличности пленки с повышением энергии  $Ar^{\otimes}$  продолжится, так как процессы разрушения С-зародышей будут усиливаться сильнее, чем процессы превращения В-димера в А-димер. Эта тенденция будет продолжаться, пока взаимодействие  $Ar^{\otimes}$  с подложкой не приведет к началу

процессов рекристаллизации пленки алмаза. Как и в случае с повышением температуры подложки, так и в случае высоких энергий аргона при наступлении процессов рекристаллизации.

Следовательно, в области низких парциальных давлений радикалов  $C_2$ , при увеличении величины  $F_W$ , при прочих равных условиях, степень кристалличности материала пленки будет возрастать.

В случае реализации процесса синтеза во II- области выражения (3.32) взаимодействие  $Ar^{\otimes}$  с хемосорбированным диметром в А\*-состоянии может описываться еще реакциями вида:

 $I) 2A^* + Ar^{\otimes} \Leftrightarrow A^* + A^{*\otimes} + Ar \qquad \overrightarrow{V_{C3}} \approx \overrightarrow{k_{C3}} [A^*]^2 P_{Ar^{\otimes}} \qquad \overleftarrow{V_{C3}} \approx \overleftarrow{k_{C3}} [A^*] [A^{*\otimes}] P_{Ar}$   $II) A^* + A^{*\otimes} + Ar^{\otimes} \Leftrightarrow C^* + Ar \qquad \overrightarrow{V_{C4}} \approx \overrightarrow{k_{C4}} [C] P_{Ar^{\otimes}} \qquad \overleftarrow{V_{C4}} \approx \overrightarrow{k_{C4}} [A^*] P_{Ar}$   $V_{C^*} = (1 - K_{R3} K_{R4}) \underbrace{\overrightarrow{k_{C3}} \overrightarrow{k_{C4}}}_{\overrightarrow{k_{C4}}} F_W [A^*]^2 P_{Ar^{\otimes}}$ 

где  $K_{R3}$ ,  $K_{R4}$  константы равновесия для I и II стадии соответственно.

Учет процессов, связанных с образованием зародышей С\*, позволяет записать выражение для Ω<sub>100</sub> в следующем виде:

$$\Omega_{100} \approx \frac{V_{C} + V_{C^{*}}}{V_{D}} \approx \frac{\stackrel{\rightarrow}{k_{C1}} - \stackrel{\leftarrow}{k_{C2}} \stackrel{\rightarrow}{\frac{k_{C1}}{\leftarrow}} F_{W}}{k_{C1}} + \left[ (1 - K_{R1}K_{R2}) \frac{\stackrel{\rightarrow}{k_{C3}} \stackrel{\rightarrow}{k_{C4}}}{\stackrel{\rightarrow}{\frac{k_{C3}}{\leftarrow}} (\frac{1}{F_{W}}) (aK_{p}P_{C_{2}})^{2}} \right] \stackrel{\rightarrow}{\frac{k_{C1}}{\leftarrow}} \frac{\frac{1}{k_{C1}}}{k_{C1}} \left[ (1 - K_{R1}K_{R2}) \frac{\stackrel{\rightarrow}{\frac{k_{C3}}{\leftarrow}} \stackrel{\rightarrow}{\frac{k_{C3}}{\leftarrow}} (\frac{1}{F_{W}}) (aK_{p}P_{C_{2}})^{2}} \right]$$

Полученное выражение показывает, что при малых значениях  $F_W$  кристалличность (аморфизация) пленки алмаза будет зависеть только от температуры подложки. При прочих равных условиях с повышением величины  $F_W$ , из-за большей чувствительности  $V_C$  и  $V_{C^*}$  к энергии  $Ar^{\otimes}$  по сравнению с  $V_D$ , величина  $\Omega_{100}$  будет уменьшаться, следовательно, кристалличность пленки алмаза будет повышаться.

### 3.11.1.2 Кинетика зарождения и роста кристаллических пленок углерода на гранях (100) из радикалов СН<sub>3</sub><sup>\*</sup>

Как правило, для синтеза MCD, mCD, NCD и UNCD пленок алмаза используют методы микроволнового плазмохимического осаждения (MWCVD) [184, 348] или плазмохимического осаждения в реакторах с горячей нитью (HFCVD) [126, 127, 142, 143]. В качестве источника компонентов пленки используют метан или другой углеводород, поступающий реактор В смеси водородом. Концентрация В С углеводородного источника в водороде составляет единицы процентов [126, 127, 142, 143, 184, 348]. Под воздействием высокочастотного излучения (или при взаимодействии с горячей нитью) молекулы водорода и метана деструктируют с образованием плазмы. Непосредственные реакции, ведущие к образованию этих радикалов, запишем в виде выражений:

$$\mathbf{H}_{2} \Leftrightarrow 2\mathbf{H}; \qquad \stackrel{\rightarrow}{V_{\mathrm{H}}} \Leftrightarrow \stackrel{\rightarrow}{f_{\mathrm{H}}} P_{\mathbf{H}_{2}}; \qquad \stackrel{\leftarrow}{V_{\mathrm{H}}} \Leftrightarrow \stackrel{\leftarrow}{f_{\mathrm{H}}} P_{\mathbf{H}}^{2};$$

$$\mathrm{CH}_{4} + \mathrm{H} \Leftrightarrow \mathrm{CH}_{3}^{*} + \mathrm{H}_{2}; \quad \stackrel{\rightarrow}{V_{\mathrm{CH}}} \Leftrightarrow \stackrel{\rightarrow}{f_{\mathrm{CH}}} P_{\mathrm{CH}_{4}} P_{\mathrm{H}}; \quad \stackrel{\leftarrow}{V_{\mathrm{CH}}} \Leftrightarrow \stackrel{\leftarrow}{f_{\mathrm{CH}}} P_{\mathrm{CH}_{3}} P_{\mathrm{H}_{2}};$$

где  $P_{CH_4}; P_H; P_{CH_3^*}; P_H$  – парциальные давления;  $\vec{f}_{CH}; \vec{f}_H; \vec{f}_{CH}; \vec{f}_H -$ коэффициенты скоростей соответствующих реакций радиолиза или пиролиза.

Принимая во внимание тот факт, что процессы синтеза реализуются в стационарных условиях, можно принять, что взаимосвязь между парциальными давлениями молекул и радикалов метана и водорода записывается в виде выражений:

$$K_{F_1} = \frac{P_{\text{CH}_3^*} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}}}; \qquad K_{F_2} = \frac{P_{\text{H}}^2}{P_{\text{H}_2}}, \qquad (3.33)$$

(3.32)

где  $K_{F_1}$ ,  $K_{F_2}$  – константы, не зависящие от величины общего давления в реакторе и парциального давления водорода и метана, но определяющие их отношение и зависящие от температуры газовой фазы.

В дальнейшем будем рассматривать только те стационарные режимы, при которых изменение общего давления в реакторе, а также концентрации радикалов в водороде не влияют на величину констант  $K_{F_1}$  и  $K_{F_2}$ .

Преобразование выражения (3.33) позволяет установить взаимосвязь парциальных давлений радикалов CH<sub>3</sub><sup>\*</sup> с парциальными давлениями метана и водорода.

$$P_{\text{CH}_{3}^{*}} = K_{F_{1}} \frac{P_{\text{CH}_{4}} P_{\text{H}}}{P_{\text{H}_{2}}} = K_{F_{1}} \sqrt{K_{F_{2}}} \frac{P_{\text{CH}_{4}}}{\sqrt{P_{\text{H}_{2}}}}.$$
(3.34)

Взаимодействие  $CH_3^*$  с поверхностью подложки ведет к образованию хемосорбированного радикала, имеющего только одну связь с одним из атомов поверхности, т. е. такой радикал будет находиться в *А*-состоянии. Учитывая, что радикал содержит три связанных атома водорода, в дальнейшем обозначим его как  $A_{3H}$ . В первом приближении можно принять, что между концентрацией  $A_{3H}$  и парциальным давлением  $CH_3^*$  существует динамическое равновесие, описываемое выражением Лэнгмюра [32]:

$$[A_{3H}] = a \frac{K_r P_{CH_3^*}}{1 + K_r P_{CH_3^*}} = a K_r P_{CH_3^*}, \qquad (3.35)$$

где  $[A_{3H}]$  – концентрация хемосорбированных на поверхности радикалов;  $K_r$  – константа хемосорбции радикалов CH<sub>3</sub><sup>\*</sup>.

Подстановка выражения (3.34) в (3.35) позволяет установить взаимосвязь между концентрацией хемосорбированных радикалов *A*<sub>3*H*</sub> и парциальными давлениями метана и водорода.

$$[A_{3H}] \approx aK_r K_{F_1} \sqrt{K_{F_2}} \frac{P_{CH_4}}{\sqrt{P_{H_2}}}$$
(3.36)

Полученное выражение (3.36) показывает, что повышение давления метана ведет к пропорциональному увеличению концентрации  $A_{3H}$ , а повышение парциального давления водорода понижает концентрацию

хемосорбированных радикалов. Снижение концентрации хемосорбированных частиц в *А*-состоянии является условием повышения вероятности синтеза кристаллических пленок с меньшей плотностью дефектов.

Для более детальной оценки характера влияния условий синтеза на микроструктуру осаждаемой пленки проведен анализ кинетики образования зародышей, реплицирующих суперструктуру поверхности и модифицирующих ее.

В данном случае на пути образования зародыша, реплицирующего суперструктуру, протекает процесс взаимодействия *A*<sub>3*H*</sub> с атомом водорода, результатом которого являться переход хемосорбированного радикала в более глубокую потенциальную яму, соответствующую состоянию, когда он имеет две связи с атомами поверхности подложки.

$$A_{3H} + \mathrm{H} \Leftrightarrow B_{2H} + \mathrm{H}_{2}; \quad \overrightarrow{V_{B}} = \overrightarrow{k_{B}} [A_{3H}] P_{\mathrm{H}}; \quad \overrightarrow{V_{B}} = \overrightarrow{k_{B}} [B_{2H}] P_{\mathrm{H}_{2}}, \quad (3.37)$$

где  $\vec{V}_B$ ,  $\vec{V}_B$  – скорости прямой и обратной реакций соответственно;  $\vec{k}_B$ ,  $\vec{k}_B$  – константы скоростей прямой и обратной реакций соответственно;  $[B_{2H}]$  – концентрация хемосорбированных радикалов, образовавших по две связи с атомами поверхности.

Эквивалентом процесса (3.37) является переход хемосорбированного атома из состояния *A* в состояние *B*. Для образования зародыша, реплицирующего суперструктуру (в данном случае обозначенного как *D*<sub>2H</sub>-зародыш), должна реализоваться следующая стадия:

$$A_{3H} + B_{2H} + H \Leftrightarrow D_{2H} + 2H_2; \quad \vec{V_D} = \vec{k_D} [A_{3H}] [B_{2H}] P_H; \quad \vec{V_D} = \vec{k_D} [D_{2H}] P_{H_2}^2. (3.38)$$

где [ $D_{2H}$ ] — концентрация зародышей, реплицирующих суперструктуру поверхности.

Совместное решение уравнений (3.37) и (3.38), алгоритм которого изложен в п. 3.11 (многостадийный процесс образования *D*-зародышей),

позволяет записать выражение для скорости образования зародышей, реплицирующих суперструктуру поверхности подложки:

$$V_{D} = \frac{\overrightarrow{k_{D} k_{B} K_{F_{2}}} [A_{3H}]^{2} P_{H}}{\overrightarrow{k_{D} K_{F_{2}}} [A_{3H}] + \overleftarrow{k_{B} P_{H}}},$$
(3.39)

скорость двухстадийной образования где  $V_D$  – обобщенная реакции зародышей, реплицирующих суперструктуру поверхности.

При грубом приближении (ограничившись первой стадией процесса) выражение (3.39) можно переписать в виде:

$$V_D \approx \vec{k_B} [A_{3H}] P_{\rm H} . \tag{3.40}$$

Таким образом, повышение концентрации хемосорбированных радикалов будет увеличивать скорость образования зародышей, реплицирующих суперструктуру.

Возможна ситуация, когда два хемосорбированных радикала  $A_{3H}$ вступают во взаимодействие. В этом случае реализуется процесс синтеза модифицирующего суперструктуру зародыша нового слоя, в данном случае обозначенного как  $C_{_{4H}}$ -зародыш:

$$A_{3H} + A_{3H} \Leftrightarrow C_{4H} + H_2;$$
  $\overrightarrow{V_C} = \overrightarrow{k_C} [A_{3H}]^2;$   $\overrightarrow{V_C} = \overrightarrow{k_C} [C_{4H}] P_{H_2},$  (3.41)  
где  $\overrightarrow{V_C}$ ,  $\overleftarrow{V_C}$  – скорости прямой и обратной реакций соответственно;  $\overrightarrow{k_C}$ ,  $\overleftarrow{k_C}$  – константы скоростей прямой и обратной реакций соответственно.

где

В результате реализации процессов (3.41) в синтезируемых слоях будут возникать ошибки в суперструктурах поверхности, которые в конечном итоге приведут к появлению дефектов в объеме осаждаемых пленок. Величина скорости процессов, связанных с образованием зародышей, модифицирующих суперструктуру поверхности, описывается выражением:

$$V_{C} = \vec{k}_{C} [A_{3H}]^{2} . (3.42)$$

Выражение (3.42)показывает, ЧТО изменение концентрации хемосорбированных радикалов на порядок приводит к изменению скорости образования зародышей, модифицирующих суперструктуру поверхности, на два порядка, что больше, чем в случае реализации процесса образования зародыша, реплицирующего суперструктуру.

Для определения взаимосвязи парциальных давлений метана и водорода и микроструктуры синтезируемой пленки проведем анализ влияния парциальных давлений на величину фактора скорости накопления ошибок роста. Применительно к рассматриваемым условиям выражение для  $\Omega_{100}^{CH_3}$  запишем в следующем виде:

$$\Omega_{100}^{\rm CH_3} = \frac{V_C}{V_D} \,. \tag{3.43}$$

После преобразования (3.43) получим:

$$\Omega_{100}^{CH_{3}} = \frac{\overrightarrow{k_{C}}[A_{3H}]^{2} \cdot \left(\overrightarrow{k_{D}} K_{F_{2}}[A_{3H}] + \overrightarrow{k_{B}} P_{H}\right)}{\overrightarrow{k_{D}} \overrightarrow{k_{B}} K_{F_{2}}[A_{3H}]^{2} P_{H}};$$

$$\Omega_{100}^{CH_{3}} = \frac{\overrightarrow{k_{C}}[A_{3H}]}{\overrightarrow{k_{B}} P_{H}} + \frac{\overrightarrow{k_{C}} \overleftarrow{k_{B}}}{\overrightarrow{k_{D}} \overrightarrow{k_{B}} K_{F_{2}}};$$

$$\Omega_{100}^{CH_{3}} = \frac{\overrightarrow{k_{C}}}{\overrightarrow{k_{B}}} aK_{r}K_{F_{1}} \frac{P_{CH_{4}}}{P_{H_{2}}} + \frac{\overrightarrow{k_{C}} \overleftarrow{k_{B}}}{\overrightarrow{k_{D}} \overrightarrow{k_{B}} K_{F_{2}}};$$
(3.44)

Выражение (3.44) показывает, как изменение парциального давления метана и водорода при прочих равных условиях синтеза влияют на фактор скорости накопления ошибок роста.

Как правило, при выполнении экспериментов по синтезу пленок алмаза особое внимание уделяется контролю концентрации метана (водорода) в газовой смеси и общему давлению в реакторе, поэтому целесообразно записать выражение для фактора скорости накопления ошибок роста как функцию от этих двух технологических параметров. Для этого общее давление в реакторе определим как сумму парциальных давлений  $P_{o \delta u \mu} = P_{CH_3} + P_{CH_4} + P_{H_2} + P_{H}$ :

$$P_{\mathbf{CH_4}} = \frac{P_{\mathbf{H_2}} \left( P_{o \delta u u} - P_{\mathbf{H_2}} - \sqrt{K_{F_2}} \sqrt{P_{\mathbf{H_2}}} \right)}{\sqrt{K_{F_2}} \sqrt{P_{H_2}} K_{F_1} + P_{\mathbf{H_2}}}$$

Поэтому выражение для «фактора скорости накопления ошибок роста» в области рассматриваемых режимов синтеза можно переписать:

$$\Omega_{100}^{\mathbf{CH_3}} = \frac{\stackrel{\rightarrow}{K_C}}{\underset{k_B}{\overset{\rightarrow}{=}}} \left[ 1 - \frac{K_{RH}\sqrt{K_{F_2}}\sqrt{P_{\mathbf{H_2}}}}{1 + K_{RH}\sqrt{K_{F_2}}\sqrt{P_{\mathbf{H_2}}}} \right] K_r K_{F_1} \frac{P_{o\delta u_l} - P_{\mathbf{H_2}} - \sqrt{K_{F_2}}\sqrt{P_{\mathbf{H_2}}}}{P_{\mathbf{H_2}} + K_{F_1}\sqrt{K_{F_2}}\sqrt{P_{\mathbf{H_2}}}} + \frac{\stackrel{\rightarrow}{K_C} \frac{K_C}{K_B}}{\underset{k_D}{\overset{\rightarrow}{\to}} \frac{K_C}{K_B}} \right] (3.45)$$

где *К*<sub>*RH*</sub> – константа хемосорбции атомарного водорода.

Таким образом, получено выражение, устанавливающее взаимосвязь между микроструктурой пленки алмазоподобного углерода и технологическими факторами ее осаждения, такими как: общее давление в реакторе ( $P_{oout}$ ); парциальное давление водорода ( $P_{H_2}$ ); температура подложки ( $K_{RH}, K_r, \overset{\rightarrow}{k_C}, \overset{\leftarrow}{k_B}, \overset{\rightarrow}{k_D}, \overset{\rightarrow}{k_B}$ ), температура газовой фазы ( $K_{F_1}, K_{F_2}$ ).

# 3.11.1.3 Кинетика зарождения и роста аморфных пленок углерода на гранях (100) из радикалов CH<sub>3</sub><sup>\*</sup>

Интерес к рассмотрению кинетики зарождения и роста аморфных пленок углерода из радикалов CH<sub>3</sub><sup>\*</sup> продиктован тем обстоятельством, что именно из радикалов синтезируются пленки аморфного гидрогенизированного алмазоподобного углерода (a-C:H).

Схематически процесс образования аморфных пленок из радикалов  $CH_3^*$  представлен на рисунке 3.17. В условиях, когда для процессов выполняется условие  $I_2 << I_3$ , микроструктура пленки будет аморфной и будет описываться соотношением атомов углерода с  $sp^2$ - и  $sp^3$ -типами гибридизации. Для оценки влияния условий синтеза на микроструктуру аморфной пленки углерода введено понятие «фактор гибридизации»,

который определяется как отношение скоростей реакций, ведущих к образованию зародышей, модифицирующих суперструктуру и образованных атомами углерода с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации, к скоростям образования зародышей, модифицирующих суперструктуру и образованных атомами углерода с sp<sup>3</sup>-типом гибридизации:

$$Z = \frac{V_{I_{\rm sp2}}}{V_{I_{\rm sp3}}}, \qquad (3.46)$$

где  $V_{I_{sp2}}, V_{I_{sp3}}$  – скорости формирования зародышей, модифицирующих суперструктуру и состоящих из атомов углерода с  $sp^2$ - и  $sp^3$ -типами гибридизации.



Рисунок 3.17 – Схема процесса образования алмазоподобных пленок из радикалов CH<sub>3</sub><sup>\*</sup>: H – атом водорода; CH<sub>4</sub> – молекула метана; CH<sub>3</sub><sup>\*</sup> – радикал метана;  $A_{3H}$  – хемосорбированный радикал с тремя связанными атомами водорода (H) и одной связью с атомом поверхности; B – хемосорбированный атом в *B*-состоянии [1]; D – зародыш, реплицирующий суперструктуру поверхности;  $C_{4H}$  – зародыш, модифицирующий суперструктуру поверхности, с четырьмя связанными атомами водорода (sp<sup>3</sup>-тип гибридизации атомов);  $C_{3H}^{**}$  – зародыш, модифицирующий CC, с тремя связанными атомами водорода (sp<sup>3</sup>-тип гибридизации атомами водорода и одной свободной орбиталью (sp<sup>3</sup>-тип

гибридизации атомов);  $C_{2H}$  – зародыш, модифицирующий СС, с двумя связанными атомами водорода (sp<sup>2</sup>-тип гибридизации атомов);  $C_H$  – зародыш, модифицирующий СС, с одним связанным атомом водорода (sp<sup>2</sup>-тип гибридизации атомов);  $I_K$  – процесс репликации суперструктуры (детально не прописан);  $I_{sp3}$  – процесс гидрогенизации;  $I_{sp2}$  – процесс графитизации.

Физический смысл данного фактора состоит в том, что чем больше величина Z, тем больше доля атомов углерода с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации в синтезируемой пленке.

Принимая во внимание тот факт, что аморфные пленки углерода синтезируются при низких температурах, то процессами  $I_2$ ,  $I_5$ ,  $I_6$ ,  $I_7$  и  $I_8$  – можно пренебречь. Кроме того, в первом приближении можно принять, что  $I_{sp2} \approx I_9$ , и переписать выражение для фактора гибридизации в виде:

$$Z \approx \frac{V_9}{V_{I_{\rm sp3}}}.$$
(3.47)

Для процессов  $I_{sp3}$  ( $C_{3H}$  +  $CH_3^* \Leftrightarrow A_{3H}$ ) скорость образования зародышей будет равна:

$$I_{\rm sp3} = I_{\rm sp3} \stackrel{\rightarrow}{=} \vec{k}_{\rm sp3} [C_{3H}] P_{\rm CH_3}$$

где  $P_{CH_3}$  – давление радикалов в газовой фазе (плазме);  $[C_{3H}]$  – концентрация зародышей, модифицирующих суперструктуру, с тремя атомами водорода;  $\vec{k}_{sp3}$  – константа скорости реакции.

При рассмотрении процессов  $I_9$ , ведущих к синтезу зародышей, образованных атомами углерода с  $sp^2$ -типом гибридизации, следует отметить, что этот процесс состоит из трех параллельных процессов:

 $I_{91}: C_{3H} + CH_3^* \Leftrightarrow C_{2H} + CH_4 - процесс$  взаимодействия зародыша с радикалом:

 $V_{91} \approx \overrightarrow{V_{91}} = \overrightarrow{k}_{91} [C_{3H}] P_{CH_3}$ .  $I_{92}: C_{3H} \stackrel{hw}{\Leftrightarrow} C_{2H} + H$  – процесс радиолиза, зависящий от потенциала

самосмещения подложки:

$$V_{92} \approx \vec{V_{92}} = \vec{k}_{92} (U_{cm}) [C_{3H}].$$

 $I_{93}: C_{3H} + H \iff C_{2H} + H_2$  – процесс взаимодействия зародыша с атомом водорода.

$$V_{93} \approx V_{93} = \vec{k}_{93} [C_{3H}] P_{\rm H}$$
.

Таким образом, обобщенная скорость процесса *I*<sub>9</sub> будет равна:

$$V_{9} \approx \vec{k}_{91} [C_{3H}] P_{CH_{3}} + \vec{k}_{92} (U_{CM}) [C_{3H}] + \vec{k}_{93} [C_{3H}] P_{H},$$

где  $\vec{k}_{91}$ ,  $\vec{k}_{92}(U_{cM})$ ,  $\vec{k}_{93}$  – константы скоростей соответствующих реакций,  $P_{\rm H}$  – парциальное давление атомов водорода.

Подстановка выражений для обобщенных скоростей в уравнение для фактора гибридизации позволяет получить выражение вида:

$$Z \approx \frac{\vec{k}_{91}}{\vec{k}_{sp3}} + \frac{\vec{k}_{93} P_{\rm H}}{\vec{k}_{sp3} P_{\rm CH_3}} + \frac{\vec{k}_{92} (U_{cM})}{\vec{k}_{sp3} P_{\rm CH_3}}$$
(3.48)

Это выражение показывает, что увеличение давления атомов водорода в газовой смеси ведет к повышению доли модифицирующих суперструктуру зародышей, образованных атомами углерода с  $sp^2$ -типом гибридизации. Между тем повышение  $P_{CH_3}$  при прочих равных условиях, напротив, ведет к полимеризации пленки.

В случае если синтез реализуется из метана и водорода, то в стационарных режимах можно принять, что парциальные давления  $P_{CH_3}$ ,  $P_H$ ,  $P_{CH_4}$ ,  $P_{H_2}$  связаны константами радиолиза:

$$K_{R1}(W) = \frac{P_{CH_3}P_{H}}{P_{CH_4}};$$
  
$$K_{R2}(W) = \frac{P_{H}^2}{P_{H_2}},$$

где  $K_{R_1}(W)$ ,  $K_{R_2}(W)$  – константы радиолиза, зависящие от мощности (W) ВЧ-излучения.

Подстановка этих констант в выражение для фактора гибридизации позволяет записать итоговое выражение:

$$Z \approx \frac{\vec{k}_{91}}{\vec{k}_{sp3}} + \frac{\vec{k}_{93} K_{R2}(W) P_{H_2}}{\vec{k}_{sp3} K_{R1}(W) P_{CH_4}} + \frac{\vec{k}_{92}(U_{cM}) \sqrt{K_{R2}(W) P_{H_2}}}{\vec{k}_{sp3} K_{R1}(W) P_{CH_4}}, \qquad (3.49)$$

устанавливающее взаимосвязь между условиями синтеза, составом и микроструктурой аморфной пленки углерода. Отчасти это выражение объясняет причины, по которым образцы, синтезированные в различных реакторах при равных значениях давлений водорода и метана, имеют различные свойства. Для синтеза аморфных материалов с однотипной микроструктурой и составом в различных реакторах необходимо подбирать такие параметры процессов, чтобы величины факторов гибридизации были одинаковы.

Между тем можно отметить ряд общих принципов, в частности:

– увеличение давления метана при прочих равных условиях (таких как мощность ВЧ-излучения, температура подложки и т. д.) будет приводить к повышению концентрации атомов углерода с sp<sup>3</sup>-типом гибридизации и к увеличению концентрации связанного водорода;

 увеличение роли процессов радиолиза на поверхности пленки и в газовой фазе из-за изменения потенциала самосмещения и мощности ВЧ-излучения будут приводить к увеличению в аморфной пленке концентрации атомов углерода с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации.

Немаловажной характеристикой любого процесса является скорость роста пленки. Согласно условиям рассматриваемого процесса, она будет равна сумме обобщенных скоростей образования зародышей, модифицирующих суперструктуру:

$$v_{oc} = I_{sp2} + I_{sp3} \approx I_9 + I_{sp3};$$

$$v_{oc} \approx \vec{k}_{sp3} [C_{3H}] \frac{K_{R_1}(W)}{\sqrt{K_{R_2}(W)}} \frac{P_{CH_4}}{\sqrt{P_{H_2}}} + \vec{k}_{91} [C_{3H}] \sqrt{K_{R_2}(W)} \sqrt{P_{H_2}} + \vec{k}_{92} (U_{cM}) [C_{3H}] + \vec{k}_{93} [C_{3H}] \frac{K_{R_1}(W)}{\sqrt{K_{R_2}(W)}} \frac{P_{CH_4}}{\sqrt{P_{H_2}}}.$$

Если принять, что в реактор поступает только метан, что наиболее часто реализуется при синтезе DLC-пленок, то можно принять, что  $P_{CH_3} \approx P_H$  и выражения для скорости роста и фактора гибридизации переписать как функции от давления метана в реакторе:

$$v_{dep} \approx f_1(T, W, U_{CM}) P_{CH_4}^{1/2} + f_2(T, W, U_{CM})$$

где  $f_1(T, W, U_{CM}) = \vec{k}_{sp3} [C_{3H}] K_{R1}(W) + \vec{k}_{91} [C_{3H}] K_{R1}(W) + \vec{k}_{93} [C_{3H}] K_{R1}(W),$  $f_2(T, W, U_{CM}) = \vec{k}_{92}(U_{CM}) [C_{3H}];$ 

$$Z \approx f_1^*(T, W, U_{cM}) + \frac{f_2^*(T, W, U_{cM})}{P_{CH_4}^{1/2}}$$

$$f_{1}^{*}(T,W,U_{cM}) = \frac{\vec{k}_{91}}{\vec{k}_{sp3}} + \frac{\vec{k}_{93}}{\vec{k}_{sp3}}, \quad f_{2}^{*}(T,W,U_{cM}) = \frac{\vec{k}_{92}(U_{cM})}{\vec{k}_{sp3}K_{R}(W)}.$$

где

На рисунке 3.18 представлены результаты решения в общем виде для скорости роста пленок, которое показывает, что скорость осаждения аморфных пленок углерода из метана будет прямо пропорциональна  $\sqrt{P_{CH_4}}$ .

Отметим, что выражения для  $v_{oc}$  теряют свой физический смысл при  $P_{CH_4}^{1/2} \rightarrow 0$ , так как при низких давлениях условие  $I_2 << I_3$  не выполняется. Как было показано в п. 3.11.1 и 3.11.1.1, с уменьшением давления компонентов пленки в газовой фазе увеличивается вероятность синтеза кристаллических материалов, поэтому экстраполяция  $v_{oc}$  в точку  $P_{CH_4}^{1/2} = 0$  не дает истинных значений скорости роста пленки.



3.18 – Зависимость Рисунок скорости роста пленки аморфного гидрогенезированного (результат углерода ОТ давления метана моделирования): 1, 2, 3 – зависимости, полученные различных для значений U<sub>см</sub>

На рисунке 3.19 представлены результаты решения в общем виде для фактора гибридизации, из которого видно, что Z обратно пропорционален  $\sqrt{P_{\rm CH_4}}$ . Принимая во внимание тот факт, что один зародыш, модифицирующий суперструктуру поверхности и образованный атомами углерода с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации, способен удерживать до 2 атомов водорода, а зародыш, образованный атомами углерода с sp<sup>3</sup>-типом гибридизации – до четырех атомов водорода, то можно предположить, что фактор гибридизации связан также с концентрацией водорода в пленке.

Поэтому чем выше значение фактора гибридизации, тем меньше концентрация водорода в пленке.



Рисунок 3.19 – Зависимости фактора гибридизации от давления метана (результат моделирования): 1, 2, 3 – зависимости, полученные для различных значений  $U_{cm}$ 

Таким образом, получены выражения, описывающие характер влияния давления метана, потенциала самосмещения и мощности ВЧ-излучения на состав и микроструктуру аморфных пленок углерода. Согласно проведенным исследованиям, повышение давления метана при прочих равных условиях увеличивает скорость осаждения пленки и долю атомов углерода с sp<sup>3</sup>-типом гибридизации в ней, а также концентрацию связанного в пленке водорода. Повышение потенциала самосмещения при прочих равных увеличивает скорость осаждения, однако условиях также ведет К графитизации пленки и возрастанию доли атомов углерода с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации. При этом концентрация связанного в пленке водорода должна снижаться.

#### 3.11.2 Кинетика зарождения и роста пленок на гранях (111)

Взаимодействие частиц газовой фазы с атомами грани (111) в первую очередь будет приводить к образованию хемосорбированного *F*<sub>1</sub>-атома. В

свою очередь  $F_1$ -атомы будут разрушаться при формировании  $V_3^1$  и  $N_3^1$  зародышей. Схематически этот процесс образования данных зародышей можно представить в виде следующей схемы:

$$F_{1} \leftrightarrow F_{2} \leftrightarrow N_{3}^{0} \rightarrow N_{3}^{1}$$

$$\stackrel{\uparrow}{V_{3}^{0}} \rightarrow V_{3}^{1} \qquad (3.50)$$

Процессы образования зародышей, реплицирующих и модифицирующих суперструктуру грани (111), протекают параллельно и реализуются посредством нескольких промежуточных стадий:

для зародыша  $V_3^1$ :

I стадия: 
$$F_1 + F_1 \stackrel{\overrightarrow{v_{1D}}}{\underset{v_{1D}}{\leftrightarrow}} F_2$$
,  $\overrightarrow{v_{1F}} = \overrightarrow{k_{1F}} [F_1]^2$ ,  $\overleftarrow{v_{1F}} = \overleftarrow{k_{1F}} [F_2]$ ; (3.51)

II стадия: 
$$F_2 + F_1 \stackrel{\overrightarrow{v_{2V}}}{\underset{v_{2V}}{\leftrightarrow}} V_3$$
,  $\overrightarrow{v_{2V}} = \overrightarrow{k_{2V}} [F_1] [F_2]$ ,  $\overleftarrow{v_{2V}} = \overleftarrow{k_{2V}} [V_3]$ ; (3.52)

III стадия: 
$$V_3 + F_1 \stackrel{\rightarrow}{\underset{v_{3V}}{\leftrightarrow}} V_3^1$$
,  $\vec{v_{3V}} = \vec{k_{3V}} [F_1] [V_3]$ ,  $\vec{v_{3V}} = \vec{k_{3V}} [V_3^1] \rightarrow 0$ ; (3.53)

для зародыша  $N_3^1$ :

I стадия: 
$$F_1 + F_1 \stackrel{\rightarrow}{\underset{v_{1D}}{\leftrightarrow}} F_2$$
,  $\stackrel{\rightarrow}{v_{1F}} = \stackrel{\rightarrow}{k_{1F}} [F_1]^2$ ,  $\stackrel{\leftarrow}{v_{1F}} = \stackrel{\leftarrow}{k_{1F}} [F_2]$ ; (3.54)

II стадия: 
$$F_2 + F_1 \stackrel{\overrightarrow{v_{2N}}}{\underset{v_{2N}}{\leftarrow}} N_3, \qquad \overrightarrow{v_{2N}} = \overrightarrow{k_{2N}} [F_1] [F_2], \qquad \overleftarrow{v_{2N}} = \overleftarrow{k_{2N}} [N_3]; \quad (3.55)$$

Ш стадия: 
$$N_3 + F_1 \stackrel{\rightarrow}{\underset{v_{3N}}{\longrightarrow}} N_3^1$$
,  $v_{3N} = k_{3N} \stackrel{\rightarrow}{} [F_1][N_3]$ ,  $v_{3N} = k_{3N} \stackrel{\leftarrow}{} [N_3] \rightarrow 0$ , (3.56)

где  $\vec{v_{1F}}$ ,  $\vec{v_{2V}}$ ,  $\vec{v_{3V}}$ ,  $\vec{v_{2N}}$ ,  $\vec{v_{3N}}$ ,  $\vec{v_{1F}}$ ,  $\vec{v_{2V}}$ ,  $\vec{v_{3V}}$ ,  $\vec{v_{2N}}$ ,  $\vec{v_{3N}}$  – скорости прямых и обратных реакций соответственно;  $\vec{k_{1F}}$ ,  $\vec{k_{2V}}$ ,  $\vec{k_{3V}}$ ,  $\vec{k_{2N}}$ ,  $\vec{k_{3N}}$ ,  $\vec{k_{1F}}$ ,  $\vec{k_{2V}}$ ,  $\vec{k_{3V}}$ ,  $\vec{k_{2N}}$ ,

В соответствии с выражениями 3.51-3.53, обобщенная скорость процесса образования  $V_3^1$ -зародыша ( $v_v$ ) будет описываться выражением вида:

$$v_{V} \begin{pmatrix} \frac{1}{\left(\vec{k_{1F}}\left[F_{2}\right]\right)} + \frac{\left(\vec{k_{1F}}\left[F_{2}\right]\right)}{\left(\vec{k_{1F}}\left[F_{1}\right]^{2}\right)\left(\vec{k_{2V}}\left[F_{1}\right]\left[F_{2}\right]\right)} + \frac{\left(\vec{k_{1F}}\left[F_{2}\right]\right)\left(\vec{k_{2V}}\left[V_{3}\right]\right)}{\left(\vec{k_{1F}}\left[F_{2}\right]\right)\left(\vec{k_{2V}}\left[V_{3}\right]\right)} = 1$$

$$+ \frac{\left(\vec{k_{1F}}\left[F_{1}\right]^{2}\right)\left(\vec{k_{2V}}\left[F_{1}\right]\left[F_{2}\right]\right)\left(\vec{k_{3V}}\left[F_{1}\right]\left[V_{3}\right]\right)}\right) = 1$$

$$(3.57)$$

ИЛИ

$$v_{V} = \frac{\overrightarrow{k_{1F} k_{2V} k_{3V}}[F_{1}]^{4}}{\overrightarrow{k_{2V} k_{3V}}[F_{1}]^{2} + \overleftarrow{k_{1F} k_{3V}}[F_{1}] + \overleftarrow{k_{1F} k_{2V}}}.$$
(3.58)

Обобщенная скорость процесса образования зародыша, реплицирующего суперструктуру грани (111), в соответствии с выражениями 3.54-3.56 можно записать в виде:

$$v_{N} = \frac{\overrightarrow{k_{1F} k_{2N} k_{3N}}[F_{1}]^{4}}{\overrightarrow{k_{2N} k_{3N}}[F_{1}]^{2} + \overrightarrow{k_{1F} k_{3N}}[F_{1}] + \overrightarrow{k_{1F} k_{2N}}}.$$
(3.59)

Так как  $V_3^1$ -зародыши являются зародышами аморфной составляющей пленки, то фактор скорости накопления ошибок роста для грани (111) будет описываться выражением:

$$\Omega_{111} = \frac{\overrightarrow{k_{2V} k_{3V}}}{\overrightarrow{k_{2N} k_{3N}}} \cdot \frac{\overrightarrow{k_{2N} k_{3N}}[F_1]^2 + \overrightarrow{k_{1F} k_{3N}}[F_1] + \overrightarrow{k_{1F} k_{2N}}}{\overrightarrow{k_{2V} k_{3V}}[F_1]^2 + \overrightarrow{k_{1F} k_{3V}}[F_1] + \overrightarrow{k_{1F} k_{2V}}}.$$
(3.60)

В первом приближении примем справедливость равенств констант скоростей прямых реакций  $\vec{k}_{2N} = \vec{k}_{2V}$  и  $\vec{k}_{3N} = \vec{k}_{3V}$ , после чего упростим выражение (3.60), переписав его в следующем виде:

$$\Omega_{111} = \frac{F([F_1]) + k_{2N}}{F([F_1]) + k_{2V}}, \qquad (3.61)$$

где

$$F([F_1]) = \frac{\overrightarrow{k_{2N}} \overrightarrow{k_{3N}}}{\overleftarrow{k_{F_1}}} [F_1]^2 + \overrightarrow{k_{3N}} [F_1] = \frac{\overrightarrow{k_{2V}} \overrightarrow{k_{3V}}}{\overleftarrow{k_{F_1}}} [F_1]^2 + \overrightarrow{k_{3V}} [F_1]$$

Выражение (3.61) показывает, что значения фактора скорости накопления ошибок роста не зависят от давления компонентов в газовой фазе и определяются только константами скоростей реакций разрушения  $N_3$  и  $V_3$  зародышей.

