

**INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ**  
**im. Henryka Niewodniczańskiego**  
**Polskiej Akademii Nauk**  
**ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków**

[www.ifj.edu.pl/publ/reports/2008/](http://www.ifj.edu.pl/publ/reports/2008/)

Kraków, marzec 2008

---

**Raport Nr 2011/AP**

**Pierwsze Diamenty CVD w IFJ PAN**

Charakterystyka powłok diamentowych przy pomocy  
mikrospektroskopii ramanowskiej

J. Kwiatkowska, B. Rajchel, Ż. Świątkowska, T. Nowak

Praca wykonana częściowo w ramach projektu „Nanotechnologia jonowa i plazmowa materiałów formowanych na bazie węgla i krzemu”  
Projekt 20 PO IG 2007-2013

---

### **Abstrakt**

Wytworzone metodą mikrofalową CVD (MW CVD) powłoki diamentowe zostały scharakteryzowane przy pomocy mikrospektroskopii ramanowskiej. Określono rodzaj wiązań chemicznych i stan naprężeń w powłokach. Udział wiązań diamentowych typu  $sp^3$  okazał się bardzo wysoki. Szerokość i położenie charakterystycznej dla diamentu linii ramanowskiej w pobliżu  $1332\text{ cm}^{-1}$  wskazują na krystaliczną i prawie niezdefektowaną strukturę powłoki diamentowej. Nie obserwowano linii ramanowskich pochodzących od grafitu, a przyczynek od innych struktur o wiązaniach typu  $sp^2$ , jak amorficzny węgiel, czy od prekursorów diamentu, jest niewielki. Naprężenia własne występujące w powłokach, wyznaczone z przesunięcia linii ramanowskiej, mieszczą się w granicach obserwowanych przez innych autorów w powłokach diamentowych wytwarzanych na podłożach krzemowych.

### **Abstract**

Diamond coatings formed with the microwave CVD method (MW CVD) were characterized by means of Raman microspectroscopy. The kind of chemical bonds and the presence of residual stress in the coatings were studied. It was found that most of the bonds were the  $sp^3$  bonds characteristic of diamond. The width and position of the diamond Raman band around  $1332\text{ cm}^{-1}$  indicate that the coatings are crystalline and of good quality diamond. There was no evidence of presence of graphite and the contribution from other  $sp^2$  forms, like amorphous carbon, or from diamond precursors, was found to be small. The residual stress in the coatings determined from the Raman line shift was in the range of those determined by other authors for diamond coatings formed on silicon substrates.

## **I. Wstęp**

Syntetyczny diament do celów komercyjnych wytwarzany jest w laboratoriach od ponad czterdziestu lat, a stosowaną metodą jest metoda HPHT (high-pressure, high-temperature). W warunkach wysokiego ciśnienia, 50-100 kbar, i temperaturze około 2000 K otrzymuje się diament z węgla rozpuszczonego w metalu. Rozmiary tak wytworzonych kryształów są jednak niewielkie (kilka milimetrów) przez co pole ich wykorzystania jest ograniczone. Pojawienie się zatem metod pozwalających wytwarzać cienkie warstwy czy powłoki diamentowe o znacznych rozmiarach (kilkunastu centymetrów) na różnych podłożach, otworzyło drogę do licznych, nowych zastosowań. Jedną z wspomnianych metod jest metoda CVD, w której warstwy diamentowe powstają z plazmy wytworzonej z wodoru i gazu zawierającego węgiel. Otrzymane w ten sposób warstwy posiadają wszelkie zalety diamentu a więc niezwykłą twardość, odporność mechaniczną i chemiczną, wysokie przewodnictwo temperaturowe, bliskie zeru przewodnictwo elektryczne i pożyteczne własności optyczne.

Pozyskany w ramach europejskich funduszy strukturalnych mikrofalowy reaktor CVD AX5250, został uruchomiony w IFJ PAN i jest używany do prac badawczych nad wytwarzaniem warstw ochronnych o właściwościach poszukiwanych w przemyśle HighTech i w implantologii medycznej.