Рассмотрение выражения 3.61 удобно провести для двух предельных случаев.

Первый  $F([F_1]) \ll k_{2N}$ .

Учитывая величины потенциальных энергий атомов в зародышах, реплицирующих и модифицирующих суперструктуру грани (111) (таблица 3.5), можно принять, что потенциальный барьер на пути разрушения зародыша, реплицирующего суперструктуру, будет выше, чем на пути разрушения зародыша, модифицирующего суперструктуру грани (111).

$$\dot{E_{2N}} > \dot{E_{2V}}$$

Поэтому выражение (3.61) можно записать в виде:

$$\Omega_{111} = \frac{\overset{\leftarrow}{k_{2N}}}{\underset{k_{2V}}{\leftarrow}} = \frac{\overset{\leftarrow}{k_{02N}}}{\underset{k_{02V}}{\leftarrow}} exp\left(-\frac{\overset{\leftarrow}{E_{2N}} - \overset{\leftarrow}{E_{2V}}}{kT}\right) \approx exp\left(-\frac{E_{\Omega}}{kT}\right), \qquad (3.62)$$

где  $E_{\Omega} > 0$ .

Согласно выражению (3.62), увеличение температуры подложки будет приводить к повышению значения Ω<sub>111</sub> и, как результат, к снижению кристалличности эпитаксиальной пленки, синтезированной на грани (111) без разориентации.
Второй  $F([F_1]) >> k_{2N}$ .

Для данного предельного случая  $\Omega_{111} \rightarrow 1$ . Следовательно, область возможных значений  $\Omega_{111}$  будет ограничиваться неравенством:

$$exp\left(-\frac{E_{\Omega}}{kT}\right) < \Omega_{111} \le 1$$
(3.63)

Неравенство (3.63) объясняет причины, по которым синтез монокристаллов 2Н политипа алмаза из газовой фазы невозможен. Максимально возможная степень гексагональности для алмаза будет соответствовать политипу 4Н. Между тем следует отметить, что теория не исключает вероятность образования нанокристаллитов алмаза 2Н политипа.

Рассматривая сублимационный рост монокристаллов карбида кремния в условиях, когда скорости синтеза зародышей со структурой «ванна» и «кресло» во много раз меньше скоростей роста пленки вдоль ступеней, образованных данными зародышами, важно отметить, что повышение температуры подложки будет приводить к повышению степени гексагональности синтезируемого политипа карбида кремния. Причиной этого будет снижение вероятности образования N<sub>3</sub><sup>1</sup>- по сравнению с вероятностью образования V<sub>3</sub><sup>1</sup>-зародышей. Выпуклая форма растущего монокристалла благоприятствует выполнению выше указанных условий. Если в пределах одного слоя образуются равные количества N<sub>3</sub><sup>1</sup>- и V<sub>3</sub><sup>1</sup>зародышей, то в этих условиях синтез низкодефектных пленок и кристаллов будет невозможен.

Таким образом, установлено, что низкое качество пленок выращенных на подложках с кристаллографической ориентацией (111) является следствием близости величин потенциальных барьеров существующих на пути образования зародышей, реплицирующих и модифицирующих суперструктуру. Кроме того, значение фактора скорости накопления ошибок роста (для грани (111)) будет слабо зависеть от технологических параметров осаждения и будет определяться только температурой подложки.

# 3.11.3 Кинетика зарождения и роста пленок на ступенях разориентированных граней (111)

Образование  $I_2$ - и  $G_3$ -зародышей на ступенях граней (111) можно представить в виде следующей схемы:

$$F_1 \leftrightarrow L_1 \leftrightarrow I_1 \rightarrow I_2$$

$$\hat{G}_2 \rightarrow G_3$$

Данная схема предполагает, что процесс образования  $G_3$  - зародыша, модифицирующего суперструктуру, следует описать в виде многостадийной реакции:

I стадия: 
$$F_1 \stackrel{\overrightarrow{v_{1L}}}{\underset{v_{1L}}{\leftarrow}} L_1;$$
  $\overrightarrow{v_{1L}} = \overrightarrow{k_{1L}}[F_1];$   $\overleftarrow{v_{1L}} = \overleftarrow{k_{1L}}[L_1];$  (3.64)

II стадия: 
$$L_1 + F_1 \stackrel{\rightarrow}{\underset{v_{2G}}{\leftrightarrow}} G_2;$$
  $v_{2G} = k_{2G} \stackrel{\rightarrow}{} [L_1][F_1]; v_{2G} \stackrel{\leftarrow}{=} k_{2G} \stackrel{\leftarrow}{} [G_2];$  (3.65)

III стадия: 
$$G_2 + F_1 \stackrel{\overrightarrow{v_{3G}}}{\underset{v_{3G}}{\leftarrow}} G_3;$$
  $\overrightarrow{v_{3G}} = \overrightarrow{k_{3G}} [L_1] [G_2];$   $\overrightarrow{v_{3G}} = \overleftarrow{k_{3G}} [G_3] \to 0;$  (3.66)

для зародыша  $I_2$ :

I стадия: 
$$F_1 \stackrel{\rightarrow}{\underset{v_{1L}}{\leftarrow}} L_1;$$
  $v_{1L} \stackrel{\rightarrow}{=} k_{1L} \stackrel{\rightarrow}{=} [F_1];$   $v_{1L} \stackrel{\leftarrow}{=} k_{1L} \stackrel{\leftarrow}{=} [L_1];$  (3.67)

II стадия: 
$$L_1 \stackrel{\rightarrow}{\underset{v_{1I}}{\leftrightarrow}} I_1, \qquad v_{1I} = k_{1I} \stackrel{\rightarrow}{} [L_1], \qquad v_{1I} = k_{1I} \stackrel{\leftarrow}{} [I_1]; \qquad (3.68)$$

III стадия: 
$$I_1 + F_1 \stackrel{v_{2I}}{\underset{v_{2I}}{\leftrightarrow}} I_2$$
,  $\vec{v}_{2I} = \vec{k}_{2I}[F_1][I_1]$ ,  $\vec{v}_{2I} = \vec{k}_{2I}[I_2] \rightarrow 0$ , (3.69)

где  $\vec{v}_{1L}$ ,  $\vec{v}_{1I}$ ,  $\vec{v}_{2I}$ ,  $\vec{v}_{2G}$ ,  $\vec{v}_{3G}$ ,  $\vec{v}_{1L}$ ,  $\vec{v}_{1I}$ ,  $\vec{v}_{2I}$ ,  $\vec{v}_{2G}$ ,  $\vec{v}_{3G}$  – скорости прямых и обратных реакций соответственно;  $\vec{k}_{1L}$ ,  $\vec{k}_{1I}$ ,  $\vec{k}_{2I}$ ,  $\vec{k}_{2G}$ ,  $\vec{k}_{3G}$ ,  $\vec{k}_{1L}$ ,  $\vec{k}_{1I}$ ,  $\vec{k}_{2I}$ ,  $\vec{k}_{2G}$ ,  $\vec{k}_{3G}$ ,  $\vec{k}_{1L}$ ,  $\vec{k}_{1I}$ ,  $\vec{k}_{2I}$ ,  $\vec{k}_{2G}$ ,  $\vec{k}_{3G}$ ,  $\vec{k}_{1L}$ ,  $\vec{k}_{1I}$ ,  $\vec{k}_{2I}$ ,  $\vec{k}_{2G}$ ,  $\vec{k}_{3G}$ ,  $\vec{k}_{1L}$ ,  $\vec{k}_{1I}$ ,  $\vec{k}_{2I}$ ,  $\vec{k}_{2G}$ ,  $\vec{k}_{3G}$ ,  $\vec{k}_{1L}$ ,  $\vec{k}_{1I}$ ,  $\vec{k}_{2I}$ ,  $\vec{k}_{2G}$ ,  $\vec{k}_{3G}$ ,  $\vec{k}_{1L}$ ,  $\vec{k}_{1I}$ ,  $\vec{k}_{2I}$ ,  $\vec{k}_{2G}$ ,  $\vec{k}_{3G}$ ,  $\vec{k}_{1L}$ ,  $\vec{k}_{1I}$ ,  $\vec{k}_{2I}$ ,  $\vec{k}_{2G}$ ,  $\vec{k}_{3G}$ ,  $\vec{k}_{1L}$ ,  $\vec{k}_{1I}$ ,  $\vec{k}_{2I}$ ,  $\vec{k}_{2G}$ ,  $\vec{k}_{3G}$ ,  $\vec{k}_{1L}$ ,  $\vec{k}_{1I}$ ,  $\vec{k}_{2I}$ ,  $\vec{k}_{2G}$ ,  $\vec{k}_{3G}$ ,  $\vec{k}_{1L}$ ,  $\vec{k}_{1I}$ ,  $\vec{k}_{2I}$ ,  $\vec{k}_{2G}$ ,  $\vec{k}_{3G}$ ,  $\vec{k}_{1L}$ ,  $\vec{k}_{1I}$ ,  $\vec{k}_{2I}$ ,  $\vec{k}_{2G}$ ,  $\vec{k}_{3G}$ ,  $\vec{k}_{1L}$ ,  $\vec{k}_{1I}$ ,  $\vec{k}_{2I}$ ,  $\vec{k}_{2G}$ ,  $\vec{k}_{3G}$ ,  $\vec{k}_{1L}$ ,  $\vec{k}_{1I}$ ,  $\vec{k}_{2I}$ ,  $\vec{k}_{2G}$ ,  $\vec{k}_{3G}$ ,  $\vec{k}_{1L}$ ,  $\vec{k}_{1I}$ ,  $\vec{k}_{2I}$ ,  $\vec{k}_{2G}$ ,  $\vec{k}_{3G}$ ,  $\vec{k}_{1L}$ ,  $\vec{k}_{1I}$ ,  $\vec{k}_{2I}$ ,  $\vec{k}_{2G}$ ,  $\vec{k}_{3G}$ ,  $\vec{k}_{1L}$ ,  $\vec{k}_{1I}$ ,  $\vec{k}_{2I}$ ,  $\vec{k}_{2G}$ ,  $\vec{k}_{3G}$ ,  $\vec{k}_{2G}$ ,  $\vec{k}_{3G}$ ,  $\vec{k}_{2G}$ ,  $\vec{k}_{2G}$ ,  $\vec{k}_{3G}$ ,  $\vec{k}_{2G}$ ,

Для процесса образования зародыша, модифицирующего суперструктуру, обобщенная скорость ( $v_G$ ) многостадийной реакции будет описываться выражением

$$v_{G} = \frac{\vec{k_{1L}} \cdot \vec{k_{2G}} \cdot \vec{k_{3G}} [F_{1}]^{3}}{\vec{k_{2G}} \cdot \vec{k_{3G}} [F_{1}]^{2} + \vec{k_{1L}} \cdot \vec{k_{3G}} [F_{1}] + \vec{k_{1L}} \cdot \vec{k_{2G}}}.$$
 (3.70)

Обобщенная скорость образования зародыша, реплицирующего суперструктуру, будет равна:

$$v_{I} = \frac{\overrightarrow{k_{1L}} \, \overrightarrow{k_{1I}} \, \overrightarrow{k_{2I}} [F_{1}]^{2}}{\overrightarrow{k_{1I}} \, \overrightarrow{k_{2I}} [F_{1}] + \overrightarrow{k_{1L}} \, \overrightarrow{k_{2I}} [F_{1}] + \overrightarrow{k_{1L}} \, \overrightarrow{k_{1I}}}.$$
(3.71)

С учетом выражений (3.70-3.71) получим уравнение для фактора скорости накопления ошибок роста (Ω<sub>2</sub>) для ступени:

$$\Omega_{\perp} = \frac{\vec{k_{2G}} \cdot \vec{k_{3G}}}{\vec{k_{1I}} \cdot \vec{k_{2I}}} [F_1] \cdot \frac{\vec{k_{1I}} \cdot \vec{k_{2I}} [F_1] + \vec{k_{1L}} \cdot \vec{k_{2I}} [F_1] + \vec{k_{1L}} \cdot \vec{k_{1I}}}{\vec{k_{2G}} \cdot \vec{k_{3G}} [F_1]^2 + \vec{k_{1L}} \cdot \vec{k_{3G}} [F_1] + \vec{k_{1L}} \cdot \vec{k_{2G}}}.$$
 (3.72)

В соответствии с выражением (3.72), снижение концентрации хемосорбированных атомов (частиц) будет приводить к повышению степени кристалличности синтезируемой пленки.

Проведем детальный анализ выражения (3.72), которое имеет физический смысл, только если выполняется неравенство вида:

$$1 > [F_1] \ge [F_1]^{\min} \to 0,$$

Для случая  $[F_1] \rightarrow [F_1]^{\min} \rightarrow 0$  выражение (3.72) упрощается и принимает вид:

$$\Omega_{\perp} = \frac{\vec{k}_{2G} \, \vec{k}_{3G} \, \vec{k}_{1I}}{\vec{k}_{1I} \, \vec{k}_{2I} \, \vec{k}_{2G}} [F_1]^{\min}, \qquad (3.73)$$

или

$$\Omega_{\angle} = k_{\Omega_{\angle}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\Omega_{\angle}}}{kT}\right) \cdot [F_1]^{\min}, \qquad (3.74)$$

$$k_{\Omega_{2}} = \frac{\vec{k_{02G} k_{03G} k_{01I}}}{\vec{k_{01I} k_{02I} k_{02G}}}, \qquad (3.75)$$

$$E_{\Omega_{\angle}} = -\left(\vec{E_{2G}} - \vec{E_{2G}}\right) - \left(\vec{E_{1I}} - \vec{E_{1I}}\right) - \left(\vec{E_{3G}} - \vec{E_{3I}}\right) < 0.$$
(3.76)

где  $\vec{k_{01L}}$ ,  $\vec{k_{01I}}$ ,  $\vec{k_{02I}}$ ,  $\vec{k_{02G}}$ ,  $\vec{k_{03G}}$ ,  $\vec{k_{01L}}$ ,  $\vec{k_{01I}}$ ,  $\vec{k_{02I}}$ ,  $\vec{k_{02G}}$ ,  $\vec{k_{03G}}$  – предэкспоненциальные множители в константах скоростей прямых и обратных реакций соответственно;  $\vec{E_{2G}}$ ,  $\vec{E_{2G}}$ ,  $\vec{E_{1I}}$ ,  $\vec{E_{1I}}$ ,  $\vec{E_{3G}}$ ,  $\vec{E_{3I}}$  – энергии активации соответствующих процессов.

Так как  $E_{\Omega_2} < 0$ , то при росте пленок от ступени кристалличность пленок с повышением температуры будет увеличиваться.

В случае использования подложек (разориентированных относительно кристаллографического направления (111)) образование дефектов упаковки может происходить на ступенях и на террасах.

Для оценки наиболее предпочтительного механизма снижения кристалличности пленок следует провести анализ отношения скоростей процессов  $v_V/v_G$ , ведущих к образованию зародышей, модифицирующих суперструктуру ступени и грани ( $V_3^1$  и  $G_3$ ):

$$\frac{v_{V}}{v_{G}} = \frac{\overrightarrow{k_{1I}} \, \overrightarrow{k_{2V}} \, \overrightarrow{k_{3V}}}{\overrightarrow{k_{1L}} \, \overrightarrow{k_{2G}} \, \overrightarrow{k_{3G}}} [F_{1}] \cdot \frac{\overrightarrow{k_{2V}} \, \overrightarrow{k_{3V}} [F_{1}]^{2} + \overrightarrow{k_{1I}} \, \overrightarrow{k_{3V}} [F_{1}] + \overrightarrow{k_{1F}} \, \overrightarrow{k_{2V}}}{\overrightarrow{k_{2G}} \, \overrightarrow{k_{3G}} [F_{1}]^{2} + \overrightarrow{k_{1L}} \, \overrightarrow{k_{3G}} [F_{1}] + \overrightarrow{k_{1L}} \, \overrightarrow{k_{2G}}},$$
(3.77)

Выражение (3.77) указывает на то, что увеличение  $[F_1]$  будет в первую очередь повышать скорости образования зародышей на террасах. Поэтому, уменьшив длину террас путем увеличения угла разориентации (при прочих

равных условиях), можно повысить кристалличность пленки синтезируемого материала.

## 3.12 Влияние дополнительной активации газовой фазы на процессы роста пленок

Влияние дополнительной термической активации на процессы осаждения пленок лучше представить на примере ее влияния на концентрации хемосорбированных атомов.

Пусть в стационарных условиях, за промежуток времи dt, с единицей поверхности подложки соударяются частицы газовой фазы, находящиеся на расстоянии от поверхности, меньшем или равном  $v_n dt$  и обладающие нормальным к поверхности вектором скорости. Если в 1см<sup>3</sup> число частиц равно N, то число частиц с нормальным вектором скорости в интервале от  $v_n$  до  $(v_n+dv_n)$  [117]:

$$dN = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} Nv_n e^{-\frac{mv_n^2}{2kT}} dv_n, \qquad (3.78)$$

где *m* – масса частиц; *k* – константа Больцмана; *T* – температура.

Следовательно, количество соударений о единицу поверхности за промежуток времи *dt*:

$$dN_{s} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} Nv_{n}e^{-\frac{mV_{n}^{2}}{2kT}}dv_{n}dt.$$
(3.79)

Интегрирование уравнение (3.79) по  $v_n$  от 0 до  $\infty$  позволяет получить число соударений в единицу времени:

$$N_s = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} N . \qquad (3.80)$$

Так как только столкновение активных частиц с поверхностью способно привести к химическому взаимодействию, то вероятность протекания акта хемосорбции будет, описываться выражением:

$$Pp = N_s \cdot S \cdot P_0 \cdot e^{-\frac{E}{kT}}, \qquad (3.81)$$

где  $N_s \cdot e^{-\frac{E}{kT}}$  – количество частиц, обладающих энергией, равной или большей E; Pp – вероятность того, что в момент соударения активная частица и центр хемосорбции будут иметь нужную ориентацию; S – площадь участка поверхности, занятая одной хемосорбированной частицей.

Поэтому интегральная скорость хемосорбции атомов будет равна:

$$J = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right) \cdot N_s^2 \cdot S \cdot P_0 \cdot e^{-\frac{E}{kT}}.$$
 (3.82)

Следовательно, дополнительная термическая активация парогазовой смеси ведет к возрастанию скорости химической реакции за счет повышения количества частиц, которые способны преодолеть потенциальный барьер и образовать химическую связь с атомами поверхности подложки.

Анализ кинетики пиролиза кремнийорганических соединений (ХКС) показывает [101], что в результате прохождения парогазовой смеси через высокотемпературную зону реактора концентрации радикалов в газовом потоке увеличиваются с повышением длины «горячей» зоны. Следовательно, по длине реактора будет существовать неравномерный профиль распределения химически активных частиц и в зависимости от места расположения подложки концентрации химически активных частиц также будут различны.

Следует отметить, что использование дополнительной активации парогазовой смеси позволяет снизить температуру осаждения пленок SiC и увеличить скорость их роста.

#### 3.13 Влияние скорости расхода источников компонентов пленки и газа-носителя на микроструктуру осаждаемого материала

В случае применения реакторов с горячими стенками повышение объемов расхода парогазовой смеси, при фиксированном давлении в реакторе, состав взаимодействующих с подложкой частиц будет изменяться.

Причина этого обусловлена кинетикой химических реакций, протекающих в газовой фазе в процессе ее прохождения через реактор.

Для примера рассмотрим профили распределения продуктов деструкции ДДХС по длине реактора для случая идеального вытеснения. Диаметр реактора d = 100 мм. Длина тепловой зоны 300 мм. Температура «горячей» зоны реактора T = 1100 °K. За пределами «горячей зоны» температура T = 300 °K.

Процесс химических превращений в парогазовой смеси ДДХС и водорода описывается в виде реакций:



Начальные условия:

$$-t = 0, C_{[(CH_3)_2 \text{SiCl}_2]} = 0.1 \text{ моль/л};$$
  
 $-t = 0, C_{[H_2]} = 0.9 \text{ моль/л};$ 

-t = 0 концентрации всех остальных компонентов равны нулю.

Как видно из рисунка 3.20, повышение скорости расхода парогазовой смеси ведет к уменьшению концентрации химически активных частиц в зоне расположения подложки. Между тем общее их количество увеличивается.



Рисунок 3.20 – Профиль распределения продуктов деструкции ДДХС по длине реактора

Данные результаты указывают на вероятность снижения динамики увеличения скорости роста пленок при повышении скорости расхода парогазовой смеси.

Таким образом, было определено влияние скоростей расхода компонентов парогазовых смесей на скорости осаждения пленок карбида кремния.

#### 3.14. Многофакторная модель

Совершенно понятно, что структура и количество атомов в зародышах, реплицирующих и модифицирующих суперструктуру, зависит от грани кристалла, на которой они образуются. В предыдущих разделах третьей главы было показано, что фактор скорости накопления ошибок роста, фактор гибридизации и скорость роста пленки зависят не только от технологических факторов осаждения, но и от ориентации подложки. Поэтому выражения для фактора скорости накопления ошибок роста, фактора гибридизации и скорости роста пленки можно записать в общем виде:

$$\Omega = \frac{\sum V_i^{mod}}{\sum V_i^{rep}} = \frac{\sum V_{i_{sp2}}^{mod} + \sum V_{i_{sp3}}^{mod}}{\sum V_i^{rep}}$$
(3.83)

$$Z = \frac{\sum V_{i_{sp2}}^{mod}}{\sum V_{i_{sp3}}^{mod} + \sum V_{i}^{rep}}$$
(3.84)

$$V_{oc} = \sum V_i^{rep} + \sum V_{i_{sp2}}^{mod} + \sum V_{i_{sp3}}^{mod}$$
(3.85)

где  $\sum V_{i_{sp2}}^{mod}$ ;  $\sum V_{i_{sp3}}^{mod}$  – суммы обобщенных скоростей химических реакций, зародышей, ответственных образование модифицирующих 3a поверхности;  $\sum V_i^{rep}$  – сумма обобщенных суперструктуру скоростей зародышей, химических реакций, ответственных за образование реплицирующих суперструктуру поверхности; V<sub>oc</sub> – скорость роста пленки.

Эти выражения позволяют проводить любого анализ влияния фактора на процессы зарождения, технологического а так же на аморфных микроструктуру И состав И кристаллических пленок алмазоподобного углерода. В соответствии с этими выражениями, «механизм, репликации суперструктуры» – это процесс превращения хемосорбированных атомов или частиц в зародыш, реплицирующий суперструктуру, а «*механизм, модификации суперструктуры»* – это процесс хемосорбированных превращения атомов или частиц зародыш, В модифицирующий суперструктуру.

В реальных процессах осаждения газовая фаза может содержать различные концентрации радикалов. Более того, рост пленок MCD, NCD и UNCD, а также нано- и микрокристаллических пленок карбида кремния может происходит за счет вклада каждой грани выходящей на поверхность пленки. Безусловно, учет вклада каждой грани и каждого вида радикала в модифицирующих формирование зародышей, реплицирующих И суперструктуру, ведет к серьезному усложнению решений выражений (3.78-3.80). Однако при оценке характера влияния того или иного технологического фактора можно ограничиться только рассмотрением двух наиболее значимых процессов.

В частности, для кристаллических пленок алмаза скорость роста грани (100) выше скоростей роста грани (111), поэтому при оценке влияния условий роста на микроструктуру пленок SCD, MCD, NCD, UNCD и DLC,

осаждаемых на подложках с кристаллографической ориентацией (100), можно ограничиться анализом процессов образования D- и C-зародышей.

Принимая во внимание, что характер влияния температуры синтеза, парциальных давлений и концентраций компонентов газовой фазы на микроструктуру пленок алмаза схожи с характером их влияния на микроструктуру пленок кремния и германия, поэтому можно утверждать, что полученные выражения можно будет использовать И для поиска оптимальных условий синтеза всех этих материалов. Более того, если принять, что дефекты замещения не являются дефектами структуры, то они способны описывать и процессы синтеза более сложных систем, к примеру, таких как карбид кремния.

#### 3.15 Оценка значений фактора скорости накопления ошибок роста

Оценка величин значений факторов скорости накопления ошибок роста, удовлетворяющих условиям осаждения аморфных и кристаллических пленок, была выполнена исходя из следующих приближений. Во-первых, в стационарных условиях роста пленок соотношение скоростей процессов репликации и модификации должно оставаться постоянным, в противном случае микроструктура пленки будет неоднородна по толщине, и расчет значений  $\Omega$  следует выполнять в приближении квазистационарных условий. Во-вторых, доля атомов (Ncry), находящихся в узлах кристаллической решетки и принадлежащих кристаллической фазе, определяется скоростями процессов репликации, а доля атомов (Nbg), принадлежащих граничной фазе, дислокациям и точечным дефектам определяется скоростями процессов модификации суперструктуры.

Решая обратную задачу оценки величины отношения (Nbg / Ncry), как функцию от размера кристаллитов, получили оценочные значения величины Ω для пленок с различной микроструктурой (таблица 1). При расчете Nbg (для монокристаллического алмаза, состоящего из одного моля атомов)

190

принимали, что в 1 см<sup>3</sup> имеется порядка 10<sup>15</sup>-10<sup>16</sup> точечных дефектов и порядка 10<sup>16</sup> атомов, принадлежащих поверхности кристалла.

Таким образом, для монокристалла, имеющего форму куба с длиной ребра порядка 1,5 см, было получено значение Nbg $\approx$ 1.5 10<sup>16</sup> атомов. Для материалов с размерами кристаллитов от 1 см до 1000 нм расчет производили как для мультикристаллической пленки, допуская, что все кристаллиты имеют один размер и что форма кристаллита – куб. При расчете Nbg в UNCD пленках, форма кристаллита принималась сферической. Кроме того, в расчетах учитывались результаты исследований авторов работы [364]. Таким образом, для пленки с размерами кристаллитов 2 нм были получены данные о соотношении атомов углерода, принадлежащих граничной фазе и кристаллитам порядка 0,3.

Таблица 3.8 Результаты оценки доли атомов углерода в кристаллической и граничной фазе

Размер				
кристаллита,	Микро-	Nbg,	Ncry,	
HM	структура	атомов	атомов	Nbg / Ncry
$1,52 \ 10^7$		$1.5 \cdot 10^{16}$	$6,02 \cdot 10^{23}$	$1,7.10^{-8}$
$10^{7}$		$2,5 \cdot 10^{16}$	$6,02 \cdot 10^{23}$	$4,15 \cdot 10^{-8}$
$10^{6}$	SCD	$10^{18}$	$6,02 \cdot 10^{23}$	$1,7.10^{-6}$
$10^{5}$		$3,5 \cdot 10^{19}$	$6,02 \cdot 10^{23}$	5,8·10 <sup>-5</sup>
$10^{4}$		$5 \cdot 10^{20}$	$6,015 \cdot 10^{23}$	8,3.10-4
$10^{3}$	MCD	$5 \cdot 10^{21}$	$5,97 \cdot 10^{23}$	8,4·10 <sup>-3</sup>
$10^{2}$		$5 \cdot 10^{22}$	$5,52 \cdot 10^{23}$	8,8·10 <sup>-2</sup>
10 <sup>1</sup>	NCD	$10^{23}$	$5,02 \cdot 10^{23}$	$2 \cdot 10^{-1}$
$2 \cdot 10^{0}$	UNCD	$1,5 \cdot 10^{23}$	$4,52 \cdot 10^{23}$	3.10-1

На рисунке 3.21 представлена взаимосвязь логарифма фактора скорости накопления ошибок роста от логарифма размера кристаллита. Из рисунка видно, что мульти- и монокристаллические пленки алмаза могут быть выращены в условиях, когда скорости процессов репликации превышают скорости процессов модификации более чем на пять порядков. Важно отметить, что Ω не обращается в ноль даже в условиях роста монокристаллической эпитаксиальной пленки.

Идеальный монокристалл может быть получен только при абсолютно нулевом давлении И температуре, но ЭТИ условия недостижимы. Следовательно, применение только механизмов реконструкции ИЛИ репликации для описания процесса эпитаксии не может объяснить причины физико-химических свойств эпитаксиальных изменения пленок. Роль механизма модификации не менее важна, так как именно по причине образования зародышей, модифицирующих суперструктуру поверхности, в материале пленки возникают точечные дефекты и дислокации.



Рисунок 3.21 – Взаимосвязь значений фактора скорости накопления ошибок роста и размеров кристаллитов.

В диапазоне значений  $10^{-5} < \Omega < (9\pm0,2) \cdot 10^{-2}$  синтезируются микрокристаллические пленки с размерами кристаллитов от 50 мкм до 100 нм. В этих условиях из-за возросшей роли процессов модификации процесс репликации реализуется локально. Дальнейшее изменение условий и переход в диапазон значений  $(9\pm0,2)\cdot 10^{-2} < \Omega < (4\pm0,2)\cdot 10^{-1}$  приводит к синтезу NCD и UNCD пленок с размерами кристаллитов от 100 нм до 2 нм.

Если принять во внимание, что для SCD, MCD, NCD и UNCD скорость роста пленки равна сумме скоростей образования зародышей, реплицирующих и модифицирующих суперструктуру поверхности,

становится очевидным, что процессы роста данных пленок следует рассматривать как конкуренцию процессов репликации и модификации. Отчасти пренебрежение ролью процессов модификации объясняет тот факт, что точность многих моделей, построенных на механизме реконструкции Гаррисона, снижается с уменьшением размера кристаллитов.

Экстраполяция зависимости  $\Omega$  от размера кристаллита в область менее 1 нм позволяет получить для пленок ta-C и ta-C:H значения фактора скорости накопления ошибок роста в диапазоне:  $(4\pm0,2)\cdot10^{-1}<\Omega<1\pm0,2$ . По нашему мнению, микроструктура пленок ta-C и ta-C:H отличается от микроструктуры UNCD тем, что кластеры углерода с тетраэдрическими связями в пленках ta-C и ta-C:H столь малы, что их нельзя рассматривать как кристаллиты алмаза. Дальнейшее уменьшение размеров кластеров приведет к образованию аморфных алмазоподобных пленок a-C и a-C:H. Условиям осаждения этих материалов соответствует диапазон значений 1±0,2< $\Omega$ <3±0,2.

Принимая во внимание, что в условиях осаждения ta-C и a-C:H роль процессов модификации высока, можно оценить для данных материалов минимально возможные доли атомов углерода с sp<sup>3</sup>-типом или sp<sup>2</sup>-типом гибридизации. Оценка значений фактора гибридизации позволяет получить: для ta-C (при  $\Omega$ =0,2) Z≈0,2, т. е. не менее 20 % всех атомов в пленке должно иметь sp<sup>2</sup>-тип гибридизации; для a-C:H (при  $\Omega$ =3) Z≈3, т. е. не менее 33 % атомов углерода должно иметь sp<sup>3</sup>-тип гибридизации.

При значениях Ω>3 характер изменения микроструктуры пленки описать практически невозможно. В этих условиях, в зависимости от величины фактора гибридизации (Z) и концентрации связанного водорода, могут осаждаться полимероподобные, графитоподобные или иные углеродные наноматериалы.

Таким образом, на основании оценок значений фактора скорости накопления ошибок роста было установлено, что все многообразие пленок алмазоподобного углерода синтезируется в условиях, при которых Ω<3.

#### 3.16 Заключение к главе III

1. При помощи современных квантово-химических методов компьютерной химии исследованы механизмы зародышеобразования. Установлено, что существует два механизма формирования зародышей. Первый механизм ведет к образованию зародышей, реплицирующих суперструктуру поверхности, и он ответственен за рост эпитаксиальных пленок и кристаллической составляющей моно-, наномикро-, И Второй ультрананокристаллических материалов. механизм ведет к образованию зародышей, модифицирующих суперструктуру. Посредством этого механизма в эпитаксиальных пленках образуются – точечные дефекты, микрокристаллических \_ дислокации, нано-В В И ультрананокристаллических – граничная фаза, а также осуществляется рост Установлено, что зародыши, модифицирующие аморфных пленок. суперструктуру, могут состоять из атомов как с  $sp^2$ -, так и  $sp^3$ -типом гибридизации, а сохраняющие – только с sp<sup>3</sup>-типом.

2. На основании результатов анализа механизмов и кинетики зародышеобразования были исследованы процессы репликации И модификации суперструктуры поверхности. Впервые предложено для анализа влияния режимов роста на микроструктуру осаждаемой пленки использовать «фактор скорости накопления ошибок роста» (Ω), который устанавливает взаимосвязь между двумя этими процессами и условиями химического и плазмохимического осаждения. Кроме этого, фактор скорости накопления ошибок роста несет информацию о характере изменения микроструктуры пленки при изменении какого-либо технологического параметра осаждения. Введение этого фактора позволило все известные материалы расположить в порядке увеличения их аморфности, создав тем самым шкалу, в нижней части которой находятся монокристаллические, затем микрокристаллические, нанокристаллические и в верхней ее части – аморфные.

3. На основании результатов исследования было установлено, что независимо от способа синтеза или типа реактора существуют следующие закономерности в изменении микроструктуры этих пленок:

- повышение концентрации компонентов пленки в плазме или газовой фазе при прочих равных условиях ведет к усилению роли процессов модификации, в результате чего повышается значение  $\Omega$  и снижается кристалличность материалов, монокристаллических Т. e. В пленках повышается концентрация дефектов. В микронано-И ультрананокристаллических уменьшаются размеры кристаллитов, a В аморфных пленках доля атомов с тетраэдрическими связями;

– повышение парциального давления атомарного водорода в плазме или газовой фазе, при прочих равных условиях, ведет к ослаблению роли процессов модификации, в результате чего снижается значение Ω и повышается кристалличность материалов, т. е. в монокристаллических

уменьшается концентрация дефектов, В микропленках нано-И ультрананокристаллических увеличиваются размеры кристаллитов, а в атомов углерода sp<sup>2</sup>-типом аморфных пленках снижается доля С гибридизации;

– повышение общего давления в реакторе, при условии постоянства температур подложек и концентрации активных частиц вблизи ее поверхности, ведет к усилению роли процессов репликации, в результате чего снижается значение  $\Omega$  и повышается кристалличность материалов, т. е. в монокристаллических пленках снижается концентрация дефектов, в микронано- и ультрананокристаллических увеличиваются размеры кристаллитов, а в аморфных пленках снижается доля атомов углерода с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации.

4. На основании результатов теоретического исследования процессов осаждения кристаллических пленок установлено, что если при прочих равных условиях с повышением температуры подложки:

 кристалличность уменьшается на фоне снижения скорости роста пленки, то в данных условиях процессы роста лимитируются процессами десорбции компонентов пленки;

 кристалличность уменьшается на фоне повышения скорости роста пленки, то в данных условиях процессы роста лимитируются процессами репликации;

 кристалличность увеличивается на фоне снижения скорости роста пленки, то в данных условиях возрастает роль процессов модификации;

 кристалличность увеличивается на фоне повышения скорости роста пленки, то в данных условиях процессы роста лимитируются процессами хемосорбции водорода.

5. На основании результатов теоретического исследования процессов осаждения кристаллических пленок установлено, что если с повышением температуры подложки, с повышением температуры плазмы или степени диссоциации летучих компонентов пленки:

 кристалличность уменьшается на фоне снижения скорости роста пленки, то в данных условиях скорость роста лимитируется процессами хемосорбции данных компонентов;

 кристалличность уменьшается на фоне повышения скорости роста пленки, то в данных условиях скорость роста лимитируется процессами репликации;

 кристалличность увеличивается на фоне снижения скорости роста пленки, то в данных условиях скорость роста лимитируется процессами модификации;

 кристалличность увеличивается на фоне увеличения скорости роста пленки, то в данных условиях скорость роста лимитируется процессами хемосорбции водорода;

– управление микроструктурой синтезируемых слоев можно осуществлять путем изменения соотношения концентраций водорода и

радикалов  $CH_3^*$ . Повышение концентрации (парциальных давлений) радикалов  $CH_3^*$  при сохранении парциальных давлений H и H<sub>2</sub> ведет к снижению кристалличности пленок, то есть к уменьшению вероятности синтеза микро- и нанокристаллических пленок алмаза. Более того, уменьшения размеров кристаллитов с целью синтеза нанокристаллических пленок при прочих равных условиях можно добиться путем увеличения парциального давления метана в газовой смеси с водородом, поступающей в реактор.

6. Если при снижении температуры подложки требуется повысить кристалличность пленки и скорость ее роста, то необходимо увеличивать температуру газовой фазы и (или) повышать парциальные давления компонентов плазмы или газовой фазы, которые подавляют процессы модификации или стимулируют процессы репликации.

### ГЛАВА IV. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛЕНОК УГЛЕРОДА

В данной главе представлен анализ результатов исследования пленок алмазоподобного углерода, синтезированных методами плазмохимического осаждения.

### 4.1 Анализ влияния условий синтеза на скорость роста пленок углерода

Зависимости скорости осаждения ( $v_{oc}$ ) от давления в реакторе (Pr) при различных потенциалах самосмещения ( $U_{cm}$ ) представлены на рисунке 4.1. При потенциале самосмещения от -200 до -800 В, с увеличением  $Pr^{1/2}$ , скорость осаждения монотонно возрастает, что хорошо согласуется с результатами теоретических исследований (п. 3.11.1.3).



Рисунок 4.1 – Зависимость скорости осаждения от давления в реакторе. Точки – экспериментальные данные, прямые модельные решения

Кроме того, экстраполяция зависимости скорости роста пленок показывает, что при  $Pr^{1/2} = 0$   $v_{oc} \neq 0$ . Следовательно, кинетика роста пленок третьей хорошо описывается выражениями, полученными в главе выражениями. Что же касается непосредственного увеличения  $v_{oc} \mathbf{C}$ повышением Pr, то это связано с изменением количества ионов и радикалов в плазме. Несмотря на то что концентрация активных частиц обратно пропорциональна давлению, их количество возрастает, в результате чего увеличивается число ионов и радикалов, способных создавать прочные сформировать химические связи впоследствии пленку. Фактом. И подтверждающим увеличение количества ионов при увеличении давления (при любом потенциале самосмещения), является увеличение потребляемой мощности источником плазмы (глава II, таблица 2.1), которая напрямую зависит от концентрации ионов и электронов. С другой стороны, независимо от давления в реакторе, увеличение потенциала самосмещения подложки также ведет к увеличению потребляемой мощности, что объясняет увеличение  $v_{ac}$  при увеличении потенциала самосмещения. Кроме того, увеличение скорости роста пленки является результатом повышения роли процессов радиолиза на поверхности пленки (п. 3.11.1.3).

Однако влияние давления и потенциала самосмещения в области их высоких значений остается неоднозначным. Как показано на рисунке 4.1, при потенциале самосмещения -1000 В скорость осаждения имеет максимум. По нашему мнению, понижение  $v_{oc}$  при возрастании  $Pr^{1/2}$  свыше 10 Па может происходить по двум причинам. Во-первых, механизм роста пленки изменяется при превышении температуры подложки, вследствие чего снижается степень физической и химической адсорбции. В пользу данного механизма говорят результаты исследования влияния температуры подложки на скорость роста пленок [104]. Во-вторых, что более вероятно, происходит изменение кинетики осаждения из-за возрастания роли процессов травления водородом осаждаемых слоев.

Проведенные исследования кинетики синтеза пленок углерода плазмохимическим методом в реакторе с емкостным ВЧ-разрядом показали следующее. При прочих равных условиях (давление, скорость расхода,  $U_{cm}$ , мощность, расстояние между электродами), повышение температуры подложки в диапазоне от 225 К до 425 К ведет к снижению скорости роста (рисунок 4.2).



Рисунок 4.2 – Зависимость скорости осаждения пленки а-С:Н от температуры подложки

Данная закономерность обусловлена увеличением степени десорбции осажденных радикалов.

Если принять во внимание, что скорость подачи метана в реактор всегда являлась постоянной, очевидно, что при повышении давления эффективность взаимодействия между молекулами, радикалами и ионами также возрастает и это ведет к значительным изменениям в составе плазмы. В частности, происходит повышение количества молекул, атомов и ионов водорода ПО причине увеличения количества молекул C<sub>n</sub>H<sub>k</sub>. Это предположение подтверждает работа [204], в которой показано, что при увеличении давления концентрация этилена и ацетилена в плазме повышается. С точки зрения проведенных теоретических исследований процессов зарождения и роста пленок алмазоподобных материалов эффект снижения скорости роста может быть связан с увеличением роли процессов  $I_5, I_6, I_7, I_8$  (п. 3.11.1.3.)

Проведенные дополнительные исследования показали, что увеличение скорости расхода метана с 50 до 100 см<sup>3</sup>/мин (sccm), при фиксированных значениях  $U_{cM}$  и *Pr*, во всех случаях приводило к увеличению скорости роста пленок. Как видно из рисунка 4.3, повышение скорости расхода метана ведет к увеличению скорости роста пленки в области высоких значений  $U_{cM}$ .



Рисунок 4.3 – Зависимость скорости роста пленки а-С:Н от  $U_{cm}$ : 1 – скорость расхода метана 100 см<sup>3</sup>/мин; 2 – скорость расхода метана 50 см<sup>3</sup>/мин

Таким образом, можно утверждать, что в процессе синтеза, при повышении давления в реакторе (при фиксированной скорости расхода источника компонентов), газовая смесь обогащается продуктами реакций, образующимися в плазме и на поверхности подложки. Кроме того, в данном случае увеличивается концентрация водорода, которая влияет не только на изменение состава плазмы, но и на детали процесса образования пленки алмазоподобного углерода, а следовательно, на ее микроструктуру. В связи с этим при анализе влияния давления и потенциала самосмещения на свойства

пленок a-C:H необходимо учитывать не только эффекты, обусловленные изменениями технологических параметров, но и особенности конструкции реактора, в частности особенности способов поддержания заданного давления.

На скорость роста пленки влияет и тип углеводородного источника. Как видно из рисунка 4.4, скорости роста пленок из этана приблизительно в два раза выше скоростей роста пленок из метана.



Рисунок 4.4 – Зависимость скорости роста пленок а-С:Н от  $U_{cm}$ : 1 – источник С<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, давление 15 Па; 2 – источник С<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, давление 5 Па; 3 – источник СН<sub>4</sub>, давление 15 Па; 4 – источник СН<sub>4</sub>, давление 6 Па

Наблюдаемая зависимость (рисунок 4.4) указывает на то, что (при прочих равных условиях синтеза) использование источника с более высоким содержанием углерода приводит к увеличению скорости роста пленки больше, чем просто повышение давления. Это связано с различиями в силе процессов травления растущей пленки водородом. Так, если синтез осуществляется из метана, то концентрация водорода в газовой фазе будет выше, чем в случае осаждения углеродной пленки из этана, поскольку поступающий в реактор метан в процессе радиолиза может дать большую концентрацию водорода (при полной деструкции), чем этан. При этом следует отметить, что с повышением потенциала самосмещения различия в скоростях роста пленки из метана и этана (при прочих равных условиях) усиливаются. Данное обстоятельство подтверждает предположение о том, что усиливаются процессы, связанные с ролью водорода.

Очевидно, что механизм роста пленки находится под влиянием множества факторов: скорости подачи газовой смеси, ее состава, расстояния между электродами, ВЧ-мощности, частоты источника ВЧ-излучения, потенциала самосмещения и других. В данной работе установлено, что в области низких значений давления и потенциала самосмещения, то есть в области, в которой скоростями травления водородом растущей пленки можно пренебречь,  $v_{oc}$  является функцией от  $U_{cm}$  и  $Pr^{1/2}$  (рисунок 4.5). Отклонение от линейной зависимости указывает на изменения в кинетике осаждения, в том числе на усиление роли процессов травления осаждаемой пленки и десорбции хемосорбированных атомов и комплексов, а также возрастанием температуры подложки.



Рисунок 4.5 – Зависимости скорости роста пленок a-C:H от  $U_{cM} Pr^{1/2}$ Таким образом, обнаружено, что в исследуемом диапазоне значений  $U_{cM}$  и Pr скорость роста пленки описывается функцией,

прямопропорциональной произведению  $U_{cm}$  и  $Pr^{1/2}$ . Данная функция имеет максимум, обусловленный тем обстоятельством, что при фиксированной скорости расхода метана повышение давления в реакторе и увеличение потенциала самосмещения приводит к возрастанию роли процессов, связанных с травлением растущей пленки водородом и к повышению температуры подложки.

## 4.2 Анализ влияния потенциала самосмещения и давления в реакторе на величину внутренних напряжений в гетероструктурах a-C:H/Si

На рисунке 4.6 показана зависимость внутренних механических напряжений ( $\sigma$ ) от потенциала самосмещения, из которой видно, что при различных давлениях характер зависимости остается одинаковым. Во всех полученных образцах наблюдались высокие значения  $\sigma$ , сопоставимые со значениями, представленными в работах [354, 355]. Максимум значений  $\sigma$  (в случае синтеза пленок из метана) соответствует образцам, осажденным при потенциале самосмещения -400 В. При отклонениях потенциала самосмещения от этого значения или при увеличении давления синтеза внутреннее механическое напряжение понижается.



Рисунок 4.6 – Зависимость внутреннего механического напряжения в гетероструктуре a-C:H/Si, синтезированной из метана, от  $U_{cM}$ 

В соответствии с моделью Дэвиса [246], изменения внутреннего механического напряжения в осаждаемых пленках зависят от взаимно конкурирующих эффектов поверхностной ионной бомбардировки и от процессов последующей релаксации микроструктуры материала. Уравнение, предложенное Дэвисом для описания зависимости σ от энергии ионов, имеет вид:

$$\sigma = \frac{c\sqrt{E_U}}{v_{oc}/J_U + 0.016W(E_U/E_0)^{\frac{5}{3}}},$$
(4.1)

где c – коэффициент пропорциональности;  $J_U$  – поток ионов; W – параметр, зависящий от рода материала;  $E_U$  – энергия бомбардирующих частиц;  $E_0$  – энергия релаксации матрицы (3 эВ).

Известно, что потенциал самосмещения влияет на энергию частиц плазмы и играет роль ускоряющего потенциала. С его увеличением возрастает энергия бомбардирующих ионов, которые участвуют в структурных преобразованиях поверхности растущей пленки.

С увеличением давления увеличивается поток энергии через поверхность, это перестраивает механизм образования связей между атомами углерода.

Аналогичная зависимость внутреннего механического напряжения в гетероструктуре от давления и потенциала самосмещения наблюдается и в случае синтеза пленок из этана.

Как видно из рисунка 4.7, максимальные значения  $\sigma$  в случае использования этана по сравнению с образцами, синтезированными из метана, смещены в область более высоких значений  $U_{cm}$ . Данное обстоятельство связано с различиями во взаимодействии ВЧ-излучения и источника компонентов пленки в газовой фазе, в результате чего состав плазмы, образованной метаном, отличается от состава плазмы этана, что в итоге приводит к различиям в микроструктуре пленок.

Обнаружено, что повышение скорости расхода источника компонентов пленки, также ведет к изменению особенностей формирования аморфной пленки, результатом чего является повышение внутренних механических напряжений в гетероструктуре (рисунок 4.8).



Рисунок 4.7 – Зависимость внутреннего механического напряжения в гетероструктуре a-C:H/Si, синтезированной из этана, от  $U_{cm}$ 



Рисунок 4.8 – Зависимость внутреннего механического напряжения в гетероструктурах от потенциала самосмещения для двух скоростей расхода метана

Наблюдаемые изменения о от условий синтеза пленок можно описать следующим образом. При формировании границы раздела пленка-подложка повышение давления метана, при прочих равных условиях синтеза, должно приводить к монотонному увеличению доли *С*-зародышей по отношению к *D*-зародышам. В то же время, как видно из рисунка 4.9, *С* и *D*-зародыши на поверхности кластера кремния формируют различные по величине механические напряжения. При этом увеличение доли *С*-зародышей ведет к уменьшению радиуса кривизны поверхности в C/Si-кластере.



Рисунок 4.9 – Модели: а – кластер кремния с одним монослоем углерода; б – монослои углерода, образованные *C*- и *D*-зародышами; в – зависимость внутреннего механического напряжения в гетероструктуре а-C:H/Si, от давления метана, при различных значениях потенциалов самосмещения: точки – результаты экспериментальных исследований; линии – результаты моделирования Таким образом, характер влияния давления на величину внутренних механических напряжений в гетероструктурах определяется механизмами образования зародышей, сохраняющих и модифицирующих суперструктуру поверхности подложки:

$$\sigma \sim \frac{1}{\Omega_{100}} \approx \frac{1}{K_W \sqrt{P_{CH_4}} + K_{TW}},$$

где  $K_{TW}$ ,  $K_W$  — коэффициенты, зависящие от температуры подложки, потенциала самосмещения, материала подложки и геометрии реактора.

Представленные на рисунке (4.9) зависимости о от давления метана при различных потенциалах самосмещения показывают, что результаты моделирования хорошо согласуются с результатами экспериментальных исследований, следовательно, модель адекватно предсказывает влияние технологических факторов и может быть использована для поиска оптимальных режимов осаждения пленок a-C:H с заданными значениями внутренних механических напряжений.

Влияние потенциала самосмещения на микроструктуру матрицы a-C:Н можно охарактеризовать следующим образом. При фиксированном давлении в реакторе повышение потенциала самосмещения подложки приводит к увеличению мощности (W), потребляемой источником плазмы, и к увеличению скорости роста пленки. Согласно проведенным теоретическим исследованиям, скорость роста пленки ( $v_{oc}$ ) зависит от обобщенных скоростей образования обоих видов зародышей:

$$v_{oc} = v_K + v_A \,.$$

Если повышение W слабо влияет на температуру подложек, то можно однозначно утверждать, что повышение  $V_{\Sigma}$  связано с увеличением парциального давления активных частиц в плазме, способных при взаимодействии с центрами хемосорбции образовывать с ними стойкую химическую связь.

Повышение *W* ведет к увеличению хемосорбированных радикалов в *A*-состоянии и к снижению доли *D*-зародышей по отношению к *C*зародышам. Следовательно, зависимость внутреннего механического напряжения в пленках аморфного алмазоподобного углерода от *W*, представленная на рисунке 4.6 и 4.7, является закономерной.

Таким образом, проведенные исследования внутренних механических напряжений в гетероструктурах a-C:H/Si, показывают, что величина  $\sigma$  определяется особенностями зарождения пленок аморфного алмазоподобного углерода и зависит от соотношения концентраций *C*- и *D*-зародышей.

## 4.3 Анализ влияния потенциала самосмещения и давления в реакторе на твердость пленок а-C:H

Известно, что твердость пленок алмазоподобного углерода является функцией микроструктуры этого материала. Исследование твердости позволяет определить характер влияния давления и потенциала самосмещения на микроструктуру пленки а-С:Н.

На рисунке 4.10 представлены результаты исследования твердости, полученные для синтезированных в данной работе образцов. Согласно полученным данным, повышение потенциала самосмещения ведет к уменьшению величины твердости пленки. Эта зависимость может быть объяснена в рамках представления о том, что с повышением  $U_{cm}$  в материале пленки уменьшается концентрация связанного водорода, и как результат увеличивается доля кластеров углерода с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации. Отметим, что концентрация связанного водорода и концентрация углерода с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации – взаимозависимые величины. В пользу уменьшения концентрации связанного водорода с увеличением  $U_{cm}$  говорят результаты исследования пленок методом просвечивающей ИК-спектрометрии и комбинационного рассеяния света. Так, В частности, концентрация связанного водорода в пленках, полученных при  $U_{cm}$ , равном -200 B, составляла 30 %, а в образцах, синтезированных при  $U_{cm}$ , равном -1000 В, уменьшалась до 25 %.

Эффект увеличения доли углерода с  $sp^2$ -типом гибридизации с повышением  $U_{cM}$  связан с повышением роли процессов радиолиза, в частности процессов  $I_{92}$  (п. 3.11.1.3).

Как видно из рисунка 4.10, при фиксированном значении  $U_{cm}$  в области низких значений давления в реакторе, изменением твердости пленок можно пренебречь. Между тем в области высоких значений  $U_{cm}$  (-800 – -1000 В) повышение давления ведет к уменьшению твердости. Очевидно, что уменьшение твердости также связано с увеличением доли кластеров углерода с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации.



Рисунок 4.10 – Зависимость твердости пленок а-С:Н, синтезированных из метана при различных давлениях в реакторе, от  $U_{cm}$ 

В области высоких значений потенциалов самосмещения, при фиксированной скорости подачи метана, повышение давления ведет к изменению состава плазмы, в частности к ее обогащению водородом. Между тем, согласно проведенным теоретическим исследованиям процессов зарождения и роста алмазоподобных пленок, повышение давления водорода в случае синтеза аморфных пленок приводит к относительному увеличению скорости образования зародышей, образованных атомами углерода с sp<sup>2</sup>- типом гибридизации. Причиной этого является усиление роли процессов I<sub>93</sub>(п. 3.11.1.3).

Следовательно, в данном случае уменьшение давления в диапазоне от 20 до 3,6 Па и уменьшение  $U_{cM}$  в диапазоне от -1000 до -200 В приводит к перераспределению соотношения концентраций этих типов кластеров в пользу увеличения доли кластеров с sp<sup>3</sup>-типом гибридизации, что в итоге приводит к увеличению твердости.

Установка «Місгоsystems-400» не позволила осуществить синтез в условиях с более низкими значениями  $U_{cm}$  и *Pr*. Однако можно с полной уверенностью утверждать, что с уменьшением давления менее 3,6 Па или  $U_{cm}$  менее -200 В необязательно будут синтезироваться пленки с более высокой твердостью. По нашему мнению, эти изменения могут повлиять на увеличение концентрации связанного водорода, что в итоге уменьшит твердость из-за полимеризации пленки.

Действительно, проводимые исследования с использованием источника плазмы емкостного типа показывают, что в диапазоне давлений от 5 до 18 Па (при потенциале самосмещения, равном нулю) синтезируются полимероподобные пленки, характеризуемые низкой твердостью, менее 1 ГПа, и малым значением показателя преломления порядка 1,6 [66]. Более того, увеличение твердости следует ожидать в случае дальнейшего повышения концентрации водорода в плазме, то есть в условиях, когда разрушения кластеров, модифицирующих поверхность скорости И образованных атомами углерода как с sp<sup>2</sup>-, так и sp<sup>3</sup>-типом гибридизации. будут соизмеримы со скоростями их образования. При этих режимах скорость роста толщины пленки будет описываться скоростями образования зародышей, реплицирующих суперструктуру, которые состоят из атомов углерода с  $sp^3$ -типом гибридизации.

Подтверждением этого могут служить результаты исследований, представленные в работе [177], согласно которым микрокристаллические пленки алмаза синтезируются в условиях, при которых концентрации метана составляют от 1 до 3 %, а давление в реакторе достигает 2кПа, при этом потенциал самосмещения не превышает -300 В.

Немаловажным фактором, влияющим на твердость пленок, является выбор типа источника компонентов пленки. Как видно из рисунка 4.11, образцы, синтезированные из этана (при прочих равных условиях синтеза), имеют более высокие значения твердости.

Увеличение твердости пленок можно связать с различием в составах плазмы, образованной метаном и этаном, а также энергетикой компонентов плазмы, из которых происходит образование пленки. В пользу данного предположения служат результаты исследования механических напряжений в гетероструктурах a-C:H/Si.



Рисунок 4.11 – Зависимость твердости пленок, полученных из этана, от условий синтеза

Между тем характер влияния потенциала самосмещения и давления в реакторе аналогичен характеру, наблюдаемому в случае синтеза пленок из метана, что дополнительным образом свидетельствует в пользу адекватности полученных выражений, описывающих процессы зарождения и роста алмазоподобных пленок (глава III), поскольку указывает на один и тот же механизм образования пленок. Необходимо также отметить, что максимум твердости на кривой зависимости от  $U_{cm}$  смещен в область меньших значений потенциала самосмещения по отношению к максимуму на кривой зависимости внутренних механических напряжений в гетероструктуре от  $U_{cm}$ . Данное обстоятельство указывает на то, что в случае синтеза пленок из метана при  $U_{cm}$  менее -200 В следует ожидать уменьшения твердости.

Сам факт немонотонного влияния потенциала самосмещения на твердость пленок углерода подтверждается и исследованиями, проведенными для образцов, синтезированных из пучков ионов. В данном случае роль потенциала самосмещения выполняло ускоряющее напряжение. Как видно из рисунка 4.12, твердость пленок увеличивается при ускоряющих напряжениях до 3 кВт, после чего снижается.

Отличительной особенностью процессов синтеза из пучков ионов является то, что они протекают при давлениях на три порядка меньших, чем в случае реализации плазмохимических процессов в ВЧ-плазме. При этом, также как и в случае процессов в ВЧ-плазме (рисунки 4.10, 4.11), с повышением давления твердость пленок снижается. Данное обстоятельство позволяет утверждать, что изменение технологических параметров синтеза независимо от типа источника плазмы приводит к аналогичным изменениям в микроструктуре пленок.

Установлено, что при синтезе аморфных гидрогенезированных алмазоподобных пленок повышение потенциала самосмещения подложки и увеличение давления в реакторе приводит к возрастанию концентрации атомов углерода с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации в осаждаемой пленке, результатом чего является снижение ее твердости.

212



Рисунок 4.12 – Зависимости твердости пленок а-С:Н: а – от ускоряющего напряжения (давление в реакторе 30 мПа); б – от давления в реакторе ( $U_a$ =5 кВ)

### 4.4 Анализ влияния потенциала самосмещения и давления в реакторе на электрические свойства

На рисунке 4.13 приведены темновые зависимости Ј-V для пленок а-С:Н, полученных из метана. Как видно из рисунка, все зависимости симметричны, указывает что на механизм электропроводности, лимитируемый объемными свойствами пленки а-С:Н. Исключения составили -1000 образцы, синтезированные при  $U_{cM}$ В =И при *Pr* равном 15 и 20 Па. Отметим, что они имели ассиметричную зависимость тока от напряжения, типичную для диодных структур.



Рисунок 4.13 - Типичные вольт-амперные характеристики полученных образцов (а) и зависимость сопротивления от условий осаждения (б)

Удельное сопротивление образцов рассчитывалось как отношение напряженности электрического поля (E) к плотности тока (J) при напряжениях 0,1 В. Выбор области значений напряжения для расчета сопротивления был обусловлен тем, что в диапазоне от -0,5 до 0,5 В наблюдались линейные зависимости J от E.

Как видно из рисунка 4.136, при условиях осаждения а-С:Н пленок в диапазоне  $U_{cm}$  от -400 В до -1000 В и в диапазоне давлений от 3,6 Па до 15 Па сопротивление образцов практически не меняется.

При снижении  $U_{cm}$  менее -400 В наблюдалось резкое изменение в величине сопротивления. Как было отмечено ранее в пунктах 4.2 и 4.4, при уменьшении  $U_{cm}$  до -200 В происходит снижение внутреннего механического напряжения в пленке из-за увеличения концентрации водорода, который, образуя связи с углеродом, снижает концентрацию оборванных связей. Следовательно, увеличение сопротивления закономерно по причине снижения плотности дефектов в аморфной матрице.

Следует отметить, что величина сопротивления связана с микроструктурой материала, которая, в свою очередь, влияет на механизм переноса заряда. Перенос заряда в аморфных полупроводниках описывается уравнением [140]:

$$J = O \cdot E^n \exp(rE^m),$$

где *О*, *n*, *r* и *m* – константы.

Как правило, для идентификации механизма электропроводности анализируют дифференциал логарифма плотности тока по логарифму напряженности электрического поля ( $\psi_i$ ) [140]:

$$\psi_i = \frac{d \log(J)}{d \log(E)} = g + rmE^m,$$

где *g* – константа.

В большинстве случаев для пленок а-С:Н механизм электропроводности описывается моделями Пула-Френкеля, Шоттки или моделью тока, ограниченного пространственным зарядом. Для данных моделей справедливы следующие выражения [140]:

$$J = J_{PF} E \exp\left(\varphi_{PF} E^{\frac{1}{2}}\right); \qquad \psi_{PF} = 1 + \frac{1}{2}\varphi_{PF} E^{\frac{1}{2}};$$
$$J = J_{S} \exp\left(\varphi_{S} E^{\frac{1}{2}}\right); \qquad \psi_{S} = \frac{1}{2}\varphi_{S} E^{\frac{1}{2}};$$

$$J = J_{SCLC} E^{s}; \qquad \qquad \psi_{SCLS} = s$$

где  $J_{PF}$ ,  $\varphi_{PF}$ ,  $J_S$ ,  $\varphi_S$ , s – константы,  $\psi_{PF}$ ,  $\psi_S$ ,  $\psi_{SCLS}$  – соответствующие дифференциалы для моделей Пула-Френкеля, Шоттки и модели тока ограниченного пространственным зарядом.

На рисунках 4.14а и 4.14б представлены результаты дифференцирования. Как видно из рисунка 5.14а, все образцы, полученные при *Pr*, равном 3,6 Па, в диапазоне  $U_{cm}$  от -400 В до -1000 В, имеют зависимость  $\psi$  от  $\sqrt{E}$ , хорошо описываемую моделью Пула-Френкеля. Между тем электропроводность образцов, синтезированных при *Pr*, равном 20 Па, хорошо согласуется с моделью Шоттки.

Как видно из рисунка 4.15а, с повышением *Pr* механизм электропроводности претерпевает монотонное изменение от механизма Пула-Френкеля к механизму Шоттки, что указывает на структурные изменения в материале.

Для образцов, синтезированных при  $U_{cm}$ , равном -200 В, идентифицировать механизм электропроводности в рамках общепринятых моделей не удалось (рисунок 4.15б). Проводимые исследования авторами [226] свидетельствуют, что в образцах, осажденных при низких напряжениях смещения, возможна реализация одновременно нескольких механизмов.

Таким образом, условия осаждения влияют на микроструктуру и структурно-чувствительные свойства аморфного гидрогенезированного углерода. При изменении  $U_{cm}$  от -400 В до -200 В наблюдаемое резкое увеличение сопротивления сопряжено с ростом концентрации связанного водорода, зависимость концентрации которого от условий синтеза можно оценить по результатам анализа спектров ИК-поглощения.


Рисунок 4.14 – Зависимость  $\psi_i$  от  $\sqrt{E}$  при низких (а) и высоких (б), Pr при осаждении



Рисунок 4.15 – Зависимость  $\psi_i$  от  $\sqrt{E}$  при высоких (а) и низких (б)  $U_{cm}$  при осаждении

## 4.5 Анализ результатов исследования пленок а-С:Н методом просвечивающей ИК-спектрометрии

Для качественного анализа микроструктуры и состава а-С:Н пленок используется область валентных колебаний С-Н связей 2700 – 3200 см<sup>-1</sup>, так как природа колебаний, связанная с их возникновением, определяется CH<sub>n</sub> группами с sp<sup>3</sup>- и sp<sup>2</sup>-типами гибридизации. Разлагая ИК-спектры на индивидуальные полосы, можно вычислить отношения углеводородных групп разного типа и углерод-углеродных связей разной гибридизации. Содержание водорода можно оценить по общей площади под кривой ИК-спектра в интервале волновых чисел 2700 – 3200 см<sup>-1</sup>:

$$\frac{H}{C} = \frac{1}{96} \cdot \left( \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} \right) d\omega,$$

где *ω* – волновое число, *α* – коэффициент поглощения.

На рисунках 4.16 – 4.19 представлены ИК-спектры алмазоподобных пленок полученных при различных параметрах плазмохимического осаждения.

Как правило, при разложении ИК-спектров экспериментальных образцов определяют следующие полосы поглощения: 2850 см<sup>-1</sup>( $sp^{3}$ CH<sub>2</sub> сим.), 2875 см<sup>-1</sup> ( $sp^{3}$ CH<sub>3</sub> сим.), 2910 см<sup>-1</sup> ( $sp^{3}$ CH), 2935см<sup>-1</sup> ( $sp^{3}$ CH<sub>2</sub> ассим.), 2963 см<sup>-1</sup> ( $sp^{3}$ CH<sub>3</sub> ассим.), 2986 см<sup>-1</sup> ( $sp^{2}$ CH<sub>2</sub> олеф. симм.), 3004 см<sup>-1</sup> ( $sp^{2}$ CH олеф. сим.), 3040 см<sup>-1</sup> ( $sp^{2}$ CH аром.), 3085 см<sup>-1</sup> ( $sp^{2}$ CH<sub>2</sub> олеф. ассимм.). Однако из-за малой толщины синтезированных образцов и слабого сигнала при записи спектров количественно определить долю связей атомов углерода с различным типом гибридизации не представилось возможным.

Из графиков на рисунке 4.17 видно, что при увеличении ускоряющего напряжения общая интенсивность ИК-спектра поглощения снижается, это говорит о снижении доли связанного водорода в пленке и об увеличении доли углерода с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации. С точки зрения проведенных теоретических исследований (Глава III), эта закономерность обусловлена

повышением роли процессов радиолиза, в частности процессов  $I_{92}$  (п. 3.11.1.3).



Рисунок 4.16 – ИК-спектры алмазоподобных пленок: а – полученных из метана при давлении 6 Па, б – полученных из этана при давлении 5 Па

При значениях  $U_{cM} \leq 400$  В повышение давления приводит к незначительному увеличению площади и интенсивности спектра (рисунок 5.19), что свидетельствует об увеличении доли водорода и атомов углерода с sp<sup>3</sup>-типом гибридизации. Данное обстоятельство хорошо согласуется с результатами теоретических исследований влияния давления метана на состав и микроструктуру пленок аморфного углерода, представленных в п. 3.11.1.3.



Рисунок 4.17 – Зависимость интенсивности ИК-спектров алмазоподобных пленок от потенциала самосмещения



Рисунок 4.18 – ИК-спектры алмазоподобных пленок: а – полученных из метана при потенциале самосмещения -400 В, б – полученных из этана при потенциале самосмещения – 400 В



Рисунок 4.19 – Зависимость интенсивности ИК-спектров алмазоподобных пленок от давления

При значениях  $U_{cm} > 400$ В повышение давления метана, напротив, ведет к снижению интенсивности спектров поглощения, что, очевидно, связано с изменением состава плазмы и возрастанием роли процессов  $I_{91}$  и  $I_{93}$  (пп. 3.11.1.3).

Таким образом, проведенные исследования образцов методом просвечивающей ИК-спектрометрии хорошо согласуются с результатами теоретических исследований.

# 4.6 Анализ влияния потенциала самосмещения и давления в реакторе на оптические свойства а-С:Н пленок

Исследование оптических свойств пленок алмазоподобного углерода важно с прикладной точки зрения, поскольку данные покрытия нашли широкое применение при производстве различных оптоэлектронных устройств.

Спектральная эллипсометрия – быстрый неразрушающий метод исследования, позволяющий определять не только показатель преломления, коэффициент экстинкции, диэлектрические постоянные, но и судить о микроструктуре вещества.

222

Существует множество моделей, описывающих зависимости оптических свойств от длины волны. Наилучшие результаты для алмазоподобных пленок дает применение модели Еллисона и Модине (Jellison – Modine), согласно которой для мнимой части комплексной диэлектрической постоянной справедливо выражение [219]:

$$\varepsilon_2(E) = \frac{1}{E} \cdot \frac{A \cdot E_0 \cdot C \cdot (E - E_0)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2 \cdot E^2}$$
, если  $E > Eg$ ,

и  $\varepsilon_2(E) = 0$ , если E > Eg,

а для реальной:

$$\begin{split} & \varepsilon_{1}(E) = \varepsilon(\infty) + \frac{A \cdot C}{\pi \cdot \zeta^{4}} \cdot \frac{a_{\ln}}{2 \cdot \alpha \cdot E_{0}} \cdot \ln \left( \frac{E_{0}^{2} + E_{g}^{2} + \alpha \cdot E_{g}}{E_{0}^{2} + E_{g}^{2} - \alpha \cdot E_{g}} \right) - \\ & - \frac{A}{\pi \cdot \zeta^{4}} \cdot \frac{a_{a \tan}}{E_{0}} \cdot \left[ \pi - a \tan \left( \frac{2 \cdot E_{g} + \alpha}{C} \right) + a \tan \left( \frac{-2 \cdot E_{g} + \alpha}{C} \right) \right] + \\ & + 2 \cdot \frac{A \cdot E_{0}}{\pi \cdot \zeta^{4} \cdot \alpha} \cdot E_{g} \cdot (E^{2} - \gamma^{2}) \cdot \left[ \pi + 2 \cdot a \tan \left( 2 \cdot \frac{\gamma^{2} - E_{g}^{2}}{\alpha \cdot C} \right) \right] - \\ & - \frac{A \cdot E_{0} \cdot C}{\pi \cdot \zeta^{4}} \cdot \frac{E^{2} + E_{g}^{2}}{E} \cdot \ln \left( \frac{|E - E_{g}|}{E + E_{g}} \right) + 2 \cdot \frac{A \cdot E_{0} \cdot C}{\pi \cdot \zeta^{4}} \cdot E_{g} \cdot \ln \left[ \frac{|E - E_{g}| \cdot (E + E_{g})}{\sqrt{(E_{0}^{2} - E_{g}^{2})^{2} + E_{g}^{2} \cdot C^{2}} \right], \end{split}$$

где

$$\begin{aligned} a_{a \tan} &= (E_g^2 - E_0^2) \cdot (E_0^2 + E_g^2) + E_g^2 \cdot C^2; \\ a_{\ln} &= (E_g^2 - E_0^2) \cdot E^2 + E_g^2 \cdot C^2 - E_0^2 \cdot (E_0^2 + 3 \cdot E_g^2); \\ \zeta^4 &= (E^2 - \gamma^2)^2 + \frac{\alpha^2 \cdot C^2}{4}; \\ \alpha &= \sqrt{4 \cdot E_0^2 - C^2}; \\ \gamma &= \sqrt{E_0^2 - C^2 / 2}, \end{aligned}$$

величины *А*, *E*<sub>0</sub>, *E*<sub>g</sub> и *С* – параметры моделирования.