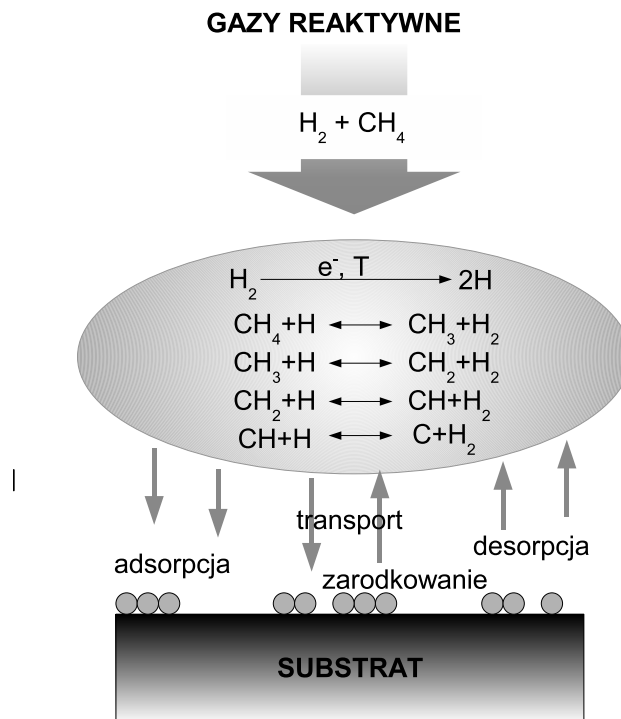
### **A. Metoda CVD**

CVD, skrót angielskiej nazwy Chemical Vapour Deposition, jest procesem, w którym w wyniku reakcji chemicznej gazów zachodzącej przy powierzchni substratu deponowany jest na tę powierzchnię określony materiał. W celu wywołania reakcji gazy są uprzednio wzbudzone, np. mikrofalowo, do stanu plazmy. W procesie tworzenia warstw węglowych, w tym diamentowych, gazami reaktywnymi są najczęściej metan  $\text{CH}_4$  i wodór, czasem z dodatkiem niewielkiej ilości tlenu.

Mechanizm powstawania warstw diamentowych w procesie składa się z szeregu procesów chemicznych i fizycznych, zachodzących zarówno w fazie gazowej, jak i na granicy faz ciało stałe-gaz (Rys. 1).

Całość procesów można podzielić na:

- transport i mieszanie gazowych reagentów ( $\text{CH}_4$  i  $\text{H}_2$ )
- aktywacja, czyli rozkład powyższych gazów na atomy i reaktywne rodniki
- reakcje w fazie gazowej
- adsorpcja rodników na powierzchni substratu (podłoża)
- reakcje między zaadsorbowanymi rodnikami lub między zaadsorbowanymi rodnikami i atomami z fazy gazowej
- zarodkowanie i wzrost powłoki
- desorpcja do fazy gazowej lub dyfuzja w pobliżu powierzchni



**Rys. 1** Procesy zachodzące w trakcie chemicznego osadzania z fazy gazowej [1].

Kluczowym składnikiem fazy gazowej jest atomowy wodór, będący motorem procesów chemicznych. Wodór atomowy powstaje w plazmie w wyniku dysocjacji w zderzeniu z elektronem (rekombinacja atomów wodoru zachodzi wolno przy ciśnieniu roboczym w reaktorze tj. poniżej 1 atmosfery). W wytworzonej w procesie aktywacji plazmie zachodzą następnie reakcje chemiczne pomiędzy wodorem a węglowodorami oraz między samymi węglowodorami.

Plazma uruchamiająca proces depozycji nie styka się z powierzchnią, na której następuje depozycja. Transport z obszaru aktywacji do powierzchni substratu zachodzi przez dyfuzję i/lub konwekcję. Poza obszarem aktywacji reaktywne fragmenty nadal się mieszają i zanim wejdą w kontakt z powierzchnią substratu, biorą udział w szeregu reakcji chemicznych. W zderzeniu z powierzchnią mogą zostać zaadsorbowane lub wchodzić w reakcje, desorbować z powrotem do fazy gazowej lub dyfundować w inne obszary na powierzchni do czasu znalezienia odpowiedniego miejsca dla reakcji. Jedną z możliwych jest reakcja, w wyniku której tworzy się diament. Wzrost diamentu można uzyskać również z innych niż metan prekursorów gazowych (jak etan, propan, butan czy acetylen). Istnieje natomiast przekonanie, że w większości przypadków, atomowy wodór jest niezbędnym składnikiem mieszanki gazowej, gdyż właśnie wodór bierze udział w kluczowych reakcjach procesu.