Показатель преломления и коэффициент экстинкции восстанавливали из диэлектрических проницаемостей:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2,$$
  
$$\varepsilon_2 = 2 \cdot n \cdot k.$$

На рисунке 4.20 в качестве примера представлены спектры экспериментальных и расчетных функций эллипсометрических углов экспериментальных образцов, полученных из этана при давлении 5 Па.



Рисунок 4.20 – Спектры экспериментальных и расчетных функций эллипсометрических углов экспериментальных образцов, полученных из этана при давлении 5 Па

Зависимости значения показателя преломления и коэффициента экстинкции экспериментальных образцов a-C:H пленок на длине волны 632,8 нм представлены на рисунке 4.21 как функция от потенциала самосмещения. Наблюдаемая зависимость связана с ростом весовой плотности пленок. С увеличением  $U_{cm}$  атомарная плотность пленок по углероду растет, а по водороду падает. Увеличение показателя экстинкции связано с увеличением доли кластеров образованных атомами углерода с sp<sup>2</sup>типом гибридизации, что согласуется с результатами исследования пленок методами просвечивающей ИК-спектрометрии, удельного сопротивления, внутреннего механического напряжения и твердости. Исследования влияния давления, скоростей расхода компонентов и типа источника компонентов пленки в исследуемом диапазоне их значений показали слабое их влияние на оптические коэффициенты.



Рисунок 4.21 – Зависимости показателя преломления и коэффициента экстинкции пленок а-С:Н, синтезированных из метана, от потенциала самосмещения

#### 4.7 Анализ результатов исследования пленок а-С:Н методом КРС

В данной работе впервые для исследования влияния условий синтеза на микроструктуру и состав аморфных пленок углерода был применен новый подход к анализу спектров комбинационного рассеяния света (глава II пп. 2.13).

На рисунке 4.22 представлены типичные спектры комбинационного рассеяния образцов пленок углерода, синтезированных методом плазмохимического осаждения из углеводородных источников.

Результаты исследования, представленные на рисунке 4.22, показывают, что независимо от выбора источника компонентов образуются пленки аморфного гидрогенезированного углерода с характерными для данного типа материалов Рамановскими спектрами. Все полученные в данной работе образцы имели четко выраженный G-пик в области 1510-1540

см<sup>-1</sup> и слабо выраженный D-пик в области 1350 см<sup>-1</sup>. Кроме того, все образцы имели небольшой наклон к оси абсцисс, обусловленный люминесценцией.



Рисунок 4.22 – Типичные спектры КРС образцов а-С:Н: а – синтезированных из этана; б – синтезированных из метана

В соответствии с разработанным способом, по тангенсу угла наклона базовой линии спектра комбинационного рассеяния света можно судить о концентрации связанного водорода (глава II п.п 2.13.).

На рисунке 4.23 представлены результаты исследования образцов, синтезированных из метана, на котором показано, что изменение потенциала самосмещения от -200 до -400 В при синтезе образцов ведет к резкому уменьшению концентрации водорода в синтезированных пленках. В

диапазоне от -400 до -1000 В изменения в концентрациях водорода лежат в пределах ошибки измерения, поэтому можно заключить, что они незначительны.



Рисунок 4.23 – Зависимости концентрации связанного водорода (по результатам анализа спектров КРС) в пленке а-С:Н от условий синтеза

Между тем следует отметить, что характер влияния условий синтеза на величину концентраций водорода в пленках а-С:Н хорошо коррелирует с изменениями удельного сопротивления (рисунок 4.24).



Рисунок 4.24 – Зависимость удельного сопротивления от концентрации водорода

Как видно из рисунка 4.24, с увеличением концентрации водорода наблюдается повышение удельного сопротивления, что закономерно по

причине уменьшения концентрации оборванных связей углерода. Это обстоятельство может быть объяснено следующим образом. Как известно, вследствие снижения концентрации оборванных связей уменьшается плотность разрешенных уровней энергии в щели подвижности аморфного материала, что в итоге ведет к снижению концентрации носителей заряда и повышению удельного сопротивления. Поэтому взаимосвязь концентрации связанного водорода и удельного сопротивления четко прослеживается.

Немаловажной характеристикой пленки a-C:H является доля sp<sup>2</sup> гибридизированного углерода. Как правило, ее определяют по отношению площадей D- и G-полос. Однако по причине отсутствия четких данных о количестве полос в спектре комбинационного рассеяния света, а также по причине ошибок аппроксимации спектров только двумя гауссовыми линиями предлагается следующее. После вычитания из спектра базовой линии определяются интенсивности в точке максимума спектра и при значении волнового числа 1350 см<sup>-1</sup>. Отношение интенсивностей  $I_{1350}/I_{max}$  может являться характеристической величиной, ответственной за долю углерода с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации. Чем выше эта величина, тем больше доля углерода с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации. Безусловно, ее нельзя рассматривать как величину абсолютных значений, между тем по изменению отношения интенсивностей можно судить о характере изменения микроструктуры материала при отработке технологии его получения.

В третьей главе, при рассмотрении процессов зарождения и роста аморфных и кристаллических материалов было введено понятие «фактор гибридизации», который коррелирует с  $I_{1350}/I_{max}$ .

На рисунке 4.25а представлены результаты исследования пленок углерода, синтезированных из метана, из которого видно, что наблюдаемые изменения в микроструктуре пленок хорошо согласуются с результатами теоретических исследований зарождения и роста алмазоподобных материалов, а также с результатами исследования образцов методом индентации, с данными по измерению величины внутренних механических напряжений и концентрации связанного водорода, что позволяет говорить о достоверности полученных результатов.



Рисунок 4.25 – Зависимости: а –  $I_{1350} / I_{max}$  от  $U_{cM}$ ; б – ширины спектра КРС на полувысоте его интенсивности в точке центра масс от условий синтеза

Следующей важной характеристикой спектров комбинационного рассеяния является ширина спектра на полувысоте интенсивности в точке центра масс ( $\varpi$ ). Предположительно  $\varpi$  связана с дисперсией по размерам и

структурой кластеров углерода с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации, которые в дальнейшем будем называть sp<sup>2</sup>-кластеры.

Несмотря на то что для кластеров, в отличие от кристаллитов, представление о размерах является условным, так как точно определить их невозможно, однако можно говорить о некой усредненной условной величине, которая меняется в зависимости от микроструктуры материала.

Очевидно. увеличением что с доли атомов углерода С sp<sup>2</sup>-типом гибридизации будет увеличиваться количество атомов углерода, образующих sp<sup>2</sup>-кластеры. При этом увеличение атомов углерода в sp<sup>2</sup>-кластерах может приводить к двум видам изменения в микроструктуре. Первый состоит в том, что в материале появляются кластеры, состоящие из большого количества атомов. С точки зрения теории вероятности, в таких материалах должна существовать дисперсия по размерам. С позиции разработанного способа (глава II пп. 2.13) дисперсия в размерах кластеров должна отражаться на величине ширины спектра, так как рассеивание на связях углерода, принадлежащего кластерам с различными размерами, даст большее число полос в спектре.

Второй вариант предполагает не только появление крупных  $sp^2$ -кластеров, но и увеличение их количества. В этом случае следует ожидать повышения некоего среднего размера  $sp^2$ -кластеров. При этом необходимо отметить, что увеличение среднего размера в конечном итоге должно привести к появлению в материале пленки кристаллитов, так как из-за увеличения доли атомов углерода с  $sp^2$ -типом гибридизации увеличится вероятность возникновения структурных образований, для которых будут выполняться классические правила симметрии. В свою очередь, дальнейшее увеличение доли атомов углерода приведет к тому, что материал будет иметь микрокристаллическую структуру.

С другой стороны, если уменьшать доли атомов углерода с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации, то будет происходить уменьшение степени кристалличности (степени порядка в классическом его понимании) материала, то есть, при

230

изменении микроструктуры материала от микрокристаллической ДО нанокристаллический и затем до ультрананокристаллической, и в конечном итоге до аморфной, кристалличность материала будет уменьшаться, при этом будет Таким образом, уменьшаться И размер кластеров. между кристалличностью и размерами кластеров должна существовать взаимосвязь.

Исходя из этих соображений, представленные на рисунке 4.256 зависимости говорят о следующем. Увеличение ширины спектра в диапазоне до -400 В свидетельствует о повышении размеров кластеров, то есть в этом диапазоне условий происходят качественные изменения в микроструктуре пленки.

При более высоких потенциалах самосмещения ширина спектра практически не меняется, что указывает на количественные превращения в микроструктуре матрицы материала, обусловленные повышением доли атомов углерода с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации.

Анализ модельных спектров и спектров комбинационного рассеяния образцов графита и аморфного углерода позволил получить эмпирическое выражение для расчета характеристического коэффициента кристалличности *Rr*:

$$Rr = \left(\frac{w_G \cdot (w_G - w_{u.M.})}{(w_{1/2\,uax}' - w_G)(w_{1/2\,u.M.}'' - w_{1/2\,u.M.})}\right)^3 \frac{I_{1350}}{I_{u.M}},$$

где  $w_G$ -волновое число максимума спектра;  $w_{u.m.}$  – волновое число в точке цента масс спектра;  $w''_{1/2u.m.}$ ,  $w^{*}_{1/2u.m.}$  – максимальное и минимальное значение волновых чисел в точках пересечения линии, проведенной на полувысоте интенсивности в точке центра масс;  $I_{1350}$  – интенсивность спектра при значении волнового числа 1350 см<sup>-1</sup>;  $I_{u.m.}$  – интенсивность спектра в точке центра масс.

Физический смысл *Rr* заключается в том, что чем больше величина характеристического коэффициента кристалличности, тем выше вероятность существования упорядоченных кластеров в материале и тем выше вероятность существования крупных кластеров.

На рисунке 4.26 представлены результаты расчета характеристического коэффициента кристалличности, из которого следует, что при изменении потенциала самосмещения от -200 до -1000 В происходит увеличение данного коэффициента, следовательно можно предполагать, что увеличиваются размеры и доля sp<sup>2</sup>-кластеров.



Рисунок 4.26 – Зависимости характеристического коэффициента кристалличности от условий синтеза

Очевидно, что увеличение размеров и доли  $sp^2$ -кластеров должно коррелировать с механическими свойствами пленок углерода. Как видно из рисунка 4.27, чем меньше величина  $R_r$ , тем больше твердость. Проведенная через экспериментальные точки линия тренда показывает, что твердость образцов начинает резко увеличиваться при приближении значений  $R_r$  к нулю, что связано с возрастанием доли углерода с  $sp^3$ -типом гибридизации и увеличением доли кластеров, ими образованных.

Таким образом, предложенный в данной работе способ анализа спектров комбинационного рассеяния света пленок аморфного углерода позволяет проводить качественную оценку микроструктуры и состава этих материалов.



Рисунок 4.27 – Зависимости твердости образцов от характеристического коэффициента кристалличности по графиту

На сновании проведенных исследований (с использованием способа) были получены зависимости, подтверждающие взаимосвязь механических свойств пленок a-C:H и доли атомов углерода с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации.  $sp^2$ -типом предположение взаимосвязи углерода с Кроме того, 0 гибридизации И концентрацией водорода получило дополнительное подтверждение.

#### 4.8 Изучение электрохимических свойств гетероструктур a-C:H/Si

Для изучения причин деградации электрического сопротивления в тонких пленках углерода во влажной атмосфере были проведены исследования процессов электрохимического окисления (ЭО) гетероструктур a-C:H/Si.

В отличие от процессов деградации электрического сопротивления во атмосфере, характеризуются влажной процессы ЭО более высокой существенным образом сокращало скоростью, ЧТО время одного эксперимента. Так, процесс деградации свойств во влажной атмосфере имеет длительность порядка одной тысячи часов, в то время как при электрохимическом окислении деградация протекает в течение нескольких минут.

Проведенные исследования процесса ЭО гетероструктур a-C:H/Si показали, что его результатом всегда является разрушение и отслоение пленки от кремния (рисунок 4.28).



Рисунок 4.28 – Микрофотографии пленок а-С:Н, подвергшихся коррозии

Попытки осуществить процесс травления тонкой пленки путем изменения приложенного к ячейке внешнего напряжения (Us) успехов не имели. Между тем исследования кинетики данного процесса позволили определить как минимум два четко выраженных участка на кривой зависимости тока (Is) от времени. Из динамики изменения тока от времени, представленной на рисунке 4.29а, видно, что на начальной стадии процесса происходит возрастание Is.

Как было установлено, длительность данной стадии при фиксированном *Us* коррелирует с внутренним механическим напряжением в пленке и ее толщиной. Что же касается второго участка, на котором происходит снижение тока, то исследование процессов анодирования кремния (без пленки a-C:H) позволил установить, что ему отвечает процесс окисления Si (рисунок 4.29б).



Рисунок 4.29 – Кинетика процесса анодирования: а – гетероструктуры а-С:H/Si; б – кремния

Как видно из рисунка 4.30, динамика изменения тока утечки для образцов, синтезированных в данной работе, практически одинакова, что говорит о едином для a-C:H/Si гетероструктур механизме разрушения.

Исследования спектров ИК-пропускания пленок до и после процесса анодирования позволили определить, что в результате коррозии в пленке возрастает концентрация атомов углерода с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации, о чем свидетельствует повышение интенсивности поглощения в области 1430-1440 см<sup>-1</sup> (рисунок 4.31).

Кроме того, в образцах, подвергшихся коррозии, проявляется обширная область поглощения в области 3100-3300 см<sup>-1</sup>, что указывает на присутствие колебательных О-Н групп. Что же касается полосы поглощения с максимумом в области волновых чисел 1070-1100 см<sup>-1</sup>, то ее проявление указывает на наличие оксида кремния.



Рисунок 4.30 — Динамика изменения тока в процессе анодирования a-C:H/Si гетероструктур. Условия синтеза образцов: ncstu 1 – Pr = 3,6 Па,  $U_{cM} = -1000$  B; ncstu 3 – Pr = 3,6 Па,  $U_{cM} = -800$  B; ncstu 5 – Pr = 3,6 Па,  $U_{cM} = -600$  B; ncstu 9 – Pr = 3,6 Па,  $U_{cM} = -400$  B; ncstu 10 – Pr = 6 Па,  $U_{cM} = -600$  B; ncstu 15 – Pr = 10 Па,  $U_{cM} = -600$  B; ncstu 22 – Pr = 20 Па,  $U_{cM} = -600$  B



Рисунок 4.31 – Типичные спектры ИК-пропускания пленок до и после процесса анодирования a-C:H/Si гетероструктуры

Для описания процесса коррозии была разработана модель, согласно которой ЭО на начальной стадии происходит взаимодействие а-С:Н с электролитом. В рамках данной модели взаимодействие пленки с гидроксильными группами осуществляется не по всей площади, a преимущественно в областях с повышенным локальным внутренним механическим напряжением. Несмотря на то что пленки аморфного гидрогенизированного углерода химически инертны и практически не взаимодействуют при нормальных условиях ни со щелочами, ни с кислотами, ни с водой, их окисление все же происходит.

Исследования трибологических свойств алмазоподобных пленок углерода в сухой и влажной атмосфере показали, что причиной изменения коэффициентов трения данного материала при различном уровне влажности является химическое взаимодействие пленки с парами воды. В результате такого взаимодействия происходит разрыв связей С-С и на поверхности формируется монослой, в котором кислород представлен в виде групп C=O, C-O-C и C-O-H.

При анодировании эффективность процесса окисления может возрасти в несколько раз по следующим причинам. Во-первых, в пленке a-C:H на границе раздела с электролитом формируется область с избыточной концентрацией дырок. Во-вторых, дырки локализуются на связывающих орбиталях ковалентных связей C-C, тем самым переводя поверхностные атомы углерода в возбужденное состояние.

В-третьих, вода является слабым электролитом, в котором всегда имеются анионы кислорода и гидроксильных групп. При наложении электрического поля анионы движутся по направлению к аноду, где вступают в электрохимическую реакцию с возбужденными атомами углерода с образованием СО, СО<sub>2</sub> или иными растворимыми в воде органическими соединениями. После перехода поверхностного атома углерода в электролит, на поверхности пленки образуются новые оборванные связи. Данные связи могут мигрировать по поверхности пленки, повышая долю атомов углерода с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации или становясь новыми центрами, на которых реакция окисления пленки продолжает свое развитие. В течение первой стадии процесса коррозии в пленке образуются микропоры. Через эти поры анионы из электролита под действием электрического поля диффундируют к границе раздела Si – a-C:H, где начинается процесс окисления кремния. Этому процессу предшествует разрыв связей Si-C. В результате разрыва связей ослабевают силы, удерживающие пленку на поверхности кремния, а заключенная в виде внутреннего энергия, пленке в механического напряжения, стимулирует ее отрыв. Схематически процесс разрушения гетероструктуры представлен на рисунке 4.32.

Необходимо отметить, что процесс доставки анионов к границе раздела «кремний – пленка» возможен также посредством электродиффузии через естественные поры, присутствующие в аморфном гидрогенизированном углероде. В пользу данного механизма свидетельствует низкая плотность пленок а-С:Н, которая в зависимости от условий синтеза может изменяться в диапазоне от 1,1 до 2,6 г/см<sup>3</sup>. Для сравнения, плотность алмаза составляет 3,5 – 3,56 г/см<sup>3</sup>. Кроме того, для любой аморфной матрицы характерно наличие развитой сети пор. Данные поры могут служить каналами для диффундирующих примесей. Учитывая факт, что скорость диффузии по дислокациям и порам в несколько раз выше, чем по узлам и междоузлиям, данный механизм доставки гидроксильных групп имеет право на существование.



Рисунок 4.32 – Схема процесса коррозии гетероструктур a-C:H/Si

Таким образом, для синтеза качественных пленок аморфного углерода, предназначенных для пассивации изделий электронной техники, необходимо выбирать такие режимы синтеза, при которых величины внутренних механических напряжений будут минимальны, а плотность максимальна.

4.9. Анализ результатов исследования процессов роста кристаллических пленок алмаза

4.9.1 Анализ влияния состава газовой смеси на кристалличность пленок алмаза (рост из радикалов CH<sub>3</sub><sup>\*</sup>)

На рисунке (4.33а) представлены результаты решения в общем виде для выражения:

$$\Omega_{100}^{CH_{3}} = \frac{\stackrel{\rightarrow}{K_{C}}}{\stackrel{\rightarrow}{k_{B}}} \left[ 1 - \frac{K_{RH}\sqrt{K_{F_{2}}}\sqrt{P_{H_{2}}}}{1 + K_{RH}\sqrt{K_{F_{2}}}\sqrt{P_{H_{2}}}} \right] K_{r}K_{F_{1}} \frac{P_{o\delta u_{l}} - P_{H_{2}} - \sqrt{K_{F_{2}}}\sqrt{P_{H_{2}}}}{P_{H_{2}} + K_{F_{1}}\sqrt{K_{F_{2}}}\sqrt{P_{H_{2}}}} + \frac{\stackrel{\rightarrow}{k_{C}} \frac{K_{C}}{k_{B}}}{\stackrel{\rightarrow}{k_{D}} \frac{K_{R}}{k_{B}}K_{F_{2}}} \right]$$
(4.2)

где  $K_{RH}$ ,  $K_r$  – константа хемосорбции атомарного водорода и радикалов  $CH_3^*$ ;  $K_{F_1}$ ,  $K_{F_2}$  – константы, не зависящие от величины общего давления в реакторе и парциального давления водорода и метана, но определяющие их отношение и зависящие от температуры газовой фазы;  $P_{CH_4}$ ;  $P_{H_2}$  – парциальные давления, метана и водорода в газовой смеси;  $P_{oбщ}$  – общее давление в реакторе.



Рисунок 4.33 – Зависимости а) «фактора скорости накопления ошибок роста» ( $\Omega_{100}^{CH_3}$ ); б) скорости роста пленок ( $v_{oc}$ ), от парциального давления

водорода: 1, 2, 3 – зависимости  $\Omega_{100}^{\text{CH}_3}$  при различных общих давлениях в реакторе ( $P_{oбщ}$ ) ( $P_{oбщ1} < P_{oбщ2} < P_{oбщ3}$ ); 4 – линия, обозначающая характер изменения  $\Omega_{100}$  для условий синтеза пленок с фиксированной микроструктурой; 5 – линия, обозначающая характер изменения  $\Omega_{100}^{\text{CH}_3}$  для условий синтеза пленки с фиксированной скоростью роста пленки; 6, 7, 8 – зависимости  $v_{oc}$  при различных  $P_{oбщ}$  ( $P_{oбщ1} < P_{oбщ2} < P_{oбщ3}$ ); 9 – линия, обозначающая характер изменения  $\Omega_{100}^{\text{CH}_3}$  для условий синтеза пленки с фиксированной скоростью роста пленки; 6, 7, 8 – зависимости  $v_{oc}$  при различных  $P_{oбщ}$  ( $P_{oбщ1} < P_{oбщ2} < P_{oбщ3}$ ); 9 – линия, обозначающая характер изменения  $v_{oc}$  для условий синтеза пленки с фиксированной скоростью роста пленки с фиксированной синтеза пленки с с фиксированной синтеза пленки с фиксировани синтеза пленки с фиксировани синтеза

Из рисунка видно, что для различных величин общего давления  $(P_{o \delta u l} < P_{o \delta u l} < P_{o \delta u l} < P_{o \delta u l} > B$  реакторе, при прочих равных условиях осаждения, обусловленных постоянством коэффициентов  $K_{F_2}$  и  $K_{F_1}$ , равно как и констант равновесия и констант скоростей химических реакций, характер изменения  $\Omega_{100}^{CH_3}$  от парциального давления водорода (состава плазмы) не меняется. При этом следует отметить, что в условиях с предельно низкой концентрацией метана даже незначительные изменения парциального давления какого-либо компонента плазмы приводят к радикальным изменениям величины фактора скоростей накопления ошибок роста.

Иными словами, процесс осаждения реализуется в сверхкритических условиях. Эти условия определены тем обстоятельством, что чем ниже концентрация метана и его радикалов, тем сложнее удерживать режимы осаждения, при которых фактор скорости накопления ошибок роста постоянен. Однако именно при данных режимах синтеза следует ожидать роста микро- и монокристаллических слоев. Утверждение о критических условиях синтеза кристаллических пленок алмаза подтверждается результатами экспериментов, представленных в работах [92, 93, 126, 127, 142, 143, 184, 348], где показано, что изменения концентрации метана в пределах единиц и даже долей процента приводят к значительным преобразованиям в микроструктуре синтезируемых пленок. Эти эксперименты можно рассматривать как доказательство адекватности полученных в третьей главе выражений для фактора скорости накопления ошибок роста.

Что же касается влияния концентрации водорода (в газовой смеси с метаном и аргоном) на кристалличность пленки, то на основании теоретических исследований можно дать следующее однозначное объяснение наблюдаемых закономерностей.

Как показано в работе [153], при уменьшении концентрации водорода кристалличность пленки алмаза снижается (рис 4.34.)



Рисунок 4.34 – Микрофотографии пленок, синтезированных при концентрациях компонентов газовой смеси [153]: a) 1 % CH<sub>4</sub>, 10 % Ar, 89 % H<sub>2</sub>; б) 1 % CH<sub>4</sub>, 30 % Ar, 69 % H<sub>2</sub>; в) 1 % CH<sub>4</sub>, 70 % Ar, 29 % H<sub>2</sub>

При снижении концентрации водорода в газовой смеси повышается концентрация свободных центров хемосорбции, описываемых в выражении

(4.1) как: 
$$\left[1 - \frac{K_{RH}\sqrt{K_{F_2}}\sqrt{P_{H_2}}}{1 + K_{RH}\sqrt{K_{F_2}}\sqrt{P_{H_2}}}\right]$$
, в результате повышается значение фактора

скорости накопления ошибок роста и снижается кристалличность.

Немаловажной характеристикой технологического процесса синтеза является скорость роста пленки ( $v_{oc}$ ). Согласно результатам исследования кинетики процессов зарождения и роста, скорость роста пленки есть функция, равная сумме скоростей реакций, ведущих к образованию двух видов зародышей:

$$v_{oc} = (V_D + V_C).$$

Скорость роста кристаллической пленки, синтезируемой в условиях, когда  $V_D >> V_C$ , можно записать в виде выражения:

$$V_{oc} \approx V_D$$
,

и после преобразования:

$$v_{oc} \approx \overset{\rightarrow}{k_B} a K_r K_{F_1} K_{F_2} P_{CH_4},$$

или как функцию общего давления в реакторе:

$$v_{oc} \approx \left[1 - \frac{K_{RH}\sqrt{K_{F_2}}\sqrt{P_{H_2}}}{1 + K_{RH}\sqrt{K_{F_2}}\sqrt{P_{H_2}}}\right] \stackrel{\rightarrow}{\overset{\rightarrow}{\overset{}}} K_{B}K_{r}K_{F_1}K_{F_2} \frac{\left(P_{o\delta u_{l}} - P_{H_2} - \sqrt{K_{F_2}}\sqrt{P_{H_2}}\right)\sqrt{P_{H_2}}}{\sqrt{P_{H_2}} + K_{F_1}\sqrt{K_{F_2}}} \right].$$
(4.2)

Совместный анализ результатов решения выражения для  $\Omega_{100}^{CH_3}$  и скорости роста пленки показывает, что повышение общего давления при синтезе пленок с заданной микроструктурой (линия 4) смещает режим осаждения в область менее критических условий. Об этом свидетельствует уменьшение тангенса угла наклона касательной к линиям, характеризующим зависимости  $\Omega_{100}^{CH_3}$  от  $P_{H_2}$  в точках их пересечения с линией 4. Кроме того, как следует из рисунка 4.336, увеличение общего давления ведет к увеличению скорости роста пленки с сохранением ее микроструктуры (линия 10). Подтверждением этого служат результаты исследования, представленные в работе [142], согласно которым увеличение общего

давления в реакторе ведет к повышению скоростей роста как микрокристаллических, так и нанокристаллических пленок алмаза.

С другой стороны, синтез пленок с постоянной скоростью роста при повышении давления должен приводить к уменьшению фактора скорости накопления ошибок роста, то есть к увеличению кристалличности (линия 5).

Следует отметить, что повышение общего давления в реакторе имеет свои ограничения, которые связаны с необходимостью учета особенностей диффузионного слоя вблизи поверхности подложки. Как правило, осаждение кристаллических пленок ведется в области пониженных давлений – менее 2,7<sup>•</sup>10<sup>4</sup> Па. В данных условиях понятие толщины диффузионного слоя теряет свой смысл, так как толщина слоя соизмерима с размерами реакторов.

При более высоких давлениях толщина диффузионного слоя начинает определяться газодинамикой в реакторе и поэтому процессы, с ней связанные, необходимо будет учитывать, так, в частности, авторы [127] использовали в качестве источника компонентов пленки пары спирта ( $C_2H_5OH$ ) с повышением общего давления от  $1,3:10^4$  до  $2,7:10^4$  Па наблюдали увеличение скорости роста толщины микрокристаллических пленок алмаза. Между тем повышение давления от  $4:10^4$  до  $5,3:10^4$  Па приводило к снижению  $v_{oc}$ . Эти изменения в скоростях роста пленок могут быть обусловлены как изменением состава плазмы, так и изменением кинетики поверхностных реакций. В условиях повышенных давлений при анализе процессов осаждения требуется учитывать скорости отвода продуктов реакций через диффузионный слой.

Для оценки роли изменения состава плазмы в процессах осаждения пленок алмаза можно преобразовать выражения (4.1) и (4.2), записав их для случая, когда  $K_r P_{CH_2} \ll 1$ , в следующем виде:

$$\Omega_{100}^{CH_3} = \frac{\stackrel{\rightarrow}{k_C}}{\underset{k_B}{\overset{\rightarrow}{\overset{\rightarrow}}}} \left[ 1 - \frac{K_{RH} P_{\mathbf{H}}}{1 + K_{RH} P_{\mathbf{H}}} \right] K_r \frac{P_{\mathbf{CH}_3}}{P_{\mathbf{H}}} + \frac{\stackrel{\rightarrow}{k_C} k_B}{\underset{k_D}{\overset{\rightarrow}{\overset{\rightarrow}}} k_B K_{F_2}};$$
(4.3)

$$v_{oc} \approx \frac{\vec{k_B}}{S \cdot t} \left[ 1 - \frac{K_{RH} P_{\mathbf{H}}}{1 + K_{RH} P_{\mathbf{H}}} \right] K_r P_{\mathbf{CH}_3} P_{\mathbf{H}} .$$
(4.4)

Выражения (4.3) и (4.4) показывают, что повысить кристалличность пленки можно путем создания условий, увеличивающих  $P_{\rm H}$  и  $P_{\rm CH_3}$ . Реализация данного вида режимов возможна путем изменения таких технологических факторов, как мощность и частотные характеристики ВЧ-излучения. Следует также отметить, что создание условий, ведущих к повышению парциального давления только радикалов CH<sub>3</sub><sup>\*</sup>, приведет к увеличению скорости роста и к снижению кристалличности пленки.

Таким образом, на основании результатов теоретических исследований процессов роста кристаллических пленок алмаза из радикалов СН3<sup>\*</sup> можно сделать следующие выводы. Повышение парциального давления водорода (уменьшение концентрации метана в смеси) при прочих равных условиях (обусловленных сохранением параметров коэффициентов  $K_{F_1}$  и  $K_{F_2}$ ) приводит к уменьшению фактора скорости накопления ошибок роста, то есть к увеличению кристалличности. В области предельно высоких парциальных давлений водорода (предельно низкой концентрации метана) реализуется сверхкритический процесс, характеризуемый тем, что даже незначительные изменения в величине парциального давления какого-либо компонента плазмы приводят к радикальным изменениям в микроструктуре пленок. Однако именно при данных режимах осаждения могут реализовываться процессы синтеза монокристаллических пленок алмаза с высокой скоростью роста слоев. При этом для оптимизации режимов осаждения микро- и монокристаллических пленок следует выбирать условия с более высоким давлением в реакторе, а для синтеза нанокристаллических – с низкими давлениями.

Управление микроструктурой синтезируемых слоев можно осуществлять путем изменения соотношения концентраций водорода и радикалов CH<sub>3</sub><sup>\*</sup>. Повышение концентрации (парциальных давлений)

радикалов  $CH_3^*$  при сохранении парциальных давлений H и H<sub>2</sub> ведет к снижению кристалличности пленок, то есть к уменьшению вероятности синтеза микро- и нанокристаллических пленок алмаза. Более того, уменьшения размеров кристаллитов с целью синтеза нанокристаллических пленок при прочих равных условиях можно добиться путем увеличения парциального давления метана в газовой смеси с водородом, поступающей в реактор.

## 4.9.2. Анализ влияния температуры подложки на кристалличность пленок алмаза

Что касается роли температуры подложки, то в литературе имеется множество противоречивых данных о характере ее влияния на кристалличность и скорость роста пленок. В работах [197, 262] показано, что повышение *T* ведет к снижению кристалличности, а в работах [203, 361] – напротив, к ее повышению. Выражения (4.5) и (4.6) позволяют снять существующие противоречия.

$$\Omega \approx K_1 \left\{ 1 - \frac{K_H P_H}{1 + K_H P_H} \right\} \left[ \frac{K_r P}{1 + K_r P} \right] exp\left( + \frac{E_\Omega}{kT} \right) + K_2 exp\left( - \frac{E_\Omega'}{kT} \right), \quad (4.5)$$

$$V_{oc} \approx \frac{\stackrel{\rightarrow}{K_{1K}} \stackrel{\rightarrow}{k_{2K}}}{\stackrel{\rightarrow}{k_{2K}} \left\{ 1 - \frac{K_H P_H}{1 + K_H P_H} \right\} \left[ \frac{K_r P}{1 + K_r P} \right] + \stackrel{\leftarrow}{k_{1K}} \left[ \left\{ 1 - \frac{K_H P_H}{1 + K_H P_H} \right\} \left[ \frac{K_r P}{1 + K_r P} \right] \right]^2, \tag{4.6}$$

где  $\vec{k_{0A}}$  – предэкспоненциальный множитель в выражении для константы скорости реакций взаимодействия двух хемосорбированных атомов углерода, приводящей к образованию зародыша, модифицирующего суперструктуру грани (100);  $\vec{k_{01K}}$ ,  $\vec{k_{01K}}$  – предэкспоненциальные множители в выражениях для констант скоростей реакций превращений хемосорбированных атомов из А-состояния в В-состояние и наоборот соответственно;  $\vec{k_{02K}}$  – предэкспоненциальные выражении для константы скорости

реакций образования зародыша, реплицирующего суперструктуру грани (100);  $E_{\Omega}$  и  $E_{\Omega}^{\prime}$  – кажущиеся энергии (больше нуля).

Так, если осаждение пленок ведется в условиях, когда  $K_H P_H \ll 1$ , с повышением температуры подложки кристалличность пленок будет повышаться, а скорость роста уменьшаться.

В случае осаждения пленок в условиях, когда  $K_H P_H > 1 >> K_r P$ , с повышением температуры подложки кристалличность будет снижаться, а скорость роста будет описываться кривой с максимумом так, как это показано в работе [197].

Причина этого состоит в том, что энергия десорбции водорода выше, чем радикалов CH<sub>x</sub> ( $0 \le x \le 3$ ), поэтому с повышением температуры подложки  $K_H$  изменяется сильнее чем  $K_r$ , а это ведет к усилению роли процессов модификации и, как результат, к снижению кристалличности на фоне возрастания скорости роста. Данная тенденция будет продолжаться до тех пор, пока не выполнится условие  $K_H P_H \ll 1$ , после чего скорость роста пленки начнет снижаться на фоне повышения кристалличности, при условии что микроструктура пленки не будет описываться скоростями процессов рекристаллизации, приводящими к росту пленок графита. Следует отметить, что с уменьшением размеров кристаллитов температура рекристаллизации снижается.

Наблюдаемое во многих работах повышение кристалличности на фоне снижения скорости роста пленок рождает ошибочное представление об их взаимосвязи. Выражения (4.5 и 4.6) показывают, что для повышения  $V_{oc}$  пленок необходимо повышать температуру подложки, а также  $P_{\rm H}$  и Pтаким образом, чтобы  $\Omega$  была постоянной или уменьшалась. Этого можно достичь путем повышения температуры подложки и температуры газовой фазы. Доказательством данного утверждения могут служить результаты работы [361], в которой показано, что скорость роста монокристаллического алмаза может достигать 50-150 мкм/час. 4.9.3. Анализ влияния парциального давления радикалов C<sub>2</sub> на кристалличность пленок алмаза

Проведенные экспериментальные исследования процессов синтеза кристаллических пленок из плазмы, содержащей радикалы  $C_2$ , показывают, что выражение для фактора скорости накопления ошибок роста (полученное в главе III) адекватно описывает и предсказывает влияние условий осаждения на структуру микро-, нано– и ультрананокристаллического алмаза в случае их осаждения из радикалов  $C_2$ . В частности, из графика (рис. 3.16) следует, что при прочих равных условиях повышение  $Pc_2$  должно приводить к изменению микроструктуры пленки от микрокристаллической до ультрананокристаллической и в конечном итоге к аморфной.

В пользу данного утверждения свидетельствуют результаты эксперимента, в котором при повышении общего давления смеси аргона и метана в реакторе (при прочих равных условиях) наблюдалось увеличение интенсивности излучения радикалов  $C_2$ , что указывало на повышение их парциального давления (рис. 4.33).



Рисунок 4.33 – Оптические спектры плазмы во время синтеза – (а); изменение интенсивности линии на длине волны 516 нм, соответствующей C<sub>2</sub> радикалам в плазме – (б).

Как видно из рисунка 4.34а, в образцах, синтезированных при низких давлениях (менее 15 кПа), в спектрах комбинационного рассеяния света имеется четко выраженная полоса в области 1332 см<sup>-1</sup>, обусловленная присутствием микрокристаллов алмаза в пленке (рис 4.34.б).

С повышением давления в реакторе, т. е. с увеличением парциального давления C<sub>2</sub>, относительная интенсивность полосы 1332 см<sup>-1</sup> снижается с одновременным уширением спектра и смещением G-полосы в область более высоких значений волновых чисел, что указывает на снижение доли алмазной составляющей в микроструктуре пленки и на увеличение доли аморфной составляющей.



Рисунок 4.34 – Спектры комбинационного рассеяния – (а) и микрофотографии образцов – (б)

Таким образом, можно отметить, что результаты теоретических и экспериментальных исследований влияния парциального давления радикалов С<sub>2</sub> на кристалличность пленок алмаза хорошо согласуются.

### 4.9.4. Анализ кинетики осаждения пленок алмаза из радикалов С2

Исследования кинетики роста кристаллических пленок алмаза в рассматриваемом диапазоне условий показали, что увеличение парциального давления радикалов  $C_2$  на один порядок не приводит к эквивалентному возрастанию скорости роста пленки (рисунок (4.35)).

Так как Ω для всех кристаллических пленок принимает значения много меньше 0,1, то скорость роста любой кристаллической пленки можно приравнять к скорости образования зародышей, реплицирующих СП:

$$V_{oc} \approx \vec{k_{0D}} exp\left(-\frac{\vec{E}_D}{kT}\right) a \frac{K_r P_{C_2}}{1 + K_r P_{C_2}}$$

где  $\vec{k_{0D}}$ ,  $\vec{E_D}$  – константа скорости и величина потенциального барьера на пути превращения хемосорбированного димера находящегося в *A*-состоянии, в хемосорбированный димер, находящийся в *B*-состоянии.



**Рисунок 4.35** – Зависимость скорости роста пленки алмаза от парциального давления радикалов C<sub>2</sub>, выраженного через интенсивности излучения.

В соответствии с этим выражением скорость роста пленки будет пропорциональна  $P_{C_2}$  пока будет справедливо неравенство  $1 > K_r P_{C_2}$ . Как следует из данных, представленных на рисунке (7б), это условие выполняется для образцов, полученных при давлении газовой смеси 10 и 15 кПа. С повышением  $P_{C_2}$  динамика увеличения скорости замедляется из-за насыщения поверхности растущей пленки хемосорбированными радикалами в *A*-состоянии.

Между тем дальнейшее снижение давления смеси (менее 10 кПа), а вместе с этим и  $P_{C_2}$  должно приводить к увеличению размеров кристаллитов. Однако режимы синтеза монокристаллической пленки, требующие при прочих равных условиях понижения парциального давления еще как минимум на четыре порядка, экспериментально недостижимы, так как предполагаемая скорость роста пленки должна составить порядка 0,02 нм/час.

Характер влияния температуры синтеза, парциальных давлений и концентраций компонентов газовой фазы на микроструктуру пленок алмаза схожи с характером их влияния на микроструктуру пленок кремния и германия, поэтому можно утверждать, что полученные выражения для фактора скорости накопления ошибок роста можно использовать и для поиска оптимальных условий синтеза всех этих материалов. Более того, если принять, что дефекты замещения не являются дефектами структуры, то они способны описывать и процессы синтеза более сложных систем, к примеру, таких как карбид кремния.

Таким образом, показано, что экспериментальные данные и результаты теоретических исследований процессов роста кристаллических пленок хорошо согласуются. Следовательно, установленные принципы адекватно описывают характер влияния технологических факторов на микроструктуру кристаллических: UNCD, NCD и MCD пленок алмаза и могут быть использованы для поиска оптимальных режимов их синтеза.

### 4.9 Выводы к главе IV

1. Исследовано влияние потенциала самосмещения (от -100 до - -1000 В) и давления метана (этана) (от 3,6 до 30 Па) на характер изменения состава, микроструктуры и свойств пленок а-С:Н. Установлено, что при прочих равных режимах осаждения повышение давления метана (этана) ведет к увеличению скорости роста пленки, концентрации связанного водорода и доли атомов углерода с sp<sup>3</sup>-типом гибридизации, к уменьшению размеров кластеров углерода с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации, к снижению твердости пленок и величины внутренних механических напряжений. Удельное сопротивление пленок слабо зависит от парциального давления метана (этана). Установлено также, что повышение потенциала самосмещения приводит к снижению концентрации связанного водорода и доли атомов углерода с sp<sup>3</sup>-типом гибридизации, к увеличению размеров кластеров с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации и скорости роста пленок, к снижению твердости, величины внутренних напряжений сопротивления. механических И удельного Впервые установлено, что наблюдаемые эффекты обусловлены усилением роли процессов, ответственных за образование зародышей, модифицирующих суперструктуру и состоящих из атомов углерода с sp<sup>2</sup>- и sp<sup>3</sup>-типом гибридизации. В зависимости ОТ условий осаждения удельное сопротивление a-C:H пленок изменялось от  $10^2$  до  $10^5$  ГОм, твердость от 5 до 22 ГПа. Внутренние механические напряжения в гетероструктурах a-C:H/Si от -0,3 до -3 ГПа. Осаждаемые в данных условиях пленки можно использовать, как пассивирующие и защитные покрытия элементов микроэлектромеханических систем и электроники.

2. Проведен анализ спектров КРС различных алмазоподобных и графитоподобных пленок углерода и получено эмпирическое уравнение для расчета «характеристического коэффициента кристалличности». Установлено, что данный коэффициент позволяет проводить оценку степени аморфизации (кристалличности) углеродных пленок. Для нанокристаллических пленок этот коэффициент принимает значения от 200
до 5000, для аморфных менее – 100, а для микрокристаллических – более 10000.

3. Проведены экспериментальные исследования влияния условий осаждения на микроструктуру пленок алмаза, синтезируемых методом плазмохимического осаждения из радикалов  $C_2$  в плазме газовой смеси метана (0,8 %) и аргона при температурах подложки 693-703К и при давлениях в реакторе от 10 до 25кПа. Установлено, что с понижением давления в реакторе парциальное давление радикалов  $C_2$  уменьшается на порядок, а размеры кристаллитов увеличиваются на два порядка от 5-10 нм до 600-750 нм. В соответствии с результатами исследований, повышение кристалличности пленок алмаза связано со снижением роли процессов модификации.

4. При давлении в реакторе 10 кПа и при температуре 693-703К на подложке кремния (100) получены образцы микрокристаллического алмаза с выраженной кристаллографической ориентацией (100), предназначенные для использования в качестве теплоотводов элементов электронной техники.

5. Установлено, что

– в условиях, когда процессами, связанными с измерением состава парогазовой смеси, можно пренебречь, скорость роста пленки a-C:Н имеет линейную зависимость от произведения потенциала самосмещения на корень из давления. Данное обстоятельство позволяет осуществлять прогнозирование изменения скоростей роста пленки при измерении одного из этих параметров или одновременно двух;

– характер влияния условий синтеза на природу и величину внутреннего механического напряжения в гетероструктурах а-C:H/Si хорошо согласуется с результатами теоретических исследований. При этом величина внутреннего механического напряжения зависит от отношения концентраций зародышей, модифицирующих суперструктуру поверхности, к зародышам, ее реплицирующим. С увеличением давления метана в реакторе или с повышением концентрации его радикалов в плазме (из-за изменения

253

мощности ВЧ-излучения), на поверхности подложки кремния в момент зарождения пленки повышается доля зародышей, модифицирующих суперструктуру, и, как результат, снижается величина внутреннего механического напряжения в гетероструктурах a-C:H/Si;

– твердость пленок зависит от давления, а также от потенциала самосмещения и определяется соотношением атомов углерода с  $sp^2$ - и  $sp^3$ - типами гибридизации и концентрацией связанного водорода. С повышением  $U_{cM}$  и Pr (в исследуемом диапазоне их значений) твердость пленок уменьшается из-за увеличения концентрации кластеров, образованных атомами углерода с  $sp^2$ -типом гибридизации, а также из-за уменьшения концентрации связанного водорода.

## ГЛАВА V. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛЕНОК КАРБИДА КРЕМНИЯ

В главе IV было показано, что микроструктура синтезируемой пленки углерода зависит от технологических параметров ее синтеза и определяется характером влияния условий осаждения на кинетику образования зародышей, сохраняющих и модифицирующих суперструктуру поверхности. Поэтому целью данной главы является сравнительный анализ результатов теоретических и экспериментальных исследований процессов зарождения и роста пленок карбида кремSiCния.

#### 5.1 Кинетика осаждения тонких пленок карбида кремния

Для определения влияния технологических факторов на особенности процессов образования алмазоподобного материала проведены исследования, связанные с изучением кинетики осаждения пленок SiC в реакторах с горячей и холодной стенкой, на подложки кремния с кристаллографической ориентацией (111).

Исследования влияния температуры подложки на скорость осаждения пленки SiC показали, что процесс синтеза пленок находится в кинетической области, т.е. лимитируется кинетикой химических реакций. Об этом свидетельствует сильная зависимость скорости роста пленки от температуры подложки (рисунок 5.1).

В теории осаждения из газовой фазы принято оперировать кажущимся порядком реакции по веществу и кажущейся энергией активации процесса [115].

Была проведена оценка кажущейся энергии активации (*Ea*) для процесса образования пленки карбида кремния, протекающего по реакции:

 $(CH_3)_2SiCl_2 \rightarrow SiC+H_2 + продукты разложения,$ 

Для данной реакции скорость роста пленки описывается уравнением первого порядка [65] по кремнийорганическому соединению (ХКС):

$$v_{oc} = k[\mathbf{XKC}], \tag{5.1}$$

где [**ХКС**] – концентрация ХКС, k – константа скорости реакции, зависящая от температуры процесса по уравнению,  $v_{oc}$  – скорость реакции, в данном случае скорость роста пленки [65]:

$$k = k_0 exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right),\tag{5.2}$$

где *Ea* – кажущаяся энергия активации, *R* – газовая постоянная, *k*<sub>0</sub> – предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры, T – температура.

Подстановка уравнения (5.2) в уравнение (5.1) позволяет получить выражение:



$$ln\left(\frac{v_{oc}}{[XKC]}\right) = \ln k_0 - \frac{Ea}{RT}.$$
(5.3)

Рисунок 5.1 – Зависимости скоростей осаждения пленок от температуры процесса роста при различных концентрациях диметилдихлорсилана в парогазовой смеси

Полученное выражение (5.3) позволяет проводить оценку величины кажущейся энергии активации по тангенсу угла наклона прямой в  $ln\left(\frac{v_{oc}}{[XKC]}\right) - \frac{1}{RT}.$ Для координатах случая постоянной величины концентрации ХКС в узком диапазоне температур синтеза можно воспользоваться выражением:

$$Ea = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} ln \left(\frac{v_{oc1}}{v_{oc2}}\right).$$
(5.4)

Таким образом, величина кажущейся энергии активации процесса составила 250±30 кДж/моль, что хорошо согласуется с данными авторов [266, 167, 314].

Следует отметить, что величина кажущейся энергии активации не зависела от типа источника компонентов пленки, и не зависела от типа реактора для ее осаждения. Как показано на рисунке 5.2, тангенсы углов наклона прямых на графике зависимостей скоростей осаждения пленок от обратной температуры одинаковы для всех серий экспериментов.



Рисунок 5.2 – Зависимости скоростей осаждения пленок от температуры синтеза из различных ХКС (скорость расхода ХКС 3,5 мл/час, водорода 6 л/час)

Это обстоятельство указывает на реализацию одного и того же механизма образования пленки, который реализуется при их синтезе в различных реакторах, во всем исследуемом диапазоне температур и видов кремнийорганических соединений.

Как видно из рисунка 5.2, в реакторе с «холодной» стенкой минимальная температура, при которой удалось синтезировать пленку SiC, составила 950 °C, а в случае использования реактора с «горячей» стенкой – 700 °C. Данное обстоятельство позволяет утверждать, что использование дополнительной активации парогазовой смеси позволяет повысить скорость осаждения пленки при фиксированной температуре синтеза, что хорошо согласуется с результатами теоретических исследований, представленными в III главе.

При увеличении скорости расхода ХКС наблюдалось повышение скорости роста пленки (рисунок 5.3), что закономерно по причине возрастания концентрации ХКС в газовой смеси с водородом. Между тем было обнаружено, что в области высоких температур и малых скоростей расхода ХКС, повышение его концентрации приводило к прямо пропорциональному повышению скорости роста пленки. В области высоких скоростей расхода ХКС динамика повышения скорости осаждения пленки от скорости расхода ХКС снижалась.

В области низких температур подложки (менее 800 <sup>0</sup>C) была обнаружена слабая зависимость скорости осаждения пленки от концентрации ХКС в газовой фазе. Предположительно это связано с тем, что поверхность растущей пленки «пассивирована» водородом, т. е. центры хемосорбции заняты водородом.

Таким образом, анализ кинетики синтеза пленок SiC позволил определить, что, независимо от выбора источника компонентов и типа реактора (с «холодными» или «горячими» стенками), реализуется механизм формирования пленки SiC, определяемый кинетикой поверхностных реакций. В случае синтеза пленок карбида кремния на грани (111) существенных отличий между энергетикой образования аморфных и кристаллических пленок SiC нет. Однако с повышением температуры подложки следует ожидать увеличение кристалличности пленки, а с увеличением расхода источника компонентов пленки – повышения степени аморфизации.



Рисунок 5.3 – Зависимости скоростей роста пленок от концентрации диметилдихлорсилана в водороде при различных температурах осаждения

5.2 Анализ влияния условий осаждения на морфологию поверхности пленок SiC

5.2.1 Анализ влияния температуры синтеза на морфологию поверхности пленки SiC

Исследование морфологии поверхности методами атомно-силовой микроскопии позволяет получить информацию о механизмах роста пленок. Типичные изображения поверхности пленок SiC, выращенных в реакторе с «горячими» стенками при расходах водорода – 16 л/час и ДДХС – 4,5 мл/час, представлены на рисунках 5.4 и 5.5. Из рисунков видно, что морфология пленок носит островковый характер.

Статистический анализ среднеарифметической шероховатости S<sub>a</sub> и диаметра островков для серий пленок, осажденных в реакторе с «горячей»

стенкой на подложках кремния (111), при различной концентрации и температуре, представлены в таблице 5.1. a) б)



Рисунок 5.4 – Микрофотография поверхности (а) и гистограмма (б) пленок SiC, выращенных в HW CVD реакторе при температуре 830 °C на подложках кремния с ориентацией (111). Размер областей сканирования 2×2 мкм. Толщина пленок 1 мкм



Рисунок 5.5 – Микрофотография поверхности (а) и гистограмма (б) пленок SiC, выращенных в HW CVD реакторе при температуре 950 °C на подложках кремния с ориентацией (111). Размер областей сканирования 2×2 мкм. Толщина пленок 1 мкм

260

Согласно результатам исследований, представленным в таблице 5.1, при прочих равных условиях увеличение температуры осаждения ведет к увеличению шероховатости поверхности (рисунок 5.6) и среднего диаметра островков (рисунок 5.7).

Наблюдаемые изменения морфологии поверхности связаны с изменением микроструктуры синтезированных пленок и объясняются образом. Повышение температуры следующим синтеза приводит К увеличению скорости диффузии хемосорбированных атомов на террасах грани (111), в связи с этим роль процессов, ведущих к образованию зародышей на террасах грани (111), снижается по отношению к процессам, протекающим на ступенях. В результате кристалличность материала возрастает, на это указывает увеличение размеров островков. Кроме того, аморфных шероховатость пленок известно, ЧТО всегда ниже, чем кристаллических.

Образец	Τ,	Расход Н <sub>2</sub> ,	Расход	Среднеарифмет.	Средний. диаметр
N⁰	°C	л/час	ДДХС,	шероховатость S <sub>a</sub> ,	островков D <sub>cp</sub> ,
			мл/час	НМ	HM
77	920	15	7	10,3232	150,71
78	850	15	7	8,3119	88,92
79	870	15	7	9,7866	103,67
80	900	15	7	10,3631	111,32
81	950	15	7	10,5473	263,69
82	830	15	7	4,8113	94,65
83	830	16	4,5	5,2893	98,32
84	850	16	4,5	6,0279	111,24
85	870	16	4,5	6,4601	128,61
86	900	16	4,5	7,2750	145,88
87	920	16	4,5	7,7004	289,23
88	950	16	4,5	8,6469	621,98

Таблица 5.1 – Данные АСМ-сканирования пленок SiC

Исследования влияния концентрации кремнийорганических соединений в парогазовой смеси с водородом на топологию поверхности показали, что размеры среднего диаметра островка увеличиваются с уменьшением концентрации ХКС (рисунок 5.7). Это связано с тем, что при уменьшении концентрации ХКС снижается концентрация

хемосорбированных на поверхности подложки атомов (радикалов), и, как результат, уменьшается роль процессов, ответственных за образование зародышей, модифицирующих суперструктуру. В свою очередь возрастание роли процессов образования зародышей, реплицирующих суперструктуру, ведет к увеличению доли кристаллической составляющей пленки и к увеличению размеров кристаллитов.



Рисунок 5.6 – Зависимости среднеарифметической шероховатости S<sub>a</sub> от температуры осаждения пленок, синтезированных при различных концентрациях ДДХС в водороде



Рисунок 5.7 – Зависимости среднего диаметра островков D<sub>cp</sub> от температуры осаждения при различных концентрациях ДДХС в водороде

Принимая во внимание, что такой характер влияния температуры на размеры кристаллитов хорошо согласуется с результатами теоретических

исследований, можно утверждать, что процессы осаждения пленок SiC и алмаза подчиняются одним и тем же принципам.

## 5.2.2 Анализ влияния ориентации подложки на морфологию поверхности пленки SiC

Морфология пленок карбида кремния, осажденных на грани (111) (рисунок 5.5), отличается от морфологии образцов, синтезированных на грани (100) (рисунок 5.8.а). В первом случае (для грани (111)) островки представляют собой бесформенные образования, при этом имеют большие размеры. Во втором случае они имеют форму квадратов и меньшие размеры.



Рисунок 5.8. Микрофотография образца пленки карбида кремния синтезированного в CW CVD при температуре 1100 °С на подложке кремния с ориентацией:

а – (100); б – (111). Размер сканов 3×3 мкм. Толщина 1 мкм

Наблюдаемые различия в морфологии поверхности пленок связаны с их микроструктурой и особенностями роста пленок на гранях (111) и (100). Согласно результатам теоретических исследований (глава III), хемосорбированные на грани (111)  $F_1$  атомы обладают более высокой потенциальной энергией по сравнению с атомами, находящимися на грани (100) в А-состоянии. Так как  $F_1$  атомы имеют более высокую потенциальную энергию, чем А-атомы, то они обладают большей скоростью диффузии по террасам грани (111), чем А-атомы по террасам грани (100). Поэтому процесс «разращивания» зародышей на грани (111) протекает быстрее, чем на грани (100).

Отметим, что в случае применения в качестве источника компонентов кремнийорганических соединений лучше использовать подложки, разориентированные относительно кристаллографического направления (111), чем подложки с ориентацией (100), из-за того что энергия атомов в *D*-зародыше, меньше чем в *I*<sub>2</sub>-зародыше, поэтому энергия релаксации дефектов замещения в зародышах, реплицирующих суперструктуру, на грани (111) будет меньше, чем у зародышей на грани (100).

Таким образом, проведенные экспериментальные и теоретические исследования хорошо согласуются.

# 5.3 Анализ кристалличности и фазового состава пленок SiC по данным РФА

Известно, что на рентгенограмме монокристаллической пленки SiC, синтезированной на стандартных подложках Si с ориентацией (111) ( $4^0$  of axis), имеется рефлекс в области углов 2 $\Theta$ , равных 35,7°. Данный рефлекс приписывают кристаллографической плоскости (111) кубического политипа 3C-SiC [150].

Рентгеноструктурные исследования пленок SiC, синтезированных при высоких скоростях расхода водорода и ХКС, не позволили обнаружить рефлексы, характерные для карбида кремния, поэтому данные образцы можно рассматривать как аморфные. Между тем образцы, осажденные в условиях низких скоростей расхода ХКС (3 мл/час) и водорода (6,5 л/час), на рентгенограммах демонстрировали четко выраженные рефлексы, которые типичны для 3C-SiC, что указывало на их кристаллическое строение.

Повышение скоростей расхода ХКС, а вместе с этим степени перенасыщения, ведет к увеличению значения фактора скорости накопления

ошибок роста и, следовательно, к снижению кристалличности. Таким образом, повышение аморфизации пленок карбида кремния с увеличением скорости расхода ХКС обусловлено возрастанием роли процессов образования зародышей, модифицирующих суперструктуру

Результаты рентгеноструктурного анализа образцов, синтезированных триметилхлорсилана (в реакторе с «горячей» стенкой), ИЗ паров представлены на рисунке 5.9. Из рисунка видно, что образцы. синтезированные при низких скоростях расхода ХКС (менее 6,5 мл/час), обладают рефлексами в области углов 2 $\Theta$ , равных 35,7°, характерными для 3C-SiC (111). При этом, как следует из данных рисунка 5.10, полуширина рентгеновского рефлекса на его полувысоте (D<sub>пп</sub>) уменьшается С повышением температуры.



Рисунок 5.9 – Рентгенограммы пленок карбида кремния, осажденных из паров ТМХС на подложках кремния (111) при различных температурах в реакторе с «горячей» стенкой. Толщина пленок 1 мкм.

Наблюдаемое уменьшение значений D<sub>пл</sub> с увеличением температуры синтеза указывает на возрастание кристалличности пленок SiC. Таким образом, результаты рентгеноструктурного анализа указывают с результатами исследования образцов методом атомно-силовой микроскопии

и могут являться дополнительным подтверждением достоверности результатов теоретических исследований процессов зарождения и роста аморфных и кристаллических алмазоподобных материалов.



Рисунок 5.10 – Зависимость ширины рентгеновского рефлекса ( $D_{nn}$ ) на его полувысоте от температуры осаждения пленок SiC, из паров ТМХС на подложках кремния (111) в реакторе с «горячей» стенкой

Ha рисунке 5.11 представлены рентгенограммы образцов, синтезированных в реакторе с «холодными» стенками. На рентгенограммах в диапазоне углов 20 32 – 80° видны три рефлекса. Положение максимума основного рефлекса не зависело от типа ХКС и составляло 35,7° ± 0,02. Ширина данного рефлекса слабо зависела от типа ХКС и составляла  $0,2^{\circ}\pm 0,04^{\circ}$ . Между тем присутствие нескольких рефлексов, характерных для карбида кремния, указывает на высокую степень кристалличности. Предположительно полученные пленки можно классифицировать как высоко ориентированные гетероэпитаксиальные пленки кубического политипа карбида кремния.



Рисунок 5.11 – Рентгенограммы пленок SiC, выращенных из паров ТМХС, ДДХС, МТХС в реакторе с «холодной» стенкой

Важным моментом изучения процессов синтеза SiC является исследование характера влияния ориентации подложки на кристалличность его пленок.

Проведенные рентгеноструктурные исследования образцов, осажденных на подложках Si с различной кристаллографической ориентацией, показали, что образцы, полученные на гранях (111), обладают большей кристалличностью, чем на гранях (100). На это указывают данные о величине ширины основного рентгеновского рефлекса на полувысоте (рисунок 5.12). Отметим, что полученные данные хорошо согласуются с результатами, представленными в работах [216, 315].

Следовательно, кристаллографическая ориентация оказывает влияние на кристалличность осаждаемых пленок. Наблюдаемые различия в кристалличности пленок карбида кремния можно объяснить следующим образом.



Рисунок 5.12 – Рентгенограммы пленок SiC, выращенных из паров МТХС в реакторе с «холодной» стенкой на подложках кремния с ориентацией: а) – (100); б) – (111)

В случае применения ХКС (по сравнению с газовой смесью метана и силана) возрастает скорость образования обоих видов зародышей ( $C, D, I_2$  и  $G_3$ ), так как молекула ХКС уже содержит в себе как минимум одну Si-C связь. Кроме того, образование *D*-зародышей из радикалов (молекул) SiC неминуемо создает дефекты замещения. Релаксация этих дефектов возможна только после формирования следующего слоя или в результате разрушения *D*-зародыша с дефектом замещения. При низких температурах подложки вероятность «гибели» *D*-зародыша из-за высокого потенциального барьера на пути реакции разрушения *D*-зародыша мала. Для сравнения, величина потенциального барьера на пути разрушения *D*-зародыша (на грани (100)) определяется тремя связями Si-C, между тем для разрушения I<sub>2</sub>-зародыша (на ступенях грани (111)) требуется разрушить три менее сильные связи Si–Si и С-С. В случае протекания процессов осаждения на С-грани, в I<sub>2</sub>-зародыше Si-Si требуется разорвать лве И одну С-С связь, а процессов протекающих на Si-грани две С-С и одну Si-Si. Поэтому, кремнийорганических соединений применение В случае SiC низкотемпературного осаждения пленок подложках на С

268

кристаллографической ориентацией (100) менее целесообразно, чем на разориентированных подложках (111).

Таким образом, выбор кристаллографической ориентации подложки для синтеза пленок карбида кремния необходимо осуществлять совместно с подбором типа источника компонентов пленки. Иными словами, оптимальный состав парогазовой смеси для одной кристаллографической ориентации не является оптимальным для другой.

## 5.4 Анализ влияния условий синтеза на состав и микроструктуру пленок карбида кремния по данным ИК-спектроскопии

ИК-спектроскопия является одним из основных методов структурногруппового анализа вещества, позволяющих получить информацию о микроструктуре и составе полимерных, аморфных, нанокристаллических, микрокристаллических и монокристаллических материалов.

### 5.4.1 Общие представления об ИК-спектрах карбида кремния

В таблице 5.2 представлена информация о полосах поглощения, проявляющихся в ИК-спектрах пленок карбида кремния. Отметим, что характеристическая полоса поглощения Si-C связями в карбиде кремния присутствует в диапазоне волновых чисел 780–800 см<sup>-1</sup>.

Природа колебаний	Волновое число, см <sup>-1</sup>			Авторы
	a-SiC	a-Si:H	a-C:H	
1	2	3	4	5
Si-Cl <sub>2</sub> симметричные валентные	513			[139]
Si–Cl <sub>2</sub> асимметричные валентные	572			[139]
Si–Н растяжение-сжатие	640			[122]
Si–Н растяжение-сжатие	660			[181]
Si–H <sub>2</sub> изгиб-качание		630÷640		[48,134]
Si–H <sub>2</sub> растяжение сжатие в		2090		[48,134]
изолированной группе SiH <sub>2</sub>				
Si–H растяжение	2000			[15]

Таблица 5.2 – Характеристические частоты колебания, свойственные пленкам на основе кремния и углерода

1	2	3	4	5
Si–H <sub>2</sub> ножничные		875		[48,134]
Si–H <sub>2</sub> растяжение-сжатие в		2140		[48,134]
группе SiH <sub>3</sub>				
Si–H <sub>2</sub> растяжение-сжатие в		2100		[48,134]
составе цепей (SiH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>				
Si–Н изгиб качание	640–650			[301]
Si-С растяжение-сжатие	670–760			[301]
Si-С растяжение-сжатие	730			[122,301]
Si-C растяжение-сжатие в 3С-	785-800			[252,359]
SiC или c-SiC:H				
Si–H <sub>2</sub> растяжение	2100			[15]
Si–CH <sub>n</sub>	770–780		1250–1350 2800–300	[99]
Si–С растяжение-сжатие	770–780			[122,150]
Si–H валентные	845			[332]
С–О–С асимметричные	1140–1160			[275]
С–О–С симметричные	923			[275]
Si–O–Si деформационные	1100-1120			[181]
Si–O–Si деформационные	1040-1250			[169]
Si–N растяжение-сжатие	980–990			[150]
Si–CH <sub>n</sub>	1040-1250			[272]
СН <sub>3</sub> изгиб	1375 и 1450			[301]
С–С (сложное разветвление)	1450		1250	[36]
(-СН <sub>2</sub> ) леформационные	1370-1375		1370-1375	[99]
симметричные колебания	10/0 10/0		10/0 10/0	[2 2 ]
(=С–СН <sub>3</sub> ) асимметричные			1437	[25]
(-СН <sub>2</sub> ) деформационные			1450	[258]
асимметричные колебания				[]
симметричный изгиб sp <sup>3</sup> CH <sub>3</sub>	1380			[99]
СНп изгиб или ножничные	1200-1500			[121]
(-СН) леформационные	1450		1440	[10]
колебания	1100		1110	[10]
Асимметричный изгиб группы	1400			[235]
Si–CH <sub>3</sub>				
Ножничные колебания связи	1400-1470			[122,336]
С–Н в (Si <sub>2</sub> )СН <sub>2</sub>				
СН <sub>2</sub> ножничные	1450–1470			[301,286]
sp <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> изгиб	1460			[359]
Валентные колебания С-С	1536-1600		1600	[235]
(С=С) валентные асимметричные			1540	[161]
колебания (полиен)			_	
sp <sup>2</sup> (C=C) растяжение	1600			[235]
C=N,			1620–1650	[235]
C–N			1500-1510	[331]

(С=О) валентные			1700	[36]
(С≡С) валентные			1900–2100	[36]
Валентные колебания	2000	2000		[227]
растяжения-сжатия Si–H				
Валентные колебания	2085-2100			[122]
растяжения-сжатия Si–H				
C–SiH <sub>n</sub>				
Валентные колебания	2000–2100			[122]
растяжения-сжатия				
Si–H C–SiH <sub>n</sub>				
Si-H3 валентные растяжения-	2130			[134]
сжатия				
B (Si–CH <sub>3</sub> ) C–H sp <sup>3</sup> валентные	2870-2880			[122]
симметричные растяжения-				
сжатия				
(-CH) валентные sp <sup>3</sup>			2913–2920	[54]
(=CH) sp <sup>2</sup> валентные	3045		3100	[36]
(≡CH) sp валентные			3300	[36]
$(-CH_2)$ sp <sup>3</sup> валентные	2900		2830-2850	[36]
симметричные				
(-CH <sub>3</sub> ) sp <sup>3</sup> валентные	2870		2867-2870	[54]
симметричные				
(-CH <sub>3</sub> ) sp <sup>3</sup> валентные			2960	[235]
ассимметричные				
(-CH <sub>2</sub> ) sp <sup>2</sup> валентные	2945			[25]
асимметричные				
$(-CH_2)$ sp <sup>3</sup> валентные	2920		2925	[25]
асимметричные				

В зависимости от состава и микроструктуры пленок карбида кремния, в спектрах поглощения могут присутствовать полосы поглощения (ПП), характерные для локализованных кластеров гидрогенезированного кремния (в области 1900 – 2100 см<sup>-1</sup> (Si-H)) и углерода (2800 – 3100 см<sup>-1</sup> (С–H)). Для гидрогенезированных пленок а-SiC:Н характерно наличие ПП в области 1000 см<sup>-1</sup>. Данную ПП приписывают Si–CH<sub>n</sub> колебательным группам. Отметим, что любое появление дополнительных полос поглощения указывает на неоднородность микроструктуры и состава пленки [2].

## 5.4.2 Анализ влияния типа активации процесса синтеза на состав и микроструктуру пленок SiC

Хорошо известно, что состав и микроструктура пленок карбида кремния зависят от метода их синтеза, а также от условий осаждения. Как правило, применение плазмохимических методов осаждения позволяет синтезировать аморфные гидрогенизированные пленки. Повышение ВЧ-мощности и увеличение ускоряющего напряжения или потенциала самосмещения ведет к повышению кристалличности пленок, на что указывает возрастание интенсивности и сужение характеристических полос поглощения в области 780 – 800 см<sup>-1</sup> [150, 327]. Аналогичная ситуация наблюдается и при синтезе пленок SiC методом магнетронного распыления кремния в плазме, образованной смесью аргона и метана [332]. Применение методов термической активации позволяет осаждать слои с меньшей концентрацией связанного водорода и более структурированные [2].

Явные различия в СП пленок, синтезированных из МТХС методами плазмохимической (PE CVD) И (CVD) термической активации. подтверждают факт сильной зависимости микроструктуры пленки от способа осаждения (рисунок 5.13). Так, в частности, образцы, полученные методом РЕ CVD, имеют четко выраженные ПП в высокочастотной области спектра  $(1900 - 2100 \text{ см}^{-1} \text{ и } 2800 - 3100 \text{ см}^{-1})$ , присутствующие в аморфных гидрогенезированных пленок углерода и кремния. В то же время образцы, термоактивированными методами, имеют более осажденные четко в области 800 см<sup>-1</sup>. Кроме того, у них выраженную ПП с максимумом практически полностью отсутствуют ПП в высокочастотной области спектра.

Из рисунка 5.14 видно, что полоса поглощения, связанная с Si-C группами (у образцов, синтезированных в реакторе с «холодными» стенками), является наиболее узкой. Уширение ПП в ИК-спектре, образцов синтезированных в реакторе с «горячими» стенками, можно интерпретировать как суперпозицию колебательных групп, для которых характерны близкие значения энергий колебательных переходов.



Рисунок 5.13 – Типичные спектры ИК пропускания пленок, осажденных методами: a) LP PE CVD; б) LP Hot Wall CVD; в) LP Cool Wall CVD

Для получения наиболее полной информации о составе и микроструктуре пленок карбида кремния, синтезированных в реакторе с «горячими» стенками, измеренные спектры ИК-поглощения были разложены на индивидуальные полосы. Пример разложения представлен на рисунке 5.14.



Рисунок 5.14 – Примеры разложения спектров ИК пропускания пленок

На рисунке видно, что СП состоит как минимум из шести полос поглощения, описываемых кривыми Гаусса. Природа данных полос указана в

таблице 5.2. Наибольшей интенсивностью обладают полосы поглощения с максимумами при 780 см<sup>-1</sup> и 1000 см<sup>-1</sup>, что позволяет классифицировать исследуемые образцы как аморфные гидрогенизированные пленки карбида кремния (a-SiC:H).

Образцы, синтезированные в реакторе с «холодной» стенкой при температуре 1100 °C, имели, кроме узкой полосы с максимумом при 792 см<sup>-1</sup>, (рисунок 5.15) еще четыре широкие полосы, природа которых обозначена в таблице 5.2. Уменьшение интенсивности полос в области волновых чисел от 850 до 1000 см-1 и снижение ширины полосы с максимумом при 792 см<sup>-1</sup> указывает на повышение объемной доли кристаллической составляющей пленки [277]. Кроме того, при разложении спектров на индивидуальные полосы было обнаружено следующее. Полосы поглощения, ответственные за колебательные Si-C группы в образцах, выращенных в реакторе с «холодной» стенкой, описываются кривой распределения Лоренца. В работе [277] формы поглощения Si - Cпоказано, что изменение полос гауссовой лоренцевой колебательными группами К обусловлено OT возрастанием степени кристалличности.



Рисунок 5.15 – Спектр ИК-поглощения пленки, синтезированной при температуре 1100 °С из диметилдихлорсилана

Следовательно, образцы, синтезированные в реакторе с «холодной» стенкой, обладают большей кристалличностью, чем образцы, осажденные в реакторе с «горячей» стенкой.

# 5.4.3 Анализ ИК-спектров образцов SiC, полученных из различных типов ХКС

Как было отмечено ранее, ширина спектра поглощения зависит от кристалличности (аморфизации) материала пленки. Исследование спектров поглощения пленок, осажденных из паров ТМХС, ДДХС и МТХС, показали, что увеличение отношения [C]/[Si] в молекуле кремнийорганического соединения ведет к уширению спектра поглощения в осажденных пленках (рисунок 5.16). Причиной этого является увеличение плотности дефектов замещения в кристаллитах карбида кремния с повышением соотношения [C]/[Si].



Рисунок 5.16 – Спектры ИК-поглощения пленок SiC, выращенных при температуре 920 °C при скоростях расхода ХКС 8,5 мл/час и водорода 21 л/час

Подтверждением данного утверждения являются результаты моделирования ИК-спектров поглощения (кластеров состава Si<sub>x</sub>C<sub>35-x</sub>H<sub>36</sub>).

Согласно этим результатам повышение отношения [C]/[Si] в кластере приводит к увеличению количества разрешенных энергетических переходов, и, как результат, к возрастанию количества полос поглощения, связанных с колебаниями Si–C групп (рисунок 5.17).

В случае использования реактора с «холодной» стенкой столь значительного влияния состава кремнийорганического соединения, используемого в качестве источника компонентов пленки, на спектры ИКпоглощения обнаружено не было (рисунок 5.18). Как видно из рисунка, составы пленок карбида кремния близки, на что указывает схожесть формы спектров поглощения. Таким образом, состав кремнийорганического соединения мало влияет на состав пленок, в том случае если процесс осаждения реализуется в реакторе с «холодными» стенками.



Рисунок 5.17 – Результаты моделирования ИК-спектров тетраэдральных кластеров состава Si<sub>x</sub>C<sub>35-x</sub>H<sub>36</sub>



Рисунок 5.18 – Спектры ИК-поглощения пленок, выращенных при температуре 1150 °С в реакторе с «холодной» стенкой (скорости расхода ХКС 6,5 л/час и водорода 3 мл/час).