Dokładny mechanizm tworzenia się diamentu w metodzie CVD jest złożony i zależy od wielu czynników. W literaturze przedstawiane są jedynie modele tego procesu [1-4]. Pierwszym i krytycznym krokiem jest zarodkowanie diamentu na powierzchni. Kontrola tego kroku jest niezwykle ważna z punktu widzenia optymalizacji własności warstwy diamentowej takich jak adhezja, wielkość ziaren, przezroczystość, czy gładkość. Czynnikiem mającym ogromny wpływ na proces zarodkowania jest między innymi rodzaj podłoża i jego odpowiednie przygotowanie.

Proces budowania powłoki diamentowej można w uproszczony sposób opisać następująco. Podczas wzrostu, powierzchnia diamentu jest prawie całkowicie wysycona wodorem, co ogranicza liczbę miejsc, w których węglowodory (najprawdopodobniej  $\text{CH}_3$ ) mogą być zaadsorbowane oraz ogranicza możliwość migracji już zaadsorbowanych rodników. Wodór powierzchniowy jest następnie odrywany przez gazowy wodór atomowy tworząc z nim  $\text{H}_2$  i pozostawiając reaktywne miejsce na powierzchni. Miejsce to może zająć  $\text{CH}_3$  dodając efektywnie węgiel do powierzchni. Jeśli podobny proces zajdzie w miejscu sąsiednim, a kolejny atomowy wodór oderwie z którejś z grup węglowych wodór wytwarzając rodnik, może zajść reakcja pomiędzy rodnikiem a najbliższą grupą węglową zamykając pierścień, a tym samym wiążąc dwa węgle w sieci diamentowej [2]. W diamencie węgiel związany jest wyłącznie wiązaniami  $\text{sp}^3$  jednak w wyżej opisanym procesie, na powierzchni substratu, powstają również grafitowe wiązania typu  $\text{sp}^2$ . I tu znów znacząca jest rola wodoru. W trakcie dynamicznego procesu CVD materiał jest deponowany na powierzchni a równocześnie wytrawiany przez wodór atomowy z powrotem do fazy gazowej. Wiązania  $\text{sp}^2$  wytrawiane są jednak szybciej od wiązań  $\text{sp}^3$ , co stwarza możliwość zarodkowania i wzrostu warstwy diamentowej.

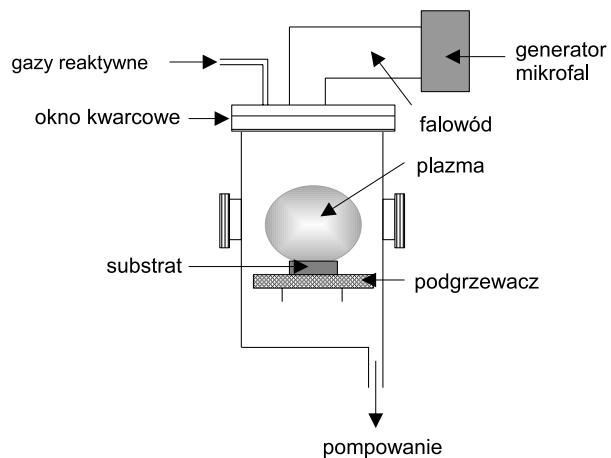
W mieszkankach zawierających tlen grupa OH odgrywa rolę podobną do wodoru, choć jest efektywniejsza w usuwaniu grafitowej postaci węgla zwiększając tym samym tempo wzrostu i jakość warstwy diamentowej.

## B. Reaktor CVD

Reaktor AX5250 firmy SEKI TECHNOTRON umożliwia formowanie cienkich warstw oraz powłok diamentowych (ale również innych postaci węgla) metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej, z zastosowaniem plazmy wzbudzonej mikrofalowo (MW CVD). Plazma generowana jest przez mikrofałe o częstotliwości 2,45 GHz i mocy do 5 kW. Powyższa częstotliwość zapewnia dużą gęstość plazmy oraz odpowiednią koncentrację wodoru i rodników węglowodorowych. Metodę MW CVD cechuje stosunkowo niska temperatura podłoża, wynosząca 500-900°C. Budowanie powłok w reaktorze prowadzone jest przy ciśnieniu gazów 1–120 Torr. Maksymalny rozmiar podłoża, które może być użyte do formowania warstw jest dość znaczny ( $\Phi=50$  mm). W zależności od warunków depozycji powłoka diamentowa wysokiej jakości może być uzyskiwana w tempie 1-12  $\mu\text{m}$  na godzinę z mieszaniny gazów: wodór, metan i tlen.



Rys. 2a Reaktor AX5250 firmy SEKI TECHNOTRON



Rys. 2b Schemat reaktora MW CVD do nanoszenia powłok z zastosowaniem plazmy wzbudzonej mikrofalowo.