Причина, по которой наблюдается различное влияние состава ХКС на состав пленок (в реакторах с «горячей» и «холодной» стенкой) заключается в кинетике протекания реакций образования зародышей, реплицирующих суперструктуру ступеней грани (111). Так, в реакторах с «холодной» стенкой процесс образования данных зародышей происходит ИЗ молекул кремнийорганического соединения. В случае использования реакторов с «горячей» стенкой с поверхностью подложки взаимодействуют продукты деструкции ХКС, образованные в процессе прохождения парогазовой смеси через горячую зону реактора. Кинетика образования дефектов замещения в зародышах, реплицирующих суперструктуру ступени грани (111), зависит от вида взаимодействующих с подложкой частиц. В реакторе с горячей стенкой образование двухатомного зародыша происходит не только из радикалов, и SiCl<sub>m</sub>. Повышение содержащих Si-C связь, но и из радикалов CH<sub>n</sub> соотношения [C]/[Si] в молекуле ХКС ведет к увеличению парциального радикалов CH<sub>n</sub>, которые взаимодействуют с поверхностью давления подложки, и, как результат, к увеличению дефектов замещения.

5.4.4 Анализ ИК-спектров образцов SiC, синтезированных при различной температуре

Анализ спектров ИК-поглощения пленок, выращенных в диапазоне температур 730 – 1150 °С, показал, что в области волновых чисел 1900 – 2000 см<sup>-1</sup> и 2900 – 3100 см<sup>-1</sup> полосы ИК-поглощения аморфного гидрогенезированного кремния a-Si:Н и углерода а–С:Н отсутствуют. Данные результаты говорят об однородности микроструктуры пленок и низких плотностях флуктуации состава [323].

Как видно на рисунке 5.19, с увеличением температуры осаждения происходит изменение состава и структуры кластеров в матрице пленок чем карбида свидетельствует смещение увеличение кремния, 0 И интенсивности ПП, ответственной за колебания Si-C групп. Кроме того, поглощения области 500 – 1100 см<sup>-1</sup> ширина спектра монотонно Данное обстоятельство говорит уменьшается. 0 возрастании кристалличности пленок карбида кремния с увеличением температуры осаждения.



Рисунок 5.19 – Спектры ИК-поглощения пленок, выращенных в реакторе с «горячей» стенкой при скоростях расхода ТМХС 3 мл/час и водорода 6,5 л/час.

Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с теоретических исследований процессов образования результатами зародышей, реплицирующих и модифицирующих суперструктуру. Как было показано в III главе, увеличение температуры осаждения пленок приводит к относительному снижению скоростей образования зародышей, модифицирующих Таким образом, суперструктуру. результаты исследования, представленные на рисунке 5.19, являются доказательством состоятельности и достоверности результатов теоретических исследований процессов зарождения и роста аморфных и кристаллических пленок алмазоподобного углерода и карбида кремния.

## 5.4.5 Анализ ИК-спектров образцов, синтезированных при различной скорости расхода водорода

Увеличение скорости расхода водорода влияет на состав И микроструктуру пленок карбида кремния, синтезированных в реакторе с «горячей» стенкой. Было обнаружено, что при прочих равных условиях с наблюдается увеличением скорости расхода водорода возрастание интенсивности полос поглощения в диапазоне волновых чиел 1000 см<sup>-1</sup> (рисунок 5.20).



Рисунок 5.20 – Спектры ИК-поглощения пленок SiC, выращенных при температуре 920 °C, в реакторе с «горячей» стенкой, при различной скорости водорода.

Так как данные ПП связаны с колебаниями Si–CH<sub>n</sub> групп, то, следовательно, состав пленки карбида кремния обогащается связанным водородом. Полученные экспериментальные результаты согласуются с результатами работ [25, 332], в которых установлена взаимосвязь скорости расхода водорода и степени аморфизации осаждаемых слоев.

#### 5.5. Анализ состава и микроструктуры пленок SiC по данным КРС

Спектры комбинационного рассеяния света пленок и монокристаллов SiC характеризуются наличием двух полос, обусловленных продольными оптическими (LO) и поперечными оптическими (TO) модами.

В зависимости от политипа кристалла, размеров кристаллитов и внутреннего механического напряжения в гетероструктуре пленка-подложка, положение ТО-моды в спектре комбинационного рассеяния света может изменяться в диапазоне  $767 - 796 \text{ см}^{-1}$ , а положение LO-моды в диапазоне  $CM^{-1}$ 960 - 975 [165, 166]. Для монокристаллов гексагональных И карбида ромбоэдрических политипов кремния ТО-мода имеет кубического низкочастотный дуплет. Для политипа SiC ТО-мода представлена единичной полосой с максимумом 796 см<sup>-1</sup>. Смещение данной полосы в область меньших значений волнового числа указывает на уменьшение размеров кристаллитов. Кроме того, от кристалличности материала зависит интенсивность ТО- и LO-мод. В слоях SiC, подвергшихся ионной имплантации, интенсивность ТО- и LO-мод слабая, а в спектрах КРС практически не проявляется нанокристаллических или аморфных пленок [178, 244].

Исследования пленок, выращенных в реакторе с «горячей» стенкой в режимах высокой скорости расхода водорода (16 л/час) и ДДХС (4,5 мл/час), показали (рисунок 5.21), что у образцов (с температурой синтеза ниже 900 °C) в спектре КРС имеется сильная люминесценция. Поэтому данные

образцы можно классифицировать как аморфные гидрогенизированные пленки карбида кремния.

Полосы комбинационного рассеяния (в области 1350 см<sup>-1</sup> и 1600 см<sup>-1</sup> на спектре КРС) образцов, синтезированных при температуре 900 °С, указывают на кластеры углерода в пленках [145,303]. Отметим, что для кластеров углерода (в диапазоне волновых чисел 1000 - 1700 см<sup>-1</sup>) характерно присутствие двух полос (G – (1500 – 1600 см<sup>-1</sup>) и D – (1330 – 1350 см<sup>-1</sup>)), обусловленных кластерами образованными атомами углерода sp<sup>2</sup>-типом гибридизации [145, 157, 178, 244, 200, 303, 363].

С увеличением температуры синтеза пленок спектр комбинационного рассеяния кластеров углерода претерпевает монотонное изменение (рисунок 5.22а), что говорит об изменении структуры локализованных кластеров. При этом с повышением температуры синтеза микроструктура пленки изменяется от аморфной алмазоподобной до стекло-углеродной.



Рисунок 5.21 – Спектры КРС пленок карбида кремния, выращенных из паров ДДХС в реакторе с «горячей» стенкой

Смещение G-полосы в область высоких значений волнового числа указывает на увеличение размеров кластеров углерода и, как результат, на повышение доли атомов углерода в пленке. Важно отметить, что, согласно результатам работ [251, 289], интенсивность комбинационного рассеяния кластеров углерода sp<sup>2</sup>-типом гибридизации выше в 50 раз, чем для кластеров с sp<sup>3</sup>-типом гибридизации.



Рисунок 5.22 – Спектры КРС пленок выращенных из паров ТМХС в реакторе с «горячей» стенкой при скоростях расхода ХКС 4,5 мл/час и водорода 16 л/час: а – спектр КРС; б – увеличенная часть спектра.

Поэтому идентификация нанокристаллитов алмаза не всегда бывает возможной. Между тем электронная микроскопия супервысокого разрешения [145] указывает на то, что в образцах, для которых наиболее интенсивный Dмаксимумом в области 1355 см<sup>-1</sup> и G-пик в области 1600 см<sup>-1</sup>, пик имеет локализованный углерод представлен нанокристаллами с размерами 3-10 нм. В этом контексте любопытными являются результаты исследования образцов склерометрии, которые показали, что твердость методом пленок. синтезированных при температуре 870-900 <sup>о</sup>С, достигает 80 ГПа. Повышение или снижение температуры синтеза, вне указанного диапазона, приводило к уменьшению твердости. Сам факт столь высоких значений твердости может быть объяснен только присутствием в матрице пленки нанокристаллитов алмаза.



Рисунок 5.23 – Спектры КРС пленок карбида кремния, выращенных на подложках кремния (111) из паров различных ХКС в реакторе с «холодной» стенкой при скоростях расхода ХКС 3 мл/час и водорода 6,5 л/час

Что же касается низкой интенсивности ТО- и LO-мод β–SiC (рисунок 5.22 б), то это является следствием сверхмалых кристаллитов SiC. В работе[145] показано, что комбинационное рассеяние света для SiC имеет низкую интенсивность, как для аморфных матриц, в том случае если нанокристаллиты карбида кремния имеют размер до 10 нм.

Высокая интенсивность ТО- и LO-мод у образцов, осажденных при температуре 1150°С в реакторе с «холодной» стенкой, независимо от выбора типа ХКС, указывает на высокую кристалличность пленок карбида кремния (рисунок 5.23).

На основании результатов исследований образцов методом комбинационного рассеяния отметим, что в образцах, выращенных из паров ХКС, присутствуют локализованные кластеры углерода. Микроструктура пленок и структура локализованных кластеров изменяются в зависимости от условий осаждения. Повышение температуры синтеза ведет к сужению ТО-и LO-полос, а также к смещению ТО- полосы в область более высоких значений волнового числа, что указывает на повышение кристалличности пленок карбида кремния.

#### 5.6 Заключение к главе V

Проведенные исследования пленок карбида кремния позволяют сделать следующие выводы:

– независимо от выбора ХКС и типа реактора (с «холодными» или «горячими» стенками), реализуется один и тот же механизм формирования матрицы пленки карбида кремния, определяемый кинетикой поверхностных реакций. В случае синтеза пленок карбида кремния на грани (111) существенных отличий между энергетикой образования аморфных и кристаллических пленок SiC нет. При этом с повышением температуры подложки происходит увеличение кристалличности пленки, а с увеличением скорости расхода источника компонентов пленки повышается ее аморфизация.

– концентрация кремнийорганических соединений в парогазовой смеси с водородом влияет на топологию поверхности, при этом размеры среднего диаметра островка увеличиваются с уменьшением концентрации ХКС, так как при уменьшении концентрации ХКС снижается концентрация хемосорбированных на поверхности подложки атомов (радикалов), и, как результат, уменьшается роль процессов, ответственных за образование зародышей, модифицирующих суперструктуру. В свою очередь возрастание роли процессов образования зародышей, реплицирующих суперструктуру, ведет к увеличению доли кристаллической составляющей пленки и к увеличению размеров кристаллитов.

В случае применения качестве источника компонентов В кремнийорганических соединений лучше использовать подложки, разориентированные относительно кристаллографического направления (111), чем подложки с ориентацией (100), из-за того что потенциальная энергия атомов в *D*-зародыше меньше, чем в *I*<sub>2</sub>-зародыше, поэтому энергия дефектов релаксации замещения В зародышах, реплицирующих суперструктуру, на грани (111) будет меньше, чем у зародышей на грани (100).

– выбор кристаллографической ориентации подложки для синтеза гетероэпитаксиальных пленок карбида кремния не менее важен, чем выбор материала подложки. Кроме того, оптимальный состав парогазовой смеси для одной кристаллографической ориентации не является оптимальным для другой.

– в пленках, синтезированных из паров кремнийорганических соединений, имеются локализованные кластеры углерода с sp<sup>2</sup>- и sp<sup>3</sup>-типом гибридизации. В зависимости от условий синтеза, микроструктура пленок и структура локализованных кластеров изменяются. Повышение температуры синтеза ведет к сужению ТО- и LO-мод, а также к смещению ТО-моды в область более высоких значений волнового числа.

#### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. При помощи методов квантовой механики и полуэмпирических квантово-химических методов исследованы механизмы зародышеобразования аморфных и кристаллических пленок алмазоподобного углерода. Впервые показано, что существует два механизма формирования зародышей: репликации и модификации «суперструктуры» поверхности.

2. На основании результатов анализа механизмов и кинетики зародышеобразования пленок алмазоподобного углерода установлено, что:

 поверхности как аморфных, так и кристаллических материалов обладают «суперструктурой», возникновение которой предопределено стремлением любой системы понизить свою потенциальную энергию;

– для каждого типа «суперструктур» существуют свои единичные элементы. При этом каждый элемент можно принять за зародыш нового слоя в том случае, когда рассматривается процесс роста пленки. Все зародыши можно разделить на два вида: реплицирующие и модифицирующие «суперструктуру» поверхности.

3. На основании результатов исследовании влияния технологических факторов осаждения на микроструктуру аморфных и кристаллических пленок алмазоподобного углерода показано, что взаимосвязь между условиями осаждения и процессами роста пленки выражается отношением обобщенных скоростей процессов модификации и репликации. Это отношение названо – «фактор скорости накопления ошибок роста» (Ω).  $\Omega < 10^{-5}$ , Установлено, монокристаллических пленок что для для  $10^{-5} < \Omega < (9 \pm 0, 2) \cdot 10^{-2}$ микрокристаллических ДЛЯ нано-И (9±0,2)·10<sup>-2</sup><Ω<(4±0,2)·10<sup>-1</sup>, для аморфных ультрананокристаллических пленок  $\Omega > (4 \pm 0, 2) \cdot 10^{-1}$ .

4. Показано, что результаты экспериментальных и теоретических исследований процессов роста аморфных, моно-, микро-, нано- и
ультрананокристаллических пленок алмаза, также аморфных И а кристаллических карбида кремния хорошо пленок согласуются. Установлено, что, независимо от микроструктуры и состава алмазоподобных пленок углерода и карбида кремния, влияние технологических факторов осаждения на процессы их роста подчиняется общим принципам.

5. Исследовано влияние потенциала самосмещения и давления метана (этана) на изменение состава, микроструктуры и свойств пленок а-С:Н. Установлено, что при прочих равных режимах осаждения, повышение давления метана (этана) ведет к увеличению скорости роста пленки, концентрации связанного водорода и доли атомов углерода с sp<sup>3</sup>-типом гибридизации, к уменьшению размеров кластеров углерода с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации, к снижению твердости пленок и величины внутренних a-C:H/Si. Удельное механических напряжений В гетероструктурах сопротивление пленок слабо зависит от парциального давления метана (этана).

Установлено, что повышение потенциала самосмещения приводит к снижению концентрации связанного водорода и доли атомов углерода с sp<sup>3</sup>типом гибридизации, к увеличению размеров кластеров с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации и скорости роста пленок, к снижению твердости, величины внутренних механических напряжений в гетероструктурах a-C:H/Si и a-C:H. удельного сопротивления пленок Впервые установлено, что наблюдаемые эффекты обусловлены усилением роли процесса, зародышей, модифицирующих ответственного 3a образование суперструктуру и состоящих из атомов углерода с sp<sup>2</sup>- и sp<sup>3</sup>-типом В условий гибридизации. зависимости ОТ осаждения удельное сопротивление а-С:Н пленок изменялось от  $10^2$  до  $10^5$  ГОм, твердость от 5 до 22 ГПа. Внутренние механические напряжения в структурах a-C:H/Si от -0,3 до -3 ГПа. Осаждаемые в данных условиях пленки можно использовать, как пассивирующие и защитные покрытия элементов микроэлектромеханических систем и электронной техники.

6. Получено эмпирическое уравнение для расчета «характеристического коэффициента кристалличности». Установлено, что данный коэффициент позволяет проводить оценку степени аморфизации углеродных пленок. Для нанокристаллических пленок этот коэффициент принимает значения от 200 до 5000, для аморфных – менее 100, а для микрокристаллических – более 10000.

7. Методом плазмохимического осаждения из радикалов  $C_2$  в плазме газовой смеси метана (0,8 %) и аргона при температурах подложки 693-703 К получены пленки ультрананокристаллического, нанокристаллического и микрокристаллического алмаза. Установлено, что с понижением давления от 25 кПа до 10 кПа размеры кристаллитов увеличиваются от 5-10 нм до 600-750 нм.

8. При давлении в реакторе 10 кПа и при температуре 693-703 К на подложке кремния (100) получены образцы микрокристаллического алмаза с выраженной кристаллографической ориентацией (100). Осаждаемые в этих условиях пленки алмаза могут использоваться в качестве теплоотводов элементов электронной техники.

9. Установлено, что в реакторах с «горячей» стенкой ИЗ-За дополнительной термической активации газовой фазы повышается парциальное давление активных частиц, взаимодействующих с подложкой и поверхностью растущей пленки, что приводит к усилению процессов модификации и возрастанию скорости роста пленок. Для повышения кристалличности пленок карбида кремния при снижении температуры необходимо увеличивать температуру газовой фазы. подложки Экспериментально установлено, что кажущаяся энергия активации процесса репликации для пленок карбида кремния составляет 250±30 кДж/моль.

10. Установлено, что пленки SiC, осажденные при температурах до 1500 К на подложках кремния (111), обладают большей степенью кристалличности по сравнению с образцами, выращенными на подложках кремния с кристаллографической ориентацией (100), из-за того что скорости процессов релаксации дефектов замещения в зародышах, реплицирующих «суперструктуру» грани (111), меньше, чем в зародышах, реплицирующих «суперструктуру» грани (100).

## ЛИТЕРАТУРА

1 Аморфные полупроводники / под общ. ред. М. Бродски ; пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 419 с.

Аморфные полупроводники и приборы на их основе: Пер. С анг. / Под общ.
 ред. Й. Хамакавы. – М.: Металлургия, 1986. – 376 с.

3 Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы: Учебное пособие студ. высш. учеб. заведений / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 192 с.

4 Анисимов С.И. Избранные задачи теории лазерной абляции / С.И. Анисимов, Б.С. Лукъянчук // Успехи физических наук. – 2002. – Т. 172. – Вып.3. – С. 301 – 303.

5 Артемов Е.И. Микроструктура и свойства аморфного гидрогенизированного сплава углерода с кремнием: дис. ... канд. техн. наук: 05.27.06 /Артемов Евгений Иванович – М., МИЭТ, 2004. – 177 с.

6 А.с. СССР №339134. Заявл. 10.07.1956. Опубл. БИ. 1980. №17. С.323. Способ наращивания граней алмаза Б.В. Спицын, Б.В. Дерягин.

7 Атажанов Ш.Р. Структурные характеристики слоев 3С-SiC на моно- и пористом кремнии, полученных методом газотранспортных реакций с использованием твердофазных источников / Ш.Р. Атажанов, Л.В. Атажанова // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии: Материалы Ш международной конференции. – Ставрополь : СевКавГТУ, 2003. – С. 212 – 216.

8 А.с.СССР №987912 от 21.04.1971. Способ выращивания слоев алмаза.
Б.В. Спицын, А.В. Смолянинов.

9 Быков В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике. –
 М. КомКнига, 2007 г., 328 с

10 Благин А.В. Моделирование процессов формирования симметричных поверхностных структур при эпитаксиальной кристаллизации в поле температурного градиента// А.В. Благин, М.А. Афиногенова, А.А.Баранник/ Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. 2006. № S2. C. 59-64.

11 Бланк В.Д. Спектры комбинационного рассеяния света борсодержащих монокристаллов алмаза, выращенных методом температурного градиента / В.Д.Бланк, В.І. Денисов, А.Н. Кириченко, М.С. Кузнецов, Б.Н.Маврин, С.А.Носухин, С.А.Терентьев // Российский химический журнал. 2006. Т. L. № 1. С. 92-96.

12 Васин А.В. Влияние температуры вакуумного отжига на край фундаментального поглощения и структурную релаксацию пленок a-SiC:H / А.В. Васин, А.В. Русавский, В.С. Лысенко, А.Н. Назаров, В.И. Кушниренко, С.П. Старик, В.Г. Степанов // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39. – Вып. 5. – С. 602 – 607.

13 Верма А.Р. Политипизм и полиморфизм в кристаллах. / А.Р. Верма, П.К. Кришна; ред., предисл. А. С. Поваренных. – М. : Мир,1969. – 274 с.

14 Володин В.А. Исследование электрон-фононного взаимодействия в нанокристаллах кремния п-типа с применением спектроскопии комбинационного рассеивания света / В.А. Володин, М.Д. Ефремов, А.Г. Черков // ФТТ, 2008. – Т. 50. – Вып. 5. – С. 921 – 923.

15 Гладкий А.Н. Влияние технологических параметров на структуру и морфологию поверхности углеродных пленок / А.Н. Гладкий, С.Ю. Суздальцев, Р.К. Яфаров // Журнал технической физики. – 2000. –Т. 70. Вып. 5. – С. 133 – 135.

16 Горелик С.С. Материаловедение полупроводников и диэлектриков: Учебник для вузов. / С.С. Горелик, М.Я. Дашевский. – М. : МИСИС, 2003. – 480 с.

17 Горохов Е.Б. Влияние квантово-размерного эффекта на оптические свойства нанокристаллитов Ge в пленках GeO2 // Е.Б. Горохов, В.А. Володин, Д.В. Марин, Д.А. Орехов и д. р. // Физика и техника полупроводников. – 2005. –Т. 39. Вып. 10. – С. 1210 – 1217.

18 Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / А.И. Гусев. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 199 с.

19 Дерягин Б.В. Рост алмаза и графита из газовой фазы / Рост алмаза и графита из газовой фазы — М.: «Наука», 1977. — 116 с. 20 Золотухин И.В. Новые направления физического материаловедения: Учебное пособие./ И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин, О.В. Стогней. – Воронеж: Изд. ВГУ, 2000. – 360 с.

21 Иванова Л.М. Получение карбида кремния термическим разложением паров метилтрихлорсилана / Л.М. Иванова, Г.А. Казарян, А.А. Плетюшкин // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1968. –Т. 2. – № 7. – С. 1089 – 1093.

22 Иванова Л.М. Получение поликристаллического карбида кремния термическим разложением метилтрихлорсилана / Л.М. Иванова, А.А. Плетюшкин// Карбид кремния. Киев: Наук, думка. – 1966. – С. 151 – 158.

23 Иванова Л.М. Получение тонких пленок кубического карбида кремния термическим разложением метилтрихлорсилана в водороде./ Л.М. Иванова, П.А. Александров, К.Д. Демаков, В.А. Старостин, Г. Шемардов // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41. – № 3. С. 1–4.

Иванова Л.М. Термическое разложение паров метилтрихлорсилана / Л.М.
Иванова, А.А. Плетюшкин // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. –1968.
– Т. 4. – № 7. С. 1089 – 1093.

25 Инфракрасные спектры сложных молекул. / Л. Беллами; пер. с анг. – М.: Иностранная литература, 1963. – 590 с.

26 Исследование кристаллохимических свойств политипов карбида кремния/
Н.Д. Сорокин, Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков, М.А. Чернов // Кристаллография,
1983. – Вып. 5. – С. 910 – 914.

27 Источник плазмы ЭЦР-разряда: пат. 2070357 Рос. Федерация : МПК7 Н 05 Н 001/46, Н 01 L 021/306 / Ванин А.А., Зотов С.В., Кремеров М.А., Малинов А.Ю.; заявитель и патентообладатель Московский государственный институт электронной техники (технический университет). – № 93057500/25

28 Казицына Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. – М.: Высшая школа, 1971. – 259 с.

29 Карачинов В.А. Карбид кремния в телевизионных системах промышленной безопасности / В.А. Карачинов, С.Б. Торицин, В.Н. Филиппов // Кристаллы: рост,

свойства, реальная структура, применение: Материалы VI международной конференции. – Александров: ВНИИСИМС, 2003. – С. 163 – 165.

30 Карачинов В.А. Получение профилированных монокристаллов карбида кремния методами сублимации и электрической эрозии: дис. д-ра техн. наук: 05.27.06: утв. 18.11.2005 / Карачинов Владимир Александрович. – Великий Новгород, 2005. – 304 с.

31 Карачинов В.А. Электрофизические свойства окисных пленок карбида кремния политипа 6Н: рукопись деп. в ВИНИТИ № 4366 – 4389 / В.А. Карачинов. – Нижний Новгород, 1989. – 6 с.

32 Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М., Химия, 1984.592 с.

33 Карачинов В.А. Эффект самосопряженной перфорации аморфных слоев карбида кремния / В. А. Карачинов, С. Б. Троицын, Д. В. Карачинов // Журнал технической физики. – 2004. – Т. 74. – Вып. 12. – С. 96 – 97.

34 Карбид кремния. Строение, свойства и области применения. / Под ред. И. Н. Францевич. – Киев: Наукова думка, 1966. – 360 с.

35 Кожитов Л.В. Технология эпитаксиальных слоев и гетерокомпозиций / Л.В. Кожитов, В.В. Крапухин, В.А. Улыбин. – М.: МИСИС, 2001. – 158с.

36 Коншина Е.А. Особенности колебательных спектров алмазоподобных и полимероподобных пленок а-С:Н / Е.А. Коншина, А.И Вангонен // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т.39. – Вып. 5.– С. 616 – 622.

37 Корляков А.В. Высокотемпературные радиационно-стойкие датчики давления на основе карбида кремния / А.В. Корляков, В.В. Лучинин, В.Ф. Глазина, С.В. Костромин и др. // СЕНСОР 2000 Сенсоры и микросистемы: Тезисы докладов. СПб.:Изд-во НИИХ СПбГУ, 2000. – С. 56.

38 Корляков А.В. Мелкосерийное производство семейства высокотемпературных радиационностойких датчиков давления на основе структур «Карбид кремния на изоляторе» / А.В. Корляков, В.В. Лучинин, О.В. Субботин, А.П. Сазанов и др. // Ш Международный семинар «Карбид кремния и родственные материалы»: Сборник докладов. НовГУ им. Я. Мудрого: Великий Новгород, 2000. – С. 191 – 194.

39 Корляков А.В. Применение SiC микронагревательных систем в микросистемной технике / А.В. Корляков, В.В. Лучинин, И.В. Никитин // Микросистемная техника. – 2000. – №2. – С. 27 – 31.

40 Корляков А.В. Тензорезистивный датчик давления: эволюция в высокотемпературную область / А.В. Корляков, А.Ю. Никифоров, А.А. Первышев, О.В. Субботин // Петербургский журнал электроники, – 2000. – Т. З. Вып. 4. – С. 21 – 33.

41 Костиков В.И. Графитация и алмазообразование./ В.И. Костиков, Н.Н Шипков, Я.А. Калашников // М.: Металлургия, 1991. – 223 с.

42 Крапухин В.В. Физико-химические основы технологии полупроводниковых материалов / В.В. Крапухин, И.А. Соколов, Г.Д. Кузнецов. – М.: Металлургия, 1982. – 352 с.

43 Крапухин В.В. Технология материалов электронной техники. Теория процессов полупроводниковой технологии: Учебник для вузов по направлению "Электроника и микроэлектроника" и специальности "Материалы и компоненты твердотельной электроники" / В.В. Крапухин, И.А. Соколов, Г.Д. Кузнецов . – 2 изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во МИСИС, 1995. – 493 с.

44 Кристаллизация из газовой фазы. / Под. ред. Н.Н. Шефтеля. – М.: Мир, 1965.
– 344 с.

45 Лебедев А.А. Вакансионная модель процесса гетерополитипной эпитаксии
SiC / А.А. Лебедев, С.Ю. Давыдов // Физика и техника полупроводников. – 2005. –
Т. 39. – Вып. 3. – С. 296 – 299.

46 Лебедев А.А. Влияние собственных дефектов на политипизм SiC / А.А. Лебедев // Физика и техника полупроводников. – Т. 33. – Вып. 7. – С. 769 – 771.

47 Лебедев А.А. Центры с глубокими уровнями в карбиде кремния. Обзор/ А.А.
Лебедев // Физика и техника полупроводников. – 1999. – Т. 33. – Вып. 2.
– С. 129–155.

48 Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул / Пер. с англ.
А.А. Слинкина, В.И. Якенсон, Т.И. Титовой: Под ред. В.И. Лыгина. – М.: Мир, 1969. – 514 с.

49 Лучинин В.В. Структуро- и формообразование микро- и наносистем на основе широкозонных материалов, обладающих полиморфизмом: дис. д-ра техн. наук. / В.В. Лучинин; СПбГЭТУ (ЛЭТИ). – СПб., 1999. – 503 с.

50 Латышев А.Ю. Периодические по полю осцилляции магнетосопротивления тонких монокристаллов графита с колоннообразными дефектами / А.Ю.Латышев, С.А.Никитов // Нелинейный мир. 2010. Т. 8. № 2. С. 104-105.

51 Мохов Е.Н. Примеси и собственные дефекты в карбиде кремния в связи с условиями роста, легирования и релаксационного отжига: дис. д-ра физ.-мат. наук: 01.04.10 / Мохов Евгений Николаевич. Спб., 1998.

52 Мохов Е.Н. Проблемы управляемого получения легированных структур на базе карбида кремния/ Е. Н. Мохов, Ю. А. Водаков, Г. А. Ломакина // Проблемы физики и технологии широкозонных полупроводников: Труды II Всесоюзного совещания по широкозонным полупроводникам. – Л.: Изд-во ЛИЯФ, 1979. – С. 136 – 149.

53 Наджафов Б.А. Электрические свойства аморфных пленок твердого раствора Ge0.90Si0.10:Hx. / Б.А. Наджафов // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34. – Вып. 11. – С. 1383 – 1385.

54 Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото; пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 536 с.

55 Поляков С.Н. Структурная диагностика синтетических монокристаллов алмаза с высоким коэффициентом отражения рентгеновского излучения / С.Н.Поляков, В.Н.Денисов, Н.В.Кузьмин, М.С.Кузнецов, С.Ю.Мартюшов, С.А.Носухин, С.А.Терентьев, В.Д.Бланк // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. № 7. С. 4-10.

56 Никифоров А.Ю. Радиационная стойкость первичных преобразователей температуры, давления и ультрафиолетового излучения на основе карбида кремния и нитрида алюминия / А.Ю. Никифоров, В.А. Телец, А.В. Афанасьев, В.А. Ильин, и др. // Карбид кремния и родственные материалы: Труды III-го – Международного научного семинара, 24 – 27 мая 2000 г. – Великий Новгород: НовГУ им. Я. Мудрого. – С. 129.

57 Орлов М.Л. Пористая структура и свойствами пленок а-С:Н / М. Л. Орлов, В.К. Кочурихин, С. Герасимович, В.В. Слепцов, В.М. Елинсон // Поверхность, физика, химия, механика – 1989, Т. 6. – С. 65 – 67.

58 Рембеза С.И. Микроструктура и физические свойства тонких пленок SNO2.
/ С.И.Рембеза, Т.В. Свистова, Е.С.Рембеза // Физика и техника полупроводников.
2002. Т. 35. № 7. С. 796.

59 Рембеза С.И. Термическое окисление карбида кремния /С.И. Рембеза, И.А.Рябинина, Д.П.Тимохин Вестник Воронежского государственного технического университета. 2007. № 11. С. 88.

60 Рябинина И.А., Термическое окисление и изготовление контактов к 6H-SiC/
И.А. Рябинина, С.И.Рембеза, Е.С.Рембеза //Вестник Воронежского государственного технического университета. 2009. Т. 5. № 12. С. 198-202.

61 Ральченко В.Г. СVD-алмазы применение в электронике / В.Г. Ральченко, В.И. Конов // Электроника: Наука, технология, бизнес. 2007. № 4. С. 58-67.

62 Савкина Н.С. Влияние высокотемпературного эпитаксиального процесса роста слоев SiC на структуру пористого карбида кремния / Н.С. Савкина, В.В. Ратников, В.Б. Шуман // Физика и техника полупроводников. – 2001.– Т. 35. – Вып. 2. – С. 159 – 163.

63 Савкина Н.С. Структура и свойства карбида кремния, выращенного на пористой подложке методом сублимационной эпитаксии в вакууме / Н.С.
Савкина, В.В. Ратников, А.Ю. Рогачев В.Б. Шуман, А.С. Трегубова, А.А. Волкова // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т. 36. – Вып. 7. – С. 812 – 816.

64 Саидов М.С. Кристаллизация и некоторые свойства карбида кремния кубической модификации / М.С. Саидов, Х.А. Шамуратов, М. Мирталипов, А. Умурзаков // Карбид кремния. Ташкент: Фан, 1977. – С. 14 – 21.

65 Семиохин И.А. Физическая химия: Учебник. – М.: МГУ, 2001. – 272 с.

66 Синельников Б.М. Оптические свойства аморфных гидрогенизированных пленок углерода, осажденных из плазмы ВЧ-разряда / Б М.Синельников, В.А. Тарала, Т.Н. Прохода // Вестник СевКавГТУ. – Ставрополь, 2006. – № 2 (6). С. 36 – 41. 67 Синельников Б.М. Влияние температуры синтеза на состав и строение пленок гидрогенизированного карбида кремния / Б.М. Синельников, В.А. Тарала, А.Б. Саутиев, И.С. Митченко, Л.А. Кашарина, Р.В. Пичугин, Н.В. Бублик // Вестник Северо-Кавказского технического университета. Ставрополь: –2007. – № 1 (10). – С. 13–16.

68 Седов В.С. Синтез нанокристаллических алмазных мембран методом химического осаждения в СВЧ плазме/ В.С. Седов, В.Г. Ральченко, М.С. Комленок, А.А. Хомич, И.И. Власов, В.И. Конов // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 24. С. 56-57.

69 Синельников Б.М. Автоматизация управления технологическими режимами синтеза объемных монокристаллов карбида кремния / Б.М. Синельников, Н.И. Каргин, Г.В. Слюсарев, В.А. Тарала, М.А. Оспищев, Ж.В. Сало //Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета. 2007. № 1. С. 34-37.

70 Синельников Б. М. Моделирование процессов образования аморфных и кристаллических плёнок углерода / Б.М. Синельников, В.А. Тарала // Материалы электронной техники. – Москва, 2010. № 1. С. 32 – 40.

71 Синельников Б.М. Разработка и применение нечеткой системы управления процессом синтеза объемных монокристаллов. / Синельников Б.М., Тарала В.А., Оспищев М.А., Сало Ж.В.//Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета. 2007. № 1. С. 38-41.

72 Синельников Б. М. Физическая химия кристаллов с дефектами. – М.:
 Высшая школа, 2005. – 136 с.

73 Синельников Б.М. Зависимость скорости роста пленок а-С:Н от температуры подложки, потенциала и давления / Синельников Б.М., Тарала В.А., Титаренко А.А., Белашов И.В.// Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета. 2010. № 1. С. 53-58.

74 Седов В.С. Осаждение микрокристаллических алмазных пленок в свч плазме на подложках с полимерным прекурсором / В.С.Седов, В.Г.Ральченко, А.И.Сизов, Т.М.Звукова, И.И.Власов, Б.М Булычев., В.И.Конов, С.С.Савин, Д.Н.Совык, А.А.Хомич // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2010. Т. 10. № 1-2. С. 79-82.

75 Синельников Б.М. Исследование процесса роста монокристаллов карбида кремния методом численного моделирования / Синельников Б.М., Тарала В.А., Лопатин. А.А.. // Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета. 2010. № 3 (24) с. 64 - 68.

76 Синельников Б.М. CVD-реактор и способ синтеза гетероэпитаксиальных пленок карбида кремния на кремнии. Патент на изобретение RF №2394117. 10.06.2010г. Синельников Б.М., Тарала В.А., Митченко И.С.

77 Сергейчев К.Ф.. Осаждение алмазных пленок в плазме СВЧ-факела при атмосферном давлении / К.Ф. Сергейчев, Н.А. Лукина, А.П.Большаков, В.Г.Ральченко, Н.Р.Арутюнян, С.Н Бокова., В.И.Конов // Прикладная физика. 2008. № 6. С. 39-43.

78 Синельников Б.М. Моделирование процесса синтеза гидрогенизированных пленок карбида кремния из паров хлорсодержащих кремнийорганических мономеров / Синельников Б. М., Тарала В. А., Пичугин Р. В., Митченко И. С., Кашарина Л. А. // Вестник СевКавГТУ. – 2007. –№1 (10). – С. 16 – 19.

79 Синельников Б.М. Модель электропроводности аморфных пленок карбида кремния с позиции фрактально-кластерной модели./ Синельников Б.М., Тарала В.А., Кашарина Л.А., Пичугин Р.В., Митченко И.С.//Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета. 2007. № 1. С. 16-19.

80 Синельников Б.М. Синтез и исследование свойств пленок алмазоподобного углерода в ВЧ плазме./ Синельников Б.М., Тарала В.А., Прохода Т.Н. // Вестник Южного научного центра РАН. 2009. Т. 5. № 2. С. 120-124.