**Rys. 3**  
 Obraz plazmy w komorze reaktora CVD (z lewej) i podkładka krzemowa o średnicy 50 mm z wytworzoną powłoką diamentową (z prawej)

## II. Pierwsze powłoki diamentowe – procedura formowania

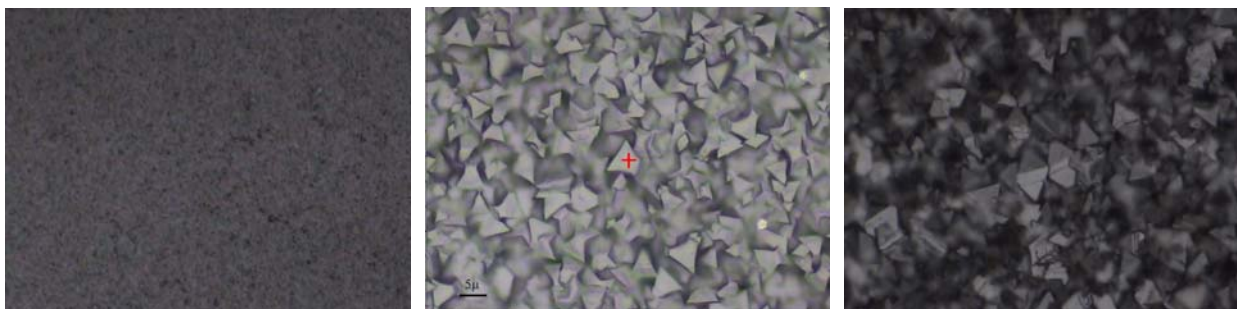
Pierwsze próbki diamentu wytworzone zostały na podkładkach krzemowych dostarczonych przez SEKI TECHNOTRON. Podkładki stanowiły pięciocentymetrowe plastry monokryształu krzemu o grubości 3 mm, ciętego wzdłuż płaszczyzn krystalograficznych o indeksach (100). Dla ułatwienia zarodkowania powierzchnie kryształów zostały odpowiednio przygotowane. Powłoki otrzymano w trzech procesach różniących się składem i ciśnieniem gazów reaktywnych, mocą mikrofalową, temperaturą podłoża i czasem depozycji. Parametry wytwarzania podano w Tabeli 1.

Tabela 1.

powłoka 1	powłoka 2	powłoka 3
grzany stolik temp. 950°C przepływ gazów: H <sub>2</sub> 300 sccm CH <sub>4</sub> 3 sccm  ciśnienie gazów 50 Torr moc mikrofalowa 1,3 kW czas depozycji ~2 h	chłodzony stolik temp. 850°C przepływ gazów: H <sub>2</sub> 478 sccm CH <sub>4</sub> 20 sccm O <sub>2</sub> 2 sccm  ciśnienie gazów 120 Torr moc mikrofalowa 5 kW czas depozycji ~1 h	chłodzony stolik temp. 850°C przepływ gazów: H <sub>2</sub> 478 sccm CH <sub>4</sub> 20 sccm O <sub>2</sub> 2 sccm  ciśnienie gazów 120 Torr moc mikrofalowa 5 kW czas depozycji ~3h

Sposób dochodzenia do określonych warunków procesu formowania odgrywa również poważną rolę, gdyż zależy od niego pierwsza faza tworzenia powłoki w tym zarodkowanie fazy diamentowej.

Rezultatem uzyskanym w powyższych procesach były trzy powłoki diamentowe o różnej grubości i krystaliczności (Rys. 4a,b,c). Wszystkie powłoki były polikrystaliczne jednak różniły się wyraźnie wielkością wytworzonych ziaren. Powłoka 2 posiadała największą grubość (około 3-4  $\mu\text{m}$ ) i wyraźnie wykształcone krystality, w przeważającej części o trójkątnej symetrii. Najcieńszą powłoką o najmniejszych ziarnach była powłoka 1, deponowana przy grzaniu stoliku.



**Rys. 4.** Powłoki diamentowe otrzymane w kolejnych procesach: powłoka 1 (z lewej), powłoka 2 (środek) i powłoka 3 (z prawej). Obrazy otrzymane są przy takim samym powiększeniu; skala pokazana na obrazie środkowym

### **III. Charakterystyka powłok diamentowych przy pomocy konfokalnej mikrospektroskopii ramanowskiej**

Spektroskopia ramanowska jest znakomitym narzędziem do badania układów węglowych. Czują na rodzaj wiązań chemicznych pozwala natychmiast rozróżnić różne formy węgla. Krystaliczność bądź amorficzność warstwy a także stan naprężeń, również znajdują odzwierciedlenie w obrazie widm ramanowskich.