81 Синельников Б.М. Синтез кристаллических пленок карбида кремния из паров кремний органических мономеров в реакторе с холодными стенками / Синельников Б.М., Тарала В.А., Митченко И.С., Сидоров К.И./ Вестник Южного научного центра РАН. 2008. Т. 4. № 4. С. 21-24.

82 Синельников Б.М. Исследование влияния условий осаждения на свойства пленок а-С:Н / Синельников Б.М., Тарала В.А., Прохода Т.Н.// Перспективные материалы, 2007, Т2.–М. С 544-546.

83 Синельников Б.М. Исследование влияние температуры синтеза на микроструктуру тонких пленок карбида кремния, синтезированных из паров триметилхлорсилана / Синельников Б. М., Тарала В. А., Митченко И. С. // .// Перспективные материалы, 2007, Т2.–М. С. 547 – 550.

84 Синельников Б.М. Методика анализа спектров комбинационного рассеяния света углеродсодержащих материалов/Синельников Б. М., Тарала В.А., Цокол А.А., Кашарина Л. А.// Х юбилейная международная научная конференция «Химия твердого тела: наноматерилы, нанотехнологии», г.Ставрополь 17 – 22 октября 2010 г. С.242-243

85 Седов В. Синтез нанокристаллических алмазных мембран методом химического осаждения в СВЧ плазме /В. Седов, В. Ральченко, М. Комленок, А. Хомич, И. Власов, В.Конов // Вестник Казанского технологического университета. –2012. -Т.15. -No24. -с. 56-58.

86 Синельников Б.М. Влияние кристаллографической ориентации подложки на структуру пленок карбида кремния / Б. М. Синельников, В. А. Тарала, И. С. Митченко // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии: Тез. докл. VIII международной науч. конф. Кисловодск, 14 – 17 сент. 2008 г. – Ставрополь : СевКавГТУ, 2008.– С. 59–60.

87 Синельников Б.М. Описание структуры кристаллических решеток карбида кремния с позиции высокомолекулярных соединений / Б.М. Синельников, В.А. Тарала, И.С. Митченко // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии : Тез. докл. VIII международной науч. конф. Кисловодск, 14 – 17 сент. 2008 г. – Ставрополь: СевКавГТУ, 2008. – С. 291 – 294.

88 Синельников Б.М. ИК-спектры поглощения пленок карбида кремния, полученных термическим разложением кремнийорганических соединений / Б.М. Синельников, В.А. Тарала, И.С. Митченко // Оборудование, технологии и аналитические системы для материаловедения, микро- и наноэлектроники :

Материалы V Российско-японского семинара. Под. ред. проф. Л.В. Кожитова. Саратов, 18 – 19 июня 2007 г. – М : МИСиС», 2007. – Т. 2. – С. 740 – 749.

89 Синельников Б. М. Кинетика осаждения слоев гидрогенизированного карбида кремния синтезированных из паров диметилдихлорсилана / Б.М. Синельников, В.А. Тарала, И.С. Митченко // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии: Тез. докл. VII международной науч. конф. Кисловодск, 17 – 22 сент. 2007 г. – Ставрополь: СевКавГТУ, 2007. – С. 304 – 306.

90 Синельников Б.М. Исследование влияния условий осаждения на электрические свойства пленок а-С:Н/ Синельников Б.М., Лутц Дж., Тарала В.А., Ширмер К.// Сборник материалов научного семинара стипендиатов программы "Михаил Ломоносов" 2006/2007 года, Москва. – С.228 – 230

91 Синельников Б.М. Исследование влияния способа активации процесса на структуру пленок a-SiC:H/ Б.М. Синельников, В.А. Тарала, И.С. Митченко, Л.А. Кашарина // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии : Тез. докл. VI международной науч. конф. Кисловодск, 18 – 23 сент. 2005 г. – Ставрополь: СевКавГТУ, 2006. – С. 8–9.

92 Спицын Б.В. Химическая кристаллизация алмаза // Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук ИФХ РАН. М.1973.

93 Спицын Б.В. Синтез алмаза методом химических реакций // Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. ИФХ РАН. М. 1966.

94 Синельников Б.М. Исследование влияния давления паров гексана на оптические и фотолюминесцентные свойства а-С:Н пленок/Синельников Б.М., Тарала В.А., Гусев А.С., Буков В.И., Дьяченко М.В.// Материалы V международной научной конференции "Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии". Кисловодск – Ставрополь: СевКавГТУ, 2006. – С. 308 – 310.

95 Синельников Б.М. Низкотемпературный рост 3С-SiC и a-SiXC1-X:Н на кремнии / Б.М. Синельников, В.А. Тарала, Н. И. Каргин, И.С. Митченко // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии: Тез. докл. V международной науч. конф. Кисловодск, 18 – 23 сент. 2005 г. – Ставрополь: СевКавГТУ, 2005. – С. 342 – 345.

96 Сладков А. М. Карбин – третья аллотропная форма углерода/ А.М. Сладков; [Отв. ред. Ю. Н. Бубнов]. – М.: Наука, 2003. – 151 с.: ил.

97 Случинская А.И. Основы материаловедения и технологии полупроводников: Учебное пособие. – М.: МИФИ, 2002. – 380 с.

98 Соловьев М. Е. Компьютерная химия. / М.Е. Соловьев, М.М. Соловьев. – М.: СОЛОН-Пресс, 2005. – 536 с.

99 Сресели О.М. Приготовление и исследование карбидизированного пористого кремния/ О.М. Сресели, Д.Н. Горячев, В.Ю.Осипов, Л.В. и др. // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т.36. – Вып. 5. – С.604 – 610.

100 Суздальцев С.Ю. Формирование алмазоподобной фазы в условиях преимущественного осаждения не алмазного углерода в плазме газового СВЧразряда с электронным циклотронным резонансом / С.Ю. Суздальцев, С.В. Сысуев, Р.К. Яфаров // Письма в ЖТФ. – 1998. – Т. 24. – № 4. – С.25– 31.

101 Тарала В.А. Математический расчет состава парогазовой смеси при синтезе пленок а-SiC:Н из паров кремнийорганических мономеров, протекающий в диффузионной области процесса / В.А. Тарала, Р.В. Пичугин, Б.М. Синельников И.С. Митченко, Л.А. Кашарина // Оборудование, технологии и аналитические системы для материаловедения, микро- и наноэлектроники: Материалы V Российско-японского семинара. Под ред. проф. Л. В. Кожитова. Саратов, 18 – 19 июня 2007 г. – М: МИСиС, 2007. – Т. 2. – С. 736 – 739.

102 Таиров Ю.М. Полупроводниковые соединения AIVBIV / Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков // Справочник по электротехническим материалам / Под ред, Ю.В. Корнцкого, В.В. Пасынкова, Б.М. Тареева. – Л.: Энергоатомиздат, 1988. – С. 446 – 472.

103 Таиров Ю.М., Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов / Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков. – М.: Высшая школа, 1990. – 423 с.

104 Тарала В.А., Белашов И.В., Титаренко А.А. Исследование влияния температуры подложки на скорость роста пленок а-С:Н / В.А. Тарала, И.В. Белашов, Титаренко А.А.// Материалы XXXVIII научно-технической конференции по итогам работы профессорско-преподавательского состава СевКавГТУ за 2008 год. Ставрополь, 2009. – С. 8 – 9.

105 Терехов В.А. Исследование особенностей электронного строения пленок а-SiC методом ультрамягкой рентгеновской спектроскопии / В.А. Терехов, А.М. Абызов, О.В. Остапенко, В.А. Лигачёв, В.М. Кашкаров // Кондесированные среды и межфазные границы. – 2000. – Т. 2. – № 2. – С. 168 – 171.

106 Терехов В.Л. Особенности электронного строения и состава пленок карбида кремнии по данным метода ультрамягкой рентгеновской спектроскопии / Терехов В.Л., Абызов М.А., Остапенко О.В., Лигачев В.Л., Кашкаров В.М.// Материалы электронной техники. – 2002. – № 3. – С. 72 – 74.

107 Техническое описание и инструкция по эксплуатации микроинтерферометра МИИ-4 // Ленингр. оптико-механическое объединение имени В. И. Ленина, – 1975.

108 Технология и аппаратура газовой эпитаксии кремния и германия / И.М. Скворцов, И.И. Лапидус и др. – М.: Энергия, 1978. – 136 с.

109 Технология материалов микро- и наноэлектроники./ Л.В. Кожитов, В.Г. Косушкин, В.В. Крапухин, Ю.Н. Пархоменко., К 75-летию Московского государственного института стали и сплавов (Технологического университета). – М.: МИСИС, 2007 – 544 с.: ил.

110 Технология тонких пленок. Справочник: Пер. с англ. / Под ред. М. И. Елинсона, Г. Г. Смолко. – М.: Сов. Радио, 1977. Т. 1. – 664 с.

111 Усанов Д.А. СВЧ-методы измерения электропроводности и толщины матриалов и структур в широком диапазоне изменения их значений/ Д.А.Усанов Д.А., С.А. Никитов, А.В. Скрипаль, А.Э. Постельга, А.В.Абрамов, А.С.Боголюбов // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. 2011. Т. 14. № 3. С. 90-98.

112 Хениш Г. Карбид кремния / Г. Хениш, Р. М. Рой; пер. с англ. – М.: Мир, 1972. – 387 с.

113 Чепурнов В.И. Физхимия дефектообразования при эндотаксии β-SIC-SI для датчиков физических величин/ В.И. Чепурнов, А.Н. Комов, А.А. Колесникова // Химия твердого тела и современные микро- инанотехнологии: Тезисы IV международной конференции. Кисловодск, 14 – 17 сент. 2004 г. – Ставрополь: СевКавГТУ, 2004. – 492 с.

114 Черняев В. Н. Технология производства интегральных микросхем и микропроцессоров: учебник для вузов/ В.Н. Черняев.– М.: Радио и связь, 1987. – 464с.

115 Черняев В.Н. Физико-химические процессы в технологии РЭА: учебник для
вузов / В.Н. Черняев. – М.: Высшая школа, 1987. – 376 с.

116 Чистяков Ю.Д. Физико-химические основы технологии микроэлектроники /
Ю. Д. Чистяков, Ю. П. Райнова. – М.: Металлургия, 1979. – 408 с.

117 Шерченков А.А. Механизмы токопереноса и свойства гетероструктур а-SiC:H/c-Si / А.А. Шерченков, Б.Г. Будагян, А.В. Мазуров // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39. – Вып. 8. – С. 964 – 969.

118 Adamopoulos G. Electron cyclotron resonance deposition, structure, and properties of oxygen incorporated hydrogenated diamondlike amorphous carbon films / G. Adamopoulos, C. Godet , T. Zorba , K.M. Paraskevopoulos, D. Ballutaud // J. Appl. Phys.  $-2003 - V.96 - N_{2} 10 - P. 5456 - 5461$ .

119 Akatsuka F. Rapid growth of diamond films by arc discharge plasma CVD / F.
Akatsuka, Y. Hirose // Science and Technology of New Diamond, Japan. – 1990.
-P. 125 – 128.

120 Alfonsoy D. Structure of diamond (100) stepped surfaces from ab initio calculations / D. Alfonsoy, D. Draboldz and S. Ulloaz // Journal Physics of Condens Matter.  $-1996. - N_{\odot} 8. - P. 641 - 647.$ 

121 Ambrosone G. Crystallization of hydrogenated amorphous silicon–carbon films by means of laser treatments / G. Ambrosone, U. Coscia, S. Lettieri, P. Maddalena, C. Minarini, V. Parisi, S. Schutzmann. // Applied Surface Science. –2005. – V. 247. – P. 471–476.

122 Ambrosone G. Hydrogenated amorphous silicon carbon alloys for solar cells / G. Ambrosone, U. Coscia, S. Lettieri, P. Maddalena, C. Privatob, S. Ferrero // Thin Solid Films. -2002. - V.403 - 404. - P.349 - 353.

123 Amorphous diamond coating of blades [Текст]: пат. 6289593 США: МПК7 С 23 С 14/32 (20060101), С 23 С 14/06 (20060101), В 26 В 21/00 (20060101), В 26 В 21/60 (20060101), С 23 С 14/22 (20060101) / Decker Thomas G. (США), Lundie Gregory P. (США), Pappas David L. (США), Welty Richard P. (США), Parent C. Robert (США); патент. поверенный Folsom Thomas C. Chrisman Bynum & Johnso (США).

124 Awadesh K. Effect of substrate roughness on growth of diamond by hot filament CVD / K. Awadesh, S.R. Binu, L.N. Satapathy // Bull. Mater. Sci.  $-2010. - V.33. - N_{2}3.$ -P. 251 - 255.

125 Allen M. In vitro and in vivo investigations into the biocompatibility of diamond-like carbon (DLC) coatings for orthopedic applications / M. Allen, B. Myer, N. Rushton // Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials. – 2001.–V.58, –P. 319.

126 Awadesh K. Effect of substrate roughness on growth of diamond by hot filament CVD / K. Awadesh, S.R. Binu, L.N. Satapathy // Bull. Mater. Sci., Vol. 33, No. 3, 2010, P. 251–255.

127 Akatsuka F. Rapid growth of diamond films by arc discharge plasma CVD / F.
Akatsuka , Y. Hirose // Science and Technology of New Diamond, Japan, 1990.
-P. 125-128

128 Badziag P. Energetics if the c(2x2) reconstruction of the β-SiC(100) surface / P. Badziag // Physical Review B – 1991. – V.44. –  $N_{2}$  20. – P. 11143 – 11148.

129 Badziag P. Formation of the  $\beta$ -SiC c(2x2) reconstructed surface / P. Badziag // Surface Science – 1992. – V.269. – P.1152 – 1156.

Barbosa D.C. Diamond Nanostructures Growth / D.C. Barbosa, P.R.P. Barreto,
V.W. Ribas // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology American Scientifi c
Publishers. - 2010. - P. 1–20.

131 Basa D.K. Annealing study of the optical properties of hydrogenated amorphous silicon-carbon alloy film / D.K. Basa // Thin Solid Films. – 1997. – V.298. – P. 211–214.

Bellina J. Surface modification strategies for (100)3C-SiC / J. Bellina, J. Ferrante
M. Zeller// J. Vac. Sci. Technol. – 1986. – V. 4. – № 3. – P.1992–1995.

133 Bermudez V. Preparation and charachterization of carbon-terminated β-SiC(001) surfaces / V. Bermudez, R. Kaplan // Physical Review – 1991. – V. 44. – №20. – P. 11149 – 11158.

134 Brodsky M.H. Infrared and Raman spectra of the silicon-hydrogen bonds in amorphous silicon prepared by glow discharge and sputtering / M.H. Brodsky, M.Cardona, J.J. Cuomo // Phys. Rev. B. – 1977. – V.16. –  $N_{28}$ . – P. 3556 – 3871.

Blank V.D. Lonsdaleite formation in process of reverse phase transition diamond-graphite/ V.D. Blank, B.A. Kulnitskiy, A.A.Nuzhdin// Diamond and Related Materials.
2011. V. 20. № 10. P. 1315-1318"

Blank V.D. Growth and characterization of BNC nanostructures / V.D Blank.,
E.V.Polyakov, D.V.Batov, B.A.Kulnitskiy, Yu.N.Parkhomenko, E.A.Skryleva,
A.Seepujak, U.Bangert, A.Gutiérrez-Sosa, A.J Harvey.// Carbon. 2009. V. 47. № 14.
– P. 3167-3174.

137 Butler J.E. A mechanism for crystal twinning in the growth of diamond by chemical vapour deposition / J.E. Butler and I.Oleynik // Phil. Trans. R. Soc. A -2008. - V. 366. - P. 295 - 311.

138 Barbosa D.C. Growth and characterization of diamond micro and nano crystals obtained using different methane concentration in argon-rich gas mixture / D.C. Barbosa, P.R.P. Barreto, V.J. Trava-Airoldi // Diamond & Related Materials 2010.  $N_{2}$  19, -P. 768 – 771.

139 Brehm M. Matrix isolation and theoretical study of the reaction of HSiCl3 and CH3OH: infrared spectroscopic characterization of Cl2HSiOCH3 / M. Brehm, B. S.Ault // Journal of Molecular Structure. -2003. - V. 649. - P. 95 - 103.

140 Bozhko A. Space-charge-limited current in hydrogenated amorphous carbon films containing silicon and oxygen / A. Bozhko // Diamond and Related Materials. – 2002. – V.11. – P.1753 – 1759.

141 Bachmann P.K. Towards a general concept of diamond chemical vapour deposition / P.K. Bachmann, D. Leers, H. Lydtin // Diamond and Related Materials. – 1991. - P.1 - 12.

142 Barbosa D.C.. Growth and characterization of diamond micro and nano crystals obtained using different methane concentration in argon-rich gas mixture / D.C. Barbosa, P.R.P. Barreto, V.J. Trava-Airoldi // Diamond & Related Materials 2010 Barbosa D.C..Diamond Nanostructures Growth / D.C. Barbosa, P.R.P. Barreto, V.
W. Ribas // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology American Scientifi c
Publishers (1–20) 2010

144 Chinone Y. Applications of High Purity SiC Prepared by Chemical Vapor Deposition / Y. Chinone, S. Ezaki, F. Fujita, K. Matsumoto // Proc. 2nd Int. Conf. on Amorphous and Crystalline Silicon Carbide Santa Clara, 1988. – P. 198 – 206.

145 Casiraghi C. Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy / C. Casiraghi, F. Piazza, A. C. Ferrari, D. Grambole, J. Robertson // Diamond & Related Materials. – 2005. – V.14. – P. 1098 – 1102.

146 Catellani A. Carbon lines on the cubic SiC(001) surface / A. Catellani, G. Galli, P.L. Rigolli // Phys. Rev.  $-2000 - V.62 - N_{\odot}.8 - P.4794 - 4797$ .

147 Carlisle A. UNCD properties and application in biomedical devices / John Carlisle, Orlando Auciello // The electrochemical society Intrfece, spring. – 2003.

148 Chelnokov V.E. High temperature electronics using SiC: actual situation and unsolved problems / V. E. Chelnokov, A. L. Syrkin // Materials science and Engineering  $B_{-} = 1997 - V_{-} 46 - P_{-} 248 - 253$ .

149 Chen C.W., Robertson. J. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1998. – P. 498.

150 Chen Y. Grows and Characterization of N-doped SiC Films from Trimethylsilane
/ J. Chen, A. Steckl, M. Loboda // Materials science forum. – 2000. – V. 338 – 342.
– P. 273 – 276.

151 Chen Y. Improvement of 3C–SiC Surface Morphology on Si(100) by Adding HCl using Atmospheric CVD. / Y. Chen, Y. Masuda, C. Jacob, T. Shirafuji and S. Nishino. // Proceeding of the International Conference on Silicon Carbide and Related Materials – 1999. Research Triangle Park, North Carolina, USA: 1999. – V.1. – P. 257 – 261.

152 Chen Y. Science and technology of UNCD films for multifunctional MEMS/NEMS devices / Z. Chen, H. Espinosa // NSF nanoscale science and engineering grantes conference. -2004. Dec. 13 -15. Grant No 0304472.

153 Chow L. Thin Solid Films / L. Chow , D. Zhou, A. Hussain, S. Kleckley, K. Zollinger, A. Schulte, H. Wang // Thin Solid Films.– 2000.– V.368. –P.193 – 197.

154 Chow T. P. SiC and GaN High-Voltage Power Switching Devices / T.P. Chow // Proceeding of the International Conference on Silicon Carbide and Related Materials, USA, 1999. – V.1. – P. 1155 – 1160.

155 Chu P.K. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films / Paul
K. Chu,Liuhe Li//Material chemistry and Physics.–2006.– V.96.–P.253 – 277.

156 Coated article with DLC inclusive layer(s) having increased hydrogen content at surface area: пат. 6592993 США: МПК7 В 05 D 5/08; В 08 В 17/06; В 32 В 17/10; В 60 S 1/54; В 60 S 1/58; С 03 С 3/076; С 03 С 17/22; С 03 С 17/34; С 03 С 17/36; С 03 С 23/00; В 05 D 5/08; В 08 В 17/00; В 32 В 17/06; В 60 S 1/02; В 60 S 1/56; С 03 С 3/076; С 03 С 17/22; С 03 С 17/34; С 03 С 17/36; С 03 С 23/00; В 32 В 9/00 / Veerasamy, Vijayen S. (США); заявитель Guardian Industries Corp. (США)

157 Compagnini G. Vibrational analysis of compositional disorder in amorphous silicon carbon alloys / G. Compagnini, G. Foti, A. Makhtari. // Europhys. Lett. – 1998. –  $N_{2}$  41(2). – P. 225 – 230.

158 Conde J.P. Optoelectronic and structural properties of amorphous silicon-carbon alloys deposited by low-power electron-cyclotron resonance plasma-enhanced chemic alvapor deposition / J.P. Conde, V. Chu, M.F. da Silva, A. Kling, Z. Dai, J.C. Soares, A. Fedorov, M.N. Berberan-Santos, F. Giorgis, C.F. Pirri // J. Appl. Phys. – 1999. – V. 85. – P. 3327 – 3338.

159 Casserly T. Corrosion and Wear Properties of Diamond-like Carbon Films Deposited Using a Novel PACVD Interior Coating Method / T. Casserly, B. Boardman, K. Boinapally // Sub-One Technology, 4464 Pleasanton, CA 94588

160 Craig B.I. The structure of the C(2x2) phase of the carbon terminated  $\beta$ -SiC (100) surface / B.I. Craig , P.V. Smith // Surface Science Letters. – 1991. – V.256. – P.609 – 612.

161 Craig B.I. The structures of small hydrocarbons adsorbed on Si(001) and Si terminated  $\beta$ -SiC (001) / B.I. Craig , P.V. Smith // Surface Science. – 1993. – V. 285. – P. 295.

162 Correa J. Electrical conduction in undoped UNCD thin films and its dependence on chemical composition and crystalline structure / J. Correa, Y. Wu // Journal of applied physics  $102. -2007. - N_{2} 113706.$  163 Demichelis F.Comparison between methane and acetylene as carbon sources for C-rich a-SIC:H films / F. Demichelis, G. Crovini, F. Giorgis, C.F. Pirri, E. Tresso // Diamond and Related Materials. -1995.  $-N_{2}4$ . -P. 473 -477.

164 Dayan M. The β-SiC(001) surface studied by low energy electron diffraction, auger electron spectroscopy, and electron energy loss spectra // J. Vac. Sci. Technol. – 1986. – V. 4. – No 1. – P. 38-45.

165 Durand-Drouhin O. Deposition mechanism of sputtered amorphous carbon nitride thin film / O. Durand-Drouhin, M. Benlahsen, M. Clin and R. Bouzerar // Applied Surface Science. -2002. - V. 91. - P. 867.

166 Diamond-like carbon film for sliding parts and method for production thereof [Текст]: пат. 2083095 EC : МПК7 С 23 С 14/06, С 23 С 16/26, С 23 С 28/04 / ІТО НІКОТАКА (Япония), YAMAMOTO KENJI (Япония); заявитель KOBE STEEL LTD (Япония).

167 DLC film coated plastic container [Текст]: пат. 2052987 EC : МПК7 В 65 D 23/02, В 65 D 23/08, С 23 С 16/04, С 23 С 16/26, С 23 С 16/505 / YAMASAKI TERUYUKI (Япония), SHIRAKURA AKIRA (Япония), ANDO HIDEYASU (Япония); заявитель KIRIN BREWERY (Япония).

168 Dyson A.J. Empirical potential study of the chemisorption of C2H2 and CH3 on the  $\beta$ -SiC(001) surface / A.J. Dyson , P.V. Smith // Surface Science. – 1998. – V.396. – P.24 – 39.

169 Dasa D. Thermal oxidation of polymer-like amorphous Si C H O x y w z nanoparticles / D. Dasa, J. Farjasa, P. Rouraa, G. Vierab, E. Bertranb // Diamond and Related Materials.  $-2001. - N \ge 10. - P. 1295 - 1299.$ 

170 Electron emission source and field emission display device [Текст]: пат. 1930931 EC : МПК7 H 01 J 1/304; H 01 J 29/04; H 01 J 31/12; H 01 J 1/30; H 01 J 29/04; H 01 J 31/12 / LO JASON (Китай), JENG JIAN-MIN (Китай); заявитель TATUNG CO (Тайвань)

171 Espinosa H.D. Mechanical properties of UNCD thin films relevant to MEMS\NEMS devices / H.D. Espinosa, B.C. Prorok // Society for experimental mechanics.  $-V. 43. - N_{2} 3. -2003.$ 

Evtukh A. Formation of conducting nanochannels in diamond-like carbon films /
A. Evtukh // Semicond. Sci. Technol. – 2006. – V.21. – P. 1326 – 1330.

173 Furthmüller J. Dimer reconstruction and electronic surface states on clean and hydrogenated diamond (100) surfaces / J. Furthmüller, J. Hafner, G. Kresse // Phys. Rev.  $-1996. - V.53. - N_{2}11. - P.7334 - 7351.$ 

174 Feng X. Epitaxial growth of cubic silicon carbide on silicon by sublimation method / X.Feng, Z. Chen, J. Ma, X.Zan, H. Pu, G. Lu // Optical Materials. – 2003. – V.23. – P.39–42.

175 Ferre R. N-type emitter surface passivation in c-Si solar cells by means of antireflective amorphous silicon carbide layers / R. Ferre, I. Martín, P. Ortega, M. Vetter // Journal of applied physics. -2006. - V.100. - P.073 - 703.

176 Frgala Z. Hard carbon films: deposition and diagnostics / Z. Frgala, V.Kudrle // Acta physica slovaca.  $-2000. - V.53. - N_{2}5. - P. 385 - 389.$ 

177 Frgala Z. Hard carbon deposition and diagnostics / Z. Frgala, V. Kudrle, J. Janca,
M. Mesko, M. Elias, J. Bursk // Acta physica slovaca. – 2003. – V.53. – №5.
–P.385–390.

178 Feng Z.C. Microscopic Probing of Raman Scattering and Photoluminescense on C-Al ion co-implanted 6H-SiC / Z.C. Feng, S.J. Chua, Z.X. Shen, K. Tone, J.H. Zhao // Proceeding of the International Conference on Silicon Carbide and Related Materials, North Carolina, USA: 1999. – V.1. – P. 660 – 662.

179 Faschinger W. Molecular beam epitaxy of pseudomorphic silicon/carbon superlattices on silicon substrates / W. Faschinger, S. Zerlauth, J. Stangl, G. Bauer // Appl. Phys. Lett. – 1995. – V. 67. – P.2630.

180 Fukazawa T. Preparation of microcrystalline silicon carbide thin films for the emitter of Si HBTs / T. Fukazawa, K. Sasaki, S. Furukawa // Proc. 2nd Int. Conf. on in Amorphous and Crystalline Silicon Carbide Santa Clara, 1988. – P.49 – 53.

181 Fei Z. Synthesis and Characterization of the First Amino- and Iminosilsesquioxanes / Z. Fei, K. Ibrom and F.T. Edelmann // Z. anorg. allg. Chem. – 2002. - V. 628. - P. 2109.

182 Fan Zhang Synthesis of Nano-crystalline Diamond Films / Zhang Fan, Zhang Yufeng, GAO Qiao-Jun // Chin. Phys. Lett. – 2000. – V.17. –№ 5. –P. 376.

183 Fissel A. Thermodynamic considerations of the epitaxial growth of SiC olytypes // Journal of Crystal Growth. -2000. - V. 212. - P.38-450.

184 Fan Zhang Synthesis of Nano-crystalline Diamond Films / Zhang Fan, Zhang Yu-feng, GAO Qiao-Jun // Chin. Phys. Lett. Vol. 17, № 5 (2000) 376

185 Gruen D.M. Diamond Films: Recent Developments / D.M. Gruen, I. Buckley-Golder // Mater. Res. Soc. Bulletin. – 1998. – V.23. –  $N_{2}9.$  – P.16.

186 Gurbuz Y. Diamond semiconductor technology for R F device applications /
Yasar Gurbuz, Onur Esame, Ibrahim Tekin // Y. Gurbuz et al. / Solid-State Electronics
49. – 2005. – P.1055 – 1070.

187 Gilberto Vitor Zaia. Epitaxial growth of Si and 3C-SiC by Chemical Vapor Deposition. / Doktors der Naturwissenschaft genehmigten Dissertation. Die Dissertation wurde am 01.10.2002 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 04.12.2002 angenommen.

188 Grill A. Electrical and optical properties of diamond-like carbon / A. Grill // Thin Solid Films. – 2001. – P.189 – 193.

189 Grill A. Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology / Grill A, Meyerson Wiley B // NewYork, 1994. – P. 91.

190 Gruen M. High efficiency diamond solar cells / M. Gruen, Downers Grove // US 7368658. May, 2008.

191 Guo T. Self-Assembly of Tubular Fullerenes / T. Guo, P. Nikolaev, D. Rinzler // J.
 Phys. Chem. – 1995. – P.358.

192 Gupta A. Selective epitaxy and lateral overgrowth of 3C-SiC on Si – A review / A.
Gupta, C. Jacob // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. – 2005.
– V. 51. – P. 43 – 69.

193 Go'mez F.J. SiCN alloys deposited by electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition / F.J. Go'mez, P. Prieto, E. Elizalde, J. Piqueras // Appl. Phys. Lett. – 1996. – V. 69. – P. 773.

194 Grill A. The effect of deposition conditions on the optical diamond–like carbon films / A.Grill, V.Patel, B.S.Meyerson // Diamond and Diamond-like Films and Coating. NATO-ASI Series B: Physics, Plenum – N.Y. – 1991. – P. 417.

195 Grujicic M. Atomistic simulation of chemical vapor deposition of (111) oriented diamond fils using a kinetic Monte Carlo method/ M Grujicic and S. Lai // J. of Mater. Science. 1999. V 34. p.7-20.

196 Grujicic M. Multi-length scale modeling of CVD of diamond (Part I) / M Grujicic and S. Lai // J. of Mater. Science. 2000. V 35. p.5359-5369.

197 Grujicic M. Multi-length scale modeling of CVD of diamond (Part II)/ M Grujicic and S. Lai // J. of Mater. Science. 2000. V 35. p.5371-5381.

198 Hiroyuki Matsunami An Overview of SiC Growth / Hiroyuki Matsunami // Proceeding of the International Conference on Silicon Carbide and Related Materials – 1999. Research Triangle Park, North Carolina, USA: 1999. – V.1. – P. 126 – 130.

199 Hara S. Elemental composition of β-SiC(001) surface phases studied by medium energy ion scattering / Hara S., Slijkerman W.F, Van-der-Veen J.F. // Surface Science Letters. – 1990. – V.231. – P.196 – 200.

Harima, H. Raman Imaging Characterization of Electric Properties of SIC Near a Micropipe / H. Harima, T. Hosoda, S. Nakashima // Proceeding of the International Conference on Silicon Carbide and Related Materials. North Carolina, USA, 1999. –V.1. – P. 603 – 606.

201 Heaney P. Effect of nanocrystalline diamond coatings on micro-end milling performance / P. Heaney, C. Torres // ICOMM.  $-2006. - N_{2}7.$ 

202 Heinrich J. Analytics of CVD Processes in the Deposition of SiC by Methyltrichlorosilane / J. Heinrich, S. Hemeltjen, G. Marx // Mikrochim. Acta, 2000. – V. 133. – P. 209 – 214.

203 Heng Z. Low-temperature growth of ultra-thin nano-crystalline diamond films by HFCVD in a CH4/H2 mixture / Z. Heng, H. Tian-Liang // J. Infrared Millim. Waves. April, 2006.

204 Herrebout D. One-dimension fluid model for an rf methane plasma of interest in deposition of diamond-like carbon layrs / D. Herrebout, A. Bogaerts, M.Yan, R. Gijbels,

W. Goedheer, E.Dekempeneer, D. Herrebout // J. Appl. Phys. – 2001. – V.90. – №2. – P. 570 – 579.

205 High efficiency diamond solar cells [Текст]: пат. 7368658 США : МПК7 H 01 L 31/0256 / Gruen; Dieter M. (США); заявитель The United States of America as represented by the United States Department of Energy (США).

Hilton K.P. Surface induced instabilities in 4H-SiC microwave MESFETs / K.P.
Hilton, M.J. Uren, D.G. Hayes, P. J. Wilding, // Proceeding of the International Conference on Silicon Carbide and Related Materials. North Carolina, USA, 1999. – V.1. – P. 1251 – 1254.

207 Hydrophobic coating including DLC and/or FAS on substrate [Текст]: пат. 6280834 США : МПК7 В 32 В 9/00 / Veerasamy; Vijayen S. (США); заявитель Guardian Industries Corporation (США).

208 Halicioglu T. Multilayer relaxation features on (100) and (111) surfaces of  $\beta$ -SiC / T. Halicioglu // Thin Solid Films. – 1996. – V. 286. – P. 184 – 187.

Harrison S. J. Growth on the reconstructed diamond (100) surface / S. J. Harrison,
D.G. Goodwin // Technical report № 5, Contract № 00014-90-J-1386, Pasadena,
California, 1992 26 p.

210 Ikoma Y. Growth of 3C-SiC/Si Multilayer Heterostructures by Supersonic Free Jets / Y. Ikoma, T. Endo, T. Tada, F. Watanabe, T. Motooka // Proceeding of the International Conference on Silicon Carbide and Related Materials. North Carolina, USA: 1999. – V.1. – P. 265–268.

211 Iijima S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon / S. Iijima // Nature. – 2001. –
V. 354. – P. 56.

212 Ikeda T. Effect of sp2 cabon phase on n-type conduction in nanodiamond films / Tomohiro Ikeda, Kungen Teii // J. of appl. Phys. -2008 - V. 104 - P. 3352.

213 Ishida Y. Schottky Barrier Characteristics of 3C-SiC Epilayers Grown by Low Pressure Chemical Vapor Deposition / Y. Ishida, T. Takahashi, H. Okumura, T. Sekigawa and S. Yoshida // Proceeding of the International Conference on Silicon Carbide and Related Materials. North Carolina, USA, 1999. – V.1. – P. 1235–1238.

214 Ishii A. Diamond-Like Carbon Film Deposition by Super-Wide Electron-Cyclotron Resonance Plasma Source Excited by Traveling Microwave / A. Ishii, Y. Sakaguchi, S. Minomo // Japanese Journal of Applied Physics. – 1993. – P. 802 – 805.

Izena A. Low-temperature reaction of CH4 on Si (100) / A. Izena, M. Sakuraba,
T. Matsuura, J. Murota // Journal of Crystal Growth. – 1998. – V. 188. – P. 131 – 136.

216 Jinschek J. Void Shapes in the Si (111) Substrate at the Heteroepitaxial Thin Film Si Interface ./ J. Jinschek, U. Kaiser, W. Rihter.// Proceeding of the International Conference on Silicon Carbide and Related Materials. North Carolina, USA, 1999. – V. 1.-P.521-524.

217 Jou S. Silicon carbide films from polycarbosilane and their usage as buffer layers for diamond deposition / S. Jou, C.-T. Sun, X. Chen // Diamond & Related Materials. - 2005. - V. 14. - P. 1688 - 1694.

Jeong J.K. Low Temperature 4H-SiC Epitaxial Growth on 4H-SiC (11-20) and (1-100) Faces by Organometallic Chemical Vapor Deposition/ Jae Kyeong Jeong, Cheol Seong Hwang, and Hyeong Joon Kim // Journal of The Electrochemical Society. -2002. -V. 149. -№ 9. -P. 526 - 531.

219 Jellison G.E. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region/ G.E. Jellison and F.A. Modine// Appl. Phys. Lett. – 1996. V. 69 (371). – P. 371-373.

220 Kackell P. Characterization of carbon-carbon bonds on the SiC(001)c(2x2) surface/Kackell P., Furthmuller J., Bechstedt F., Kresse G., Hafner J.// Phys. Rev.  $-1996, -V.54, -N_{2}15, -P.10304 - 10307$ 

221 Konov V.I. Nanjcrystalline diamond films –new material for ir-optics V.I.Konov, E.D.Obraztsova, S.M. Pimenov, V.G.Ralchenko, A.A.Smolin, A.V.Khomich, V.I. Polyakov, A.I.Rukovishnikov, P.I.Perov, E.N.Loubnin // Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. 1994. T. 2428. P. 612.

222 Kaplan R, Parrill T.M.. Reduction of SiC surface oxides by a Ga molecular beam: LEED and electron spectroscopy studies // Surface Science -1986, -V.165, -P.45-52.