Czysty diament cechuje się prawie stuprocentową zawartością wiązań  $\text{sp}^3$  o tetraedrycznej symetrii. Ich manifestacją w widmie ramanowskim jest linia przy  $1332\text{ cm}^{-1}$ . Inne formy węgla jak grafit, czy amorficzny węgiel tworzą wiązania  $\text{sp}^2$  a pochodzące od nich pasma o dość znacznej szerokości, nazywane pasmami G i D (od Graphite i Disordered graphite, odpowiednio) obserwuje się w zakresach  $1500\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$  (G) oraz  $1345\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$  (D). Monokrystaliczny grafit posiada ostrą linię przy częstotliwości  $1580\text{ cm}^{-1}$ .

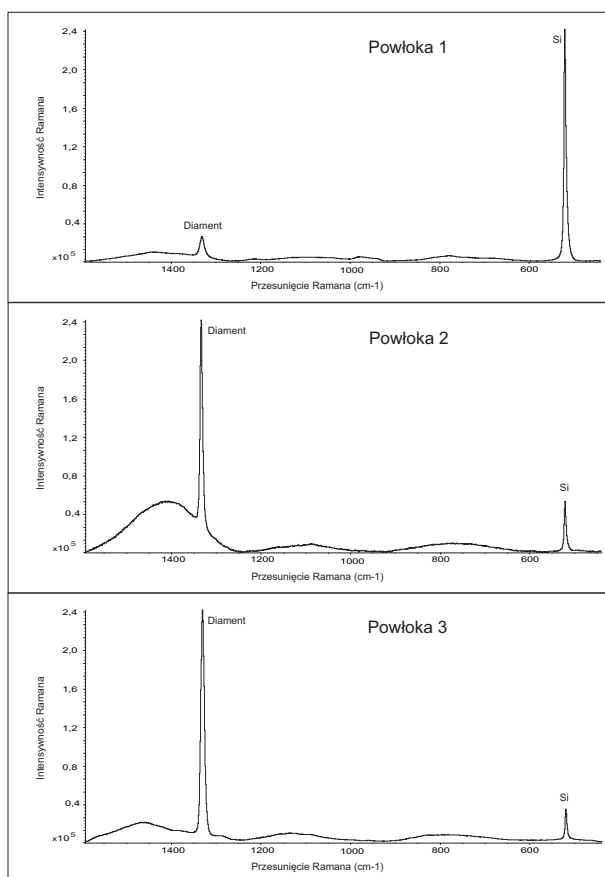
W przypadku światła widzialnego przekrój czynny na rozpraszanie ramanowskie dla wiązań typu  $\text{sp}^2$  jest znacznie większy (dwa rzędy wielkości) niż dla wiązań  $\text{sp}^3$ . [5] Umożliwia to łatwą detekcję niepożądanych wiązań  $\text{sp}^2$  w warstwach diamentowych, gdyż obecne nawet w niewielkich ilościach dają znaczny przyczynek do widm ramanowskich.



Widma ramanowskie wytworzonych powłok diamentowych otrzymano przy pomocy dyspersyjnego, konfokalnego mikrospektrometru wysokiej zdolności rozdzielczej, typu Nicolet Almega. Długość fali światła laserowego użytego w pomiarach wynosiła 532 nm. Analiza energii wiązki rozproszonej odbywa się w spektrometrze przy pomocy siatki dyfrakcyjnej a intensywność dla poszczególnych energii rejestrowana jest w czułym detektorze pozycyjnym, CCD (charge coupled device). Powiększenie obiektywu ogniskującego promień lasera na próbce wynosiło 100X. Przestrzenna zdolność rozdzielcza była lepsza niż 1  $\mu\text{m}$ , spektralna zdolność rozdzielcza około 2  $\text{cm}^{-1}$ .

### A. Identyfikacja wiązań chemicznych w powłokach

Widma ramanowskie, reprezentatywne dla poszczególnych powłok (wybrane z wielu, prawie tożsamy, zmierzonych w różnych miejscach próbki) przedstawia Rys. 5.