Kleber. Influence of ion energy and flux composition on the properties of plasma–
deposited amorphous carbon and amorphous hydrogenated carbon films/ Kleber,
M.Weiler, A. Krueger // Diamond And Related Materials. – 1993. – P. 246 – 250.

Koidl P. Shah in Diamond and Diamond Like Films and Coatings / P. Koidl, Wild
Locher R. // R.E, eds. R.E. Clausing et al. – 1991. – P. 243.

225 Koo M. Non-Arrhenius temperature dependence of direct-current conductivity in amorphous carbon (a-C:H) above room temperature / M. Koo // Diamond and Related Materials. – 1999. – V. 8 – P. 1919 – 1926.

226 Kopidakis G., Remediakis I.N., Fyta M.G., Kelires P.C.. Atomic and electronic structure of crystalline–amorphous carbon interfaces // Diamond & Related Materials, – 2007. – V.16. P. 1875–1881.

Kurzinger W. Siliziumkartnd (SiC) ein Halbleitermatenal nur fur blauleuehtende
 Dioden. / W. Kurzinger // Nachr. Etektron. 1979. – T.33. – № 11. – P. 362 – 364.

228 Kamimura K. Polycrystalline SiC Films Prepared by a Plasma Assisted Method at Temperatures Lower than  $1000^{\circ}$ C / K. Kamimura, K. Koike, H. Ono et al. // Proc. 4th Int. Conf. on Amorphous and Crystalline Silicon Carbide and Other IV–IV Materials. Santa Clara, 1991. Part III. – P. 259 – 265.

229 Komiyama J. Schottky diode characteristics of 3C-SiC grown on a Si substrate by vapor phase epitaxy / J. Komiyama, Y. Abe, S. Suzuki, T. Kita, H. Nakanishi. // Journal of Crystal Growth. – 2005. – V. 275. – P. 1001–1006.

V.I. Konov V.I. D.c. arc plasma deposition of smooth nanocrystalline diamond films/ V.I. Konov, A.A. Smolin, V.G. Ralchenko, S.M. Pimenov, E.D. Obraztsova, E.N. Loubnin, S.M. Metev and G. Sepold.// Diamond Relat. Mater. 1995 - V. 4, – P. 10731078.

231 Lebedev A.A. 3C-SiC p–n Structures Grown by Sublimation on 6H-SiC Substrates/ A.A. Lebedev, A.M. Strelíchuk, D.V. Davydov, N.S. Savkina, A.S. Tregubova, A.N. Kuznetsov, V.A. Soloviev, N.K. Poletaev. // Semiconductors. – 2003. – V 37. –  $N_{2}$  4. – P. 482 – 484.

232 Lau S.P. Dependences of amorphous structure on bias voltage and annealing in silicon–carbon alloys / S.P. Lau, X.L. Xu, J.R. Shi, X.Z. Ding, Z. Sun, B.K. Tay. // Materials Science and Engineering  $B_{-2001} - V.85 - P.20 - 24$ .

233 Lin X.E. Diamond Coating in Accelerator Structure / Xintian E. Lin // Stanford Linear Accelerator Center, Stanford University, Stanford, CA 94309

234 Lazar G. Conduction mechanism for sputtered a-C:H based structures // Journal of Non-Crystalline Solids. 2006. № 352. P. 2096–2099.

235 Lazar G. Infrared Absoption properties of amorphous carbon films / G. Lazar // J. of Optoelectr. and Advanc. Mater. – 2005. – V. 7. – № 2. – P. 647 – 652.

236 Lee Y-C. Prenucleation techniques for enhancing nucleation density and adhesion of low temperature deposited ultra-nanocrystalline diamond / Yen-Chih Lee, Su-Jien Lin // Diamond & related materials. – P. 2046 – 2050. – 2006

237 Lejeune M. Stress and structural relaxation in amorphous hydrogenated carbon films / M. Lejeune, // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V.84 – No.3 – P. 344 – 347.

238 Li X., Collazo R., Sitar Z.. Highly oriented diamond films grown at high growth rate // Mater.Res.Soc. – 2007. –V.956. P. 171 – 176

239 Linga, K. Diamond based blue/UV emission source / Krishna Linga, Ranjit Panaher // US 2005/0224782 A1, Oct. 13, – 2005.

240 Liu D., G. Benstetter, W. Frammelsberger, The effect of the surface layer of tetrahedral amorphous carbon films on their tribological and electron emission properties investigated by atomic force microscopy / Liu, D., G. Benstetter, W. Frammelsberger // Appl. Phys.Lett. – 2003. – P. 82

241 Lu X. Field electron emission from diamond and related films synthesized by plasma enhanced chemical vapor deposition / Xianfeng Lu // Graduate studies and research; The work is a part of the requirements for the degree of: doctor of philosophy; University of Saskatchewan. -2006.

242 Lutz H. Synthesis of silicon carbonitride thin films by means of r.f.-sputtering and ion implantation / H. Lutz, M. Bruns, F. Link, H. Baumann, // Surface Coating Technol. –1999. – V.419. – P.116 – 119.

Mynbaeva M. Chemical vapor deposition of 4H-SiC epitaxial layers on porous
SiC substrates / M. Mynbaeva, S.E. Saddow, G. Melnychuk, I. Nikitina, M. Scheglov,
A. Sitnikova, N. Kuznetsov, M. Mynbaev, V. Dmitriev // Appl. Pphys. Lett. – 2001. –V.
78.– №1. – P. 117 – 119.

244 Mestres N. Confocal Raman Microprobe of Lattice Damage in N+ implanted 6H-SiC / N. Mestres, F. Aisina, F.J. Campos, J. Pascual, E. Morvan, P. Godignon, J. Millan // Proceeding of the International Conference on Silicon Carbide and Related Materials. North Carolina, USA, 1999. – V.1. – P.663 – 666.

245 Michel M.D. Fracture toughness, hardness and elastic modulus of hydrogenated amorphous carbon films deposited by chemical vapor deposition / M.D. Michel, L.V. Muhlen, C.A. Achete // Thin Solid Films 496 (2006) 481 – 488.

246 Mattre N., Girardeau Th., Camelio S., Barranco A., Vouagner D., Breelle E. Effects of negative low self-bias on hydrogenated amorphous carbon films deposited by PECVD technique // Diamond and Related Materials. 2003. № 12. P. 988–992.

247 Maitre N. Physical and chemical properties of amorphous hydrogenated carbon films deposited by PECVD in a low self-bias range / N. Maitre // Journal of Non-Crystalline Solids – 2005. - V.351 - P.877 - 884.

248 Marques F.C., Lacerda R.G., Odo G.Y., Lepienski C.M. On the hardness of a-C:H prepared by methane plasma decomposition // Thin Solid Films. 1998.  $N_{2}$  332. – P. 113 – 117.

Maruyama T. The network structure of amorphous silicon–carbon alloy / T.
Maruyama, S. Mitani // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2003. – V. 319.
– P. 219 – 224.

250 Masri P. Silicon carbide and silicon carbide-based structures. The physics of epitaxy / P. Masri // Surface Science Reports. -2002. -V. 48. -P. 1 -51.

251 May P.W. Microcrystalline, nanocrystalline, and ultrananocrystalline diamond CVD: experiment and modeling of the factors controlling growth rate, nucleation, and crystal size / P.W. May, M.N.R. Ashfold // Journal of applied physics, 2007 № 101, –P. 053115.

252 May P.W. Raman and conductivity studies of boron doped microcrystalline diamond, facetted nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films / P.W. May, W.J. Ludlow // Chemical Physics letters  $N_{2}$  446, -2007, -P. 103 - 108..

253 Metev S.M., Laser-assisted ECR-plasma-CVD of a-C:H film S.M. Metev,
M.Ozegowski, K.Meteva, G.Sepold, T.V.Kononenko, V.I.Konov, E.D.Obraztsova,
S.M.Pimenov, V.G. Ralchenko, A.A.Smolin // Diamond and Related Materials. 1996. T.
5. № 3-5. C. 420-424.

254 Method of forming hydrogen-free diamond like carbon (DLC) films [Текст]: пат. 5939149 США: МПК7 В 05 D 3/06, C 23 C 16/26, H 05 H 1/00 / Jang Jin (Корея), Park Kyu Chang (Корея); заявитель Orion Electric Co., Ltd. (Корея).

Meyyappan M. Carbon nanotubes science and applications / M. Meyyappan, E.
 Barrera // CRC Press LLC, – 2005. 298p.

256 Miyajima T., Study of Optimum Condition for Microcrystalline SiC Film Formation by ECR Plasma CVD Method / T. Miyajima, K. Sasaki, S. Furukawa // Springer Proc. Phys. – 1992. – V. 71. – P. 281 – 286.

257 Moustafa S.H. DC electrical properties of amorphous carbon with different bonding hybridization / S.H. Moustafa // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1998. – V.227 – P. 1087 – 1091.

258 Munekata H. White photoluminescence of amorphous silicon-carbon alloy prepared by glow-discharge decomposition of tetramethylsilane / H. Munekata, S. Murasato and H. Kukimoto // Appl. Phys. Lett. -1980. - V.37. - P.536.

259 May P.W. Reevaluation of the mechanism for ultrananocrystalline diamond deposition from Ar/CH4/H2 mixture/P.W. May, Yu.A Mankelevich et al. // J. Appl. Physics. 2006, V 99. – P 104907-1 – 104907-11

260 May P.W. Experiment and modeling of the deposition of ultrananocrystalline diamond films using hot filament chemical deposition and Ar/CH4/H2 gas mixtures: A generalized mechanism for ultrananocrystalline diamond growth /P.W. May, Yu.A Mankelevich et al.// J. Appl. Physics. 2006, V 100. P 024301-1 – 024301-9

261 May P.W. Microcrystalline, nanocrystalline and ultrananocrystalline diamond chemical vapor deposition: Experiment and modeling of the factors controlling growth rate, nucleation and crystal size/P.W. May, Yu.A Mankelevich et al.// J. Appl. Physics. 2007. V 101. P 053115-1 – 053115-9

262 Mankelevich Yu.A From ultrananocrystalline diamond to single crystal growth in hot filament and microwave plasma-enhanced CVD reactors: a unified model for growth rates and grain sizes/P.W. May, Yu.A Mankelevich// J. Phys Chem C. 2008 V. 112. P. 12432 – 12441.

263 Neudeck P.G Electrical Impact of SiC Structural Crystal Defects on High Electric Field Devices / Philip G. Neudeck // Proceeding of the International Conference on Silicon Carbide and Related Materials. North Carolina, USA, 1999. –V. 1. – P. 1161 – 1166.

264 Nishino S. Epitaxial growth and electric characteristics of cubic SiC on silicon / S. Nishino, H. Suhara, H. Ono, H. Matsunami, J. Appl.Phys. – 1987. – V.61. – P. 4889.

265 Nikitov S.A., Approximate model for universal brod-dand- antireflection nanostructure / Nikitov S.A., Shalin A.S., /Progress In Electromagnetics Research B. 2013.  $N_{2}$  47. P. 127 – 144.

266 Narita Y. Initial stage of 3C–SiC growth on Si  $(0\ 0\ 1) - 2 \times 1$  surface using monomethylsilane / Y. Narita, T. Inubushi, M. Harashima, K. Yasui, T. Akahane // Applied Surface Science. -2003. - V.216. - P.575 - 579.

267 Narita Y. Interpretation of initial stage of 3C-SiC growth on Si (100) using dimethylsilane / Y. Narita, M. Harashima, K. Yasui, T. Akahane, M. Takata. // Applied Surface Science. – 2006. – V. 252. – P. 3460 – 3465.

268 Nagasawa H., Yagi K., Kawahara T.. Optical and electrical characterization of free standing 3C-SiC films grown on undulant 6-inch Si substrates// Proceedings of the 13th International Conference of Crystal Growth. – 2001. P.103 – 107

269 Nevin N. Enhanced nucleation, smoothness and conformality of UNCD ultrathin films via tungsten interlayers / N.Nevin, W. Elam // Chem. Phys. Lett.  $N_{2}$  430. – 2006. – P. 345 – 350.

270 Nishino S. Production of large-area single-crystal wafers of cubic SiC for semiconductor devices / S. Nishino, J.A. Powell, H.A. Will // Appl. Phys. Lett. – 1983. – V. 42. – P. 460.

271 Ohshita Y. Low-temperature and selective growth of -SiC using the SiH2Cl2/C3H8/H2/HCl gas system / Y. Ohshita, A. Ishitani // Journal of Applied Physics. – 1989. – V. 66.  $N_{2}$  9 – P. 4535-4537.

272 Oliveira, M. L. On the carbon incorporation into a-SiC:H films with low carbon content / M. L. de Oliveira, S.S. Camargo, F.L. Freire // J. Appl. Phys. – V.71. – № 31. – P. 1531 – 1533.

273 Onuma Y. Preparation of Polycrystalline SiC Thin Films by a Reactive Sputtering Process / Y. Onuma, P. Okada, H. Ono, K. Kamimura // Proc. 5 Conf. on Silicon Carbide and Related Materials. Washington, DC, 1993. – P. 133 – 136.

274 Pezoldt J. Carbon surface diffusion and SiC nanocluster self-ordering. / J Pezoldt,
Yu.V. Trushin, V.S. Kharlamov, A.A. Schmidt, V. Cimalla, O. Ambacher. // Nuclear
Instruments and Methods in Physics Research. B. – 2006. –V. 253. – P. 241 –245.

275 Pernice H. Fluoroformic Acid Anhydride, FC(O)OC(O)F / H. Pernice, H. Willner, K. Bierbrauer, M. B. Paci and C. A. Arguello // Angewandte Chemie International Edition. – 2002. – V. 41. – Iss. 20. – P. 3832 – 3834.

276 Purser D. Growth of Single Crystalline 3C-SiC and AlN on Si using Porous Si as a Compliant Seed Crystal / D. Purser, M. Jenkins, D. Lieu, F. Vaccaro, A. Faik, M.-A. Hasan, H.J. Leamy, C. Carlin, M.R. Sardela Jr., Qingxiang Zhao, Magnus Willander and M. Karlsteen // Proceeding of the International Conference on Silicon Carbide and Related Materials. North Carolina, USA, 1999. – V. 1. – P. 313 – 316.

277 Pereyra I. Highly ordered amorphous silicon-carbon alloys obtained by RF PECVD / I. Pereyra, C.A. Villacorta, M.N.P.Careno // Brazilian Journal of Physics. – 2000. – V. 30 (3). – P. 533 – 540.

Philip J. Elastic, mechanical, and thermal properties of NCD films / J. Philip, and
P. Hess, T. Feygelson // Journal of applied physics, – V. 93, № 4, 15 february – 2003.

279 Pollmann J. Ab initio calculations of structural and electronic properties of prototype surfaces of group IV, III-V and II-VI semiconductors/Pollmann J,. Kruger P., Rohlfing M., Sabisch M., Vogel D.. // Applied Surface Science – 1996 – V.104, – P. 1-16.

280 Pollmann J., Lu W., Kruger P.. Ab initio calculation on clean and oxygen covered 6H-SiC(0001) surfaces: ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )-R30° reconstruction // Materials Science Forum – 2000, – V. 369, – P.338-342.

281 Polychroniadis E., Andreadou A., Mantzari A.. Some recent progress in 3C-SiC growth. A TEM characterization // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials,  $-2004. - V. 6. \mathbb{N} 1. P. 47 - 52$ 

282 Popov C. Investigation of nanocrystalline diamond films prepared by microwave plasma chemical vapor deposition / C. Popov, W. Kulisch // www.electrochem.org/dl/ma/203/pdfs/2170.pdf

283 Popov C. Investigation of NCD films prepared by microwave CVD / C. Popov,
W. Kulish // Institute of icrostructure technologies and analysis University of Kassel,
Heirich-Plett-Str. 40, 34132 Kassel, Germany. – 2003.
http://www.electrochem.org/dl/ma/203/pdfs/2170.pdf

Porous SiC Substrate Materials for High-Quality Epitaxial and Bulk Growth / M.
Mynbaeva, N. Savkina, A. Zubrilov, N. Seredova, M. Scheglov, A. Titkov, A.
Tregubova, A. Lebedev, A. Kryzhanovski, I. Kotousova, V. Dmitriev. Mater. Res. Symp.
Materials Research Society. –2000. – V. 587. – P. 0861.

285 Powers J.M., Wander A., Van Hove M.A., Somorjai G.A.. Structural Analysis of the  $\beta$ -SiC(100)-(2x1) surface reconstruction by automated tensor LEED // Surface Science. – 1992, – V. 260, P. 7 – 10.

Prado R. J. Thin Films of a-Si1-xCx:H Deposited by PECVD: The rf Power and
H2 Dilution Role / R. J. Prado, M.C.A. Frantiny // Materials science forum. – 2000. – V.
338 – 342. – P. 329 – 332.

287 Protective inorganic and DLC coatings for plastic media such as plastic cards [Текст]: пат. 5879775 США: МПК7 С 23 С 16/26 (20060101) С 23 С 16/32 (20060101) С 23 С 16/34 (20060101) С 23 С 16/30 (20060101) G 06 К 19/04 (20060101)/ Walter Lee (США) West Bradford D. (США); заявитель Eastman Kodak Company (США). Pezoldt J. The influence of surface preparation on the properties of SiC on Si (111)
/ J. Pezoldt, B. Schroter, V. Cimalla, P. Masri // Physica Status Solidi A - Applied Research. - 2001. - V. 185. iss 1. - P.159 - 166.

289 Ramamurti R. Raman spectroscopy study of the influence of processing conditions on the structure of polycrystalline diamond films / R.Ramamurti, V.Shanov, R.N.Singh, S.Mamedov, P. Boolchand // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 2009. Vol. 24 Issue 2. – P. 179–189.

290 Ramamurti R. Synthesis of diamond thin films for applications in high temperature electronics / Rahul Ramamurti // Dissertation; The work is a part of the requirements for the degree of: doctor of philosophy; University of Cincinnati, -2005.

291Reinhard D.K. Fabrication and properties of ultranano, nano, and microcrystallinediamond membranes and sheets / D.K. Reinhard, T.A. Grotjohn at. al.// J. Vac. Sci.Technol.Nov/Dec2004.B22(6).http://www.microcure.com/pdf/2004\_ReinhardGrotjohnBeckerYaranSchuelkeAsmussen\_FarbicationOfDiamondFoils.pdf

Robertson J. Mechanical properties and coordinations of amorphous carbons / J.
Robertson // Phys. Rev. Lett. – 1992 – V. 68 – P. 220 – 223.

Robertson J. Diamond-like amorphous carbon / J. Robertson // Mater. Sci. Eng.,
R37. – 2002. – P. 129.

Ralchenko V.G. Large-area-diamond deposition by microwave plasma V.G.
Ralchenko, A.A. Smolin, V.I.Konov, K.F. Sergeichev, I.A. Sychov, I.I. Vlasov, V.V.
Migulin, S.V. Voronina, A.V.Khomich // Diamond and Related Materials. 1997. T. 6. №
2-4. C. 417-421.

295 Rusopa M., Mominuzzamanb S.M., Soga T., Jimbo Rusopa T. Properties of a-C:H films grown in inert gas ambient with camphoric carbon precursor of pulsed laser deposition // Diamond & Related Materials. 2004. No 13. P. 2180 – 2186.

296 Schirmer K. Synthesis and study of physical properties of a-C:H films deposition from radio-frequency plasma. / Schirmer K., Lutz J., Tarala V., Prochoda T.// CfM. Annual report 2007. Chemnitz: Chemnitz University of technology, 2008. – C. 74-76. 297 Sinelnikov B.M. Ion Sourse Based on Reflex-Discharge with Cold Hollow Cathode for reactive Ion-Beam Synthesis of Diamond-Like Films. /Sinelnikov B.M., Martens V.Ya., Shevchenko E.F., Tarala V.A.// 9th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows: Proceedings. – Tomsk: Publishing house of the TAO SB RAS, 2008. p. 96–99.

Savkina N. Characterization of 3C-SiC epilayers grown on 6H-SiC substrates by vacuum sublimation / N. Savkina, A. Tregubova, M. Scheglov, G. Mosina, V. Soloviev, A. Volkova, A. Lebedev // Material science and Engineering B. – 2002. – V. 91 – 92. – P. 317 – 320.

Shor J.S. Direct observation of porous SIC formed by anodization in HF / J.S.
Shor, I. Grimberg, B.-Z. Weiss, A.D. Kurtz // Appl. Phys. Lett. – 1993. –V.62.
–P. 2836–2838.

300 Saito N. Indium doping of amorphous SiC:H films prepared by reactive magnetron co-sputtering / N. Saito, Y. Inui, T. Yamaguchi, I. Nakaaki, // Thin Solid Films. – 1999. – V. 353. – P. 189 – 193.

301 Swaaij Van. Local structure and bonding states in a-Si1–xCx:H / Van Swaaij, A.J.M. Berntsen, W.G.J.H.M. van Sark, H. Herremans, J.Bezemer, W.F.van der Weg // Journal of Applied Physics.– 1994. – V. 76. – P. 251.

302 Savkina N.S. New results in sublimation growth of the SiC epilayers / N.S. Savkina, A.A. Lebedev, D.V. Davydov, A.M. Strelchuk, A.S. Tregubova, M.A. Yagovkina. Mater. Sci. Eng. B/ – 1999. – V.61–62. – P. 165 – 167.

303 Singha A. Quantitative analysis of hydrogenated diamondlike carbon films by visible Raman spectroscopy / A. Singha, A. Ghosh, A. Roy, N. R. Ray. / Journal of Applied Physics.  $-2006. - V. 100. - N_{2} 4. - P. 044910.$ 

304 Scholze A., Schmidt W.G., Käckell P., Bechstedt F. Diamond (111) and (100) surface: ab initio study of the atomic and electronic structure// Materials Science and Engineering. – 1996. – V. 37, P. 158 – 161.

305 Shaw R.W. Diamond stripping foils for the SNS / R. W. Shaw, C. S. Feigerle // Dept. of Chemistry / Univ. of Tennessee, SNS seminar March 28, – 2005.
306 Shenderova O. UNCD synthesis, properties, and applications / O. Shenderova, Dieter M. Gruen // Argonne national laboratory, Argonne, IL, USA, William Andrew Publishing Norwich, NY, – 2006.

307 Shi J. Structural and magnetic properties of Co-C composite films and Co/ C multilayer films / J. Shi, M. Azumi, O. Nittono // Appl. Phys. A.– 2001. – V. 73 – P. 215–218.

308 Shimizu H. Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition of Cubic Silicon Carbide on Silicon Substrate/ H. Shimizu, K. Naito, S. A. C. Ishio // Springer Proc. Phys. – 1992. – V. 71. Part I. – P. 119 – 125.

Shor J.S. Photoelectrochemical etehing of n-tape 6H-SiC / J.S. Shor, R.S. Okojie,
A.D. Kurtz// I. Phys. Conf. Ser. – 1993. –№.137. – P. 523 – 526.

310 STARKE U. SiC surface reconstruction: relevancy of atomic structure for growth technology / U. STARKE, J. BERNHARDT, J. SCHARDT // Lehrstuhl f.ur Festk.orperphysik, Universit.at Erlangen-N.urnberg, Staudtstr. 7, D-91058 Erlangen, Germany. Rev. Lett. 1999. – P. 1129

311 Steckl A.J. SiC Thin Film Growth on Si: Mechanisms and Application / A.J. Steckl, J. Devrajan, S. Madapura, J. Chen // 12th Int. Conf. on Crystal Growth-10th Int. Conf. on Vapor Growth and Epitaxy. Jerusalem, 1998. V. 06, No. 06 : -P. 1129 – 1141.

312 Sikder A.K. Interesting trends in direct current electrical conductivity of chemical vapor deposited diamond sheets / A.K. Sikder, D.S. Misra, U. Palnitkar // J. Appl. Phys., -2001. - Vol.90 - No.3 - P. 1642 - 1649.

313 Sleptsov V.V. Properties of the fluorinated coatings based on carbon prepared by RF–magnetron/ V.V. Sleptsov, V.M. Elinson, N.V. Simakina. // Diamond And Related Materials. – 1992. – P.546 – 548.

314 Sone H. In situ measurements and growth kinetics of silicon carbide chemical vapor deposition from methyltrichlorosilane / H. Sone, T. Kaneko, N. Miyakawa // Journal of Crystal Growth. -2000. - V. 219. - P. 245 - 252.

315 Steckl A.J. Growth of crystalline X-Sic on Si at reduced temperatures by chemical vapor deposition from silacycllobutane / A. J. Steckl, C. Yuan, and J. P. Li. // Appl. Phys. Lett. -1993. -V.63.  $-N_{2}24$ . -P.3347 - 3349.

316 Shena L. Loading History Effect on Size-Dependent Shear Strength of Pure and Nitrogen-Doped Ultrananocrystalline Diamond / L. Shena, Z Chen // Mechanics of Advanced Materials and Structures. – 2009. – Vol. 16. –  $N_{\odot}$ . 7. – P. 504 – 515.

317 Spitsyn B.V. Diamond nucleation from an activated vapor phase //carbon.utsi.edu/downloads/diamond\_nucleation.ppt

318 Swain M. Boron doped NCD / M. Swain, East Lansing // US 7144753, Dec. 5, –
2005.

319 System and method for displaying digital image files [Текст]: пат. 0284539 США : МПК7 G 06 F 12/00 / HUANG TENG-YU (Китай); заявитель HONG FU JIN PRECISION INDUSTRY (ShenZhen) Co., LTD (Тайвань).

320 Sawabe A. Growth of diamond thin films by electron– assisted chemical vapour deposition and their characterization / A.Sawabe, T. Inuzuka // Thin Solid Films. – 1990.
-P. 89–99.

321 TAMULEVIČIENĖ A. Diamond like Carbon Film as Potential Antireflective Coating for Silicon Solar Cells / Asta TAMULEVIČIENĖ, Šarūnas MEŠKINIS, Vitoldas KOPUSTINSKAS, Sigitas TAMULEVIČIUS // ISSN 1392–1320 MATERIALS SCIENCE (MEDŽIAGOTYRA). Vol. 16, No. 2. 2010

322 Tawada Y. Hydrogenated a morphous silicon carbide as window material for high efficiency a-SiC Solar cells/ Y. Tawada, M. Kondo, H. Okamoto, Y. Hamatakawa // Solar Energy Mater, 1982. – V.  $6. - N_{2} 3. - P. 299 - 315$ .

323 Tawada Y. Properties and structure of a-SiC:H for high-efficiency a-Si solar cell /
Y. Tawada, K. Tsuge, M. Kondo, H. Okamoto, Y. Hamakawa// Journal of applied physics. – 1982. – V. 53. – P. 5273 – 5281.

324 Tabbal M. Correlation between the sp2-phase nanostructure and the physical properties of unhydrogenated carbon nitride / M.T.Christidis, S.Isber, P.Merel // J. Appl. Phys. – 2005. – V. 98. P. 4431.

325 Tay B.K. On the properties of nanocomposite amorphous carbon films prepared by off-plane double bend filtered cathodic vacuum arc / B.K. Tay, P. Zhang // Thin Solid Films. -2002. - V.420 - 421 - P.177 - 184.

326 Teker K. Selective epitaxial growth of 3C-SiC on patterned Si using hexamethyldisilane by APCVD / K. Teker // Journal of Crystal Growth. -2003. - V.257. -P.245 - 254.

327 Tolstoy V.P. Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films / V. P. Tolstoy,
I. V. Chernyshova, V. A. Skryshevsky / A john wiley & sons, inc., publication, 2003.
-P. 710

328 Tribology of diamond-like carbon films: fundamentals and applications Christophe Donnet, Ali Erdemir – Heidelberg. Germany: Springer – 2008. P. 664.

329 Usanov D.A. measuring the parameters of solid and liquid dielectrics at microwave frequencies with use of microstrip photonic structures/ Usanov D.A., Skripal' A.V., Kulikov M.Y., Ponomarev D.V., Nikitov S.A.// Journal of Communications Technology and Electronics. 2012. V. 57. № 2. P. 209-214.

330 Urea and sulfamide derivatives as inhibitors of tafia [Текст]: пат. 0035930 США : МПК7 A 61 K 31/195, A 61 K 31/27, A 61 K 31/42 / KALLUS Christopher (Германия); заявитель SANOFI-AVENTIS (Франция)

331 Vlasov I.I. Stress mapping of chemical-vapor-deposited diamond film surface by micro-raman spectroscopy / I.I.Vlasov, V.G.Ralchenko, E.D.Obraztsova, A.A.Smolin, V.I.Konov // Applied Physics Letters. 1997. T. 71. № 13. P. 1789-1791.

332 Vetter M. Characterization of a-SiCx:H Films for c-Si Surface Passivation / M. Vetter, I. Marthn, A. Orpella, C. Voz, J. Puigdollers and R. Alcubilla // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 2002. – V. 715. – P. 2451–2456.

333 Valentini L. Ar dilution effects on the elastic properties of hydrogenated amorphous hard-carbon films grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition / Valentini L., Kenny J. M., Carlotti G., Socino G., Lozzi L., Santucci S. // Journal of Applied Physics.  $-2001. - V.89 - N_{2} - P.1003 - 1007.$ 

334 Veerasamy V.S. Electronic density of states in highly tetrahedral amorphous carbon /
V.S. Veerasamy // Solid-State Electronics – 1994. – V. 37 – No. 2 – P. 319 – 326.

335 Voevodin A.A. Matthews A. Multilayer composite ceramic-metal-DLC coatings for sliding wear applications / J.M. Schneider, C. Rebhol // Tribology international. – 1996. – Vol. 2, No 7. – P. 559 – 570. 336 Von Keudell A. // Interaction of hydrogen plasmas with hydrocarbon films, investigated by infrared spectroscopy using an optical cavity substrate / A. Von Keudell, W. Jacob // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1997. –  $\mathbb{N}$  15 (2). – P. 402 – 407.

337 Williams O.A. Comparison of the growth and properties of ultrananocrystalline diamond and nanocrystalline diamond / O.A. Williams, M. Daenena, J. D'Haen, K. Haenen // Diamond & Related Materials  $N_{2}$  15. – 2006. – P. 654 – 658

Wahab Q. Designing Physical Simulation and Fabrication of High-Voltage (3.85 kV) 4H-SiC Schottky Rectifiers processed on Hot-Wall and Chimney CVD Films / Q.
Wahab, A. Ellison, J. Zhang, U. Forsberg, E. Duranova, A. Henry, L.D. Madsen, E.
Janzen // Proceeding of the International Conference on Silicon Carbide and Related Materials. USA, 1999. –V.1. – P. 1171 – 1174.

Wang Y. Plasma Enhansed Chemical Vapor Deposition and Characterization of
Hydrogenated Amorphous SiC Films on Si / Y. Wang, J. Lin, Z. C. Feng,S.J. Chua, C.
H. Huan Alfred // Materials science forum. – 2000. – V. 338. – P. 325 – 328.

Wagner G., Schwarzkopf J., Schmidbauer M., Formari R.. Influence of growth parameters on the residual strain in 3C-SiC epitaxial layers on (001) silicon //Materials Science Forum, -2009. – V. 600 – 03 (1). P. 223 – 226.

341 Website GREE [Электронный ресурс]. URL: http://www.gree.com

342 Website Seki technotron corp [Электронный ресурс]. URL: www.sekitech.co.jp

343 Wei J. Growth of diamond films at low pressure magneto-microwave plasma CVD/

J.Wei, H.Kawarada, J.Suzuri. // Journal of Crystal Growth. – 1990. – P. 1201 – 1210.

Weissmantel C. Hard films of unusual microstructure / C.Weissmantel, K.Brener,
B.Wind // Thin Solid Films. – 1993. – P.383 – 389.

345 Winfrey, A.L. Nanocrystalline diamond deposition for friction application / A. Leigh Winfrey // Dissertation; The work is a part of the requirements for the degree of: doctor of philosophy; North Carolina state university. – 2007.

346 Wu K. Microstructure and its effect on field electron emission of grain-sizecontrolled NCD films / Kehui Wu, E. G. Wang // Journal of applied physics, volume 88, number 5. – 2000. – P 2967–2974

347 www.sp3diamondtech.com, 650 Series hot filament CVD coating systems. – 2008.

348 Williams O.A. Comparison of the growth and properties of ultrananocrystalline diamond and nanocrystalline diamond / O.A. Williams, M. Daenena, J. D'Haen, K. Haenen // Diamond & Related Materials № 15. – 2006. – P. 654–658.

Xuan Z. Nanocrystalline diamond thin films for tools and other applications / Z.Xuan, A. K. Sikder // The electrochemical society, Inc. 129. – 2003.

350 Xuan Z. Plasma diagnosis in d.c.–biased hot– filament–assisted chemical vapour deposition by double–probe method / Z. Xuan, P.Yang, X Pu // Diamond and Related Materials. – 1993. – P. 476 – 480.

Xi-Zhong AN Atomic-scale kinetic Monte Carlo simulation of {100} oriented diamond film growth in C-H and C-H-Cl systems by Chemical Vapor Deposition/AN Xi-Zhong, ZYANG Yu, LIU Guo-Quan et al. // Chin. Phys.lett. V.19. № 7. – 2002. – P. 1019 – 1020.

352 Yang W.B. Growth of nanocrystalline diamond protective coatings on quartz glass / W. B. Yang, F. X. Lu, Z. X. Caoa // Journal of applied physics, V. 91, № 12. – 2002. – P. 10068 – 10073.

353 Yan F. SiC heteroepitaxial growth by low pressure chemical vapor deposition on Si(111) substrates / F. Yan, Y.D. Zheng, P. Chen, L. Sun, S.L. Gu. // Optical Materials. – 2003. –  $N_{2}$ . 23. – P. 113 – 116.

354 Yan H., Hu X., Jonsson H. Atomic structure of  $\beta$ -SiC(100) surfaces: a study using the Tersoff potential // Surface Science, - 1994. - V.316. - P. 181 - 188.

355 Yan X.B., Xu T., Chen G., Liu H.W., Yang S.R. Effect of deposition voltage on the microstructure of electrochemically deposited hydrogenated amorphous carbon films // Carbon. 2004. № 42. P. 3103–3108.

356 Yan X. B. Effect of deposition voltage on the microstructure of electrochemically deposited hydrogenated amorphous carbon films / авторы // Carbon, – 2004. – V 42. – P. 3103–3108.

357 Yang P. Structure and properties of annealed amorphous hydrogenated carbon (a-C:H) films for biomedical applications/ P. Yang // Surface and Coatings Technology. –
2004. – P. 747 – 751.

358 Yeom H.W., Shimomura M., Kitamura J., Hara S., Tono K., Matsuda I., Mun B.S., Huff W.A., Kono S., Ohta T., Yoshida S., Okushi H., Kajimura K., Fadley C.S., Atomic and Electronic-Band Sructures of Anomalous Carbon Dimers on 3C-SiC(001)-c(2x2) // Physical Review Letters – 1999, – V.83, – No. 8, P. 1640 – 1643.

359 Yihua W. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition and Characterization of Hydrogenated Amorphous SiC Films on Si. / W. Yihua, L. Jiianyi // Materials science forum. – 2000.– V. 338 – 342. – P. 325 – 328.

Yuan C., Steckl A.J., Loboda M.J. Effect of Carbonization on the Growth of 3C-SiC on Si (111) by Silacyclobutane // Applied Physics Letters, - 1994. - V. 64.
-P. 3000 - 3002.

361 Yan C. Very high growth rate chemical vapor deposition of single-crystal diamond/ C. Yan, Y. K. Vohra, H. Mao, R.J. Hemley// J. Applied physical sciences.
2002 V. 99. № 20. – P. 12523 – 12525

362 Zarudil I. Atomistic structure of monocrystalline silicon in surface nanomodification / I. Zarudi1, WCD Cheong, J Zouz and L C Zhang // Institute of physics publishing Nanotechnology. -2004. - V. 15 - P. 104 - 107.

363 Zhang W. Raman analysis of laser annealed nitrogen doped amorphous carbon film / W. Zhang, Y. Xia, J. Ju, Y. Fan, Z. Fang, L. Wang, Z. Wang. // Solid State Communications. –2002. – V. 123. – P. 97 – 100.

364 Zimmer A. Optical properties of heavily B-doped NCD films studied by spectroscopic ellipsometry / A. Zimmer, O.A. Williams, K. Haenen, H.Terryn// Applied Physics Letter. – 2008. –V. 93. № 13, – P. 131910.