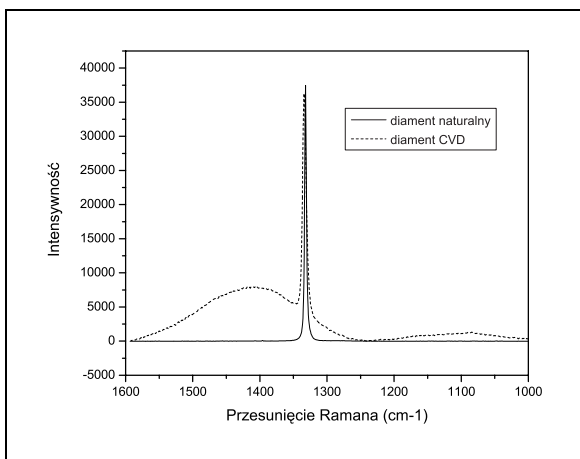
**Rys. 5** Widma ramanowskie powłok diamentowych wytworzonych w procesie CVD według opisanych wyżej procedur.

Widma ramanowskie wszystkich trzech powłok posiadają dwie ostre linie ramanowskie: w pobliżu 1332  $\text{cm}^{-1}$  pochodzącą od krystalicznego diamentu i przy 521  $\text{cm}^{-1}$ , od krzemu (substratu). W przypadku bardzo cienkiej (<1 $\mu$ ) powłoki 1, o niewielkiej krystaliczności, zgodnie z oczekiwaniem intensywność linii ramanowskiej pochodzącej od substratu znacznie przewyższa intensywność linii diamentowej. Bardzo szerokie pasma w tle, które mogłyby pochodzić od innych niż  $\text{sp}^3$  wiązań węglowych, ze względu na wspomnianą wyżej różnicę w przekrojach czynnych mają zanedbywalnie małą intensywność. Bardziej intensywne pasmo w najbliższym sąsiedztwie i na lewo od linii 1332  $\text{cm}^{-1}$  wymaga szczegółowej analizy. Zawiera się ono pomiędzy 1520  $\text{cm}^{-1}$  a 1300  $\text{cm}^{-1}$  i nie pokrywa się z charakterystycznym dla wiązań  $\text{sp}^2$

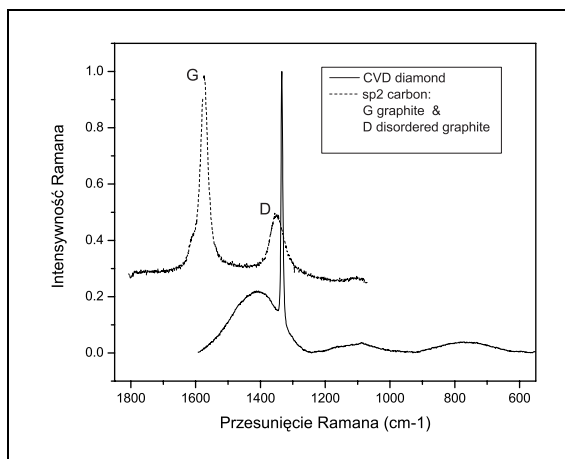
obrazem pasm G i D (Rys. 7), o czym poniżej. Najbardziej wyraźnie pasmo to zaznacza się w powłoce 2.

Miarą jakości diamentu określanej w badaniach ramanowskich są głównie 3 wskaźniki: położenie linii ramanowskiej diamentu, jej szerokość oraz poziom tła pochodzącego od wiązań  $sp^2$ . Analizę widm pod kątem tych charakterystycznych wielkości przedstawiamy poniżej.

Półszerokość linii ramanowskiej naturalnego diamentu wynosi około  $2\text{ cm}^{-1}$  ( $1.65\text{ cm}^{-1}$  [6],  $1.8\text{ cm}^{-1}$  [7],  $2.4\text{ cm}^{-1}$  [8]). W polikrystalicznych warstwach diamentowych półszerokość linii jest typowo większa i mieści się w zakresie  $5\text{--}15\text{ cm}^{-1}$  [8]. W przypadku uzyskanych przez nas polikrystalicznych powłok 2 i 3 półszerokość ta mieści się pomiędzy  $5.8\text{ cm}^{-1}$  do  $6.1\text{ cm}^{-1}$  (dla powłoki 2) a  $8.3\text{ cm}^{-1}$  (dla powłoki 3) co świadczy o dobrej krystaliczności tych powłok [9]. Na Rys. 6 zestawione są widma ramanowskie powłoki 2 i naturalnego diamentu wskazując na zaledwie niewielkie różnice w położeniu i półszerokości linii diamentowej, a co za tym idzie na dobrą jakość uzyskanego metodą CVD diamentu.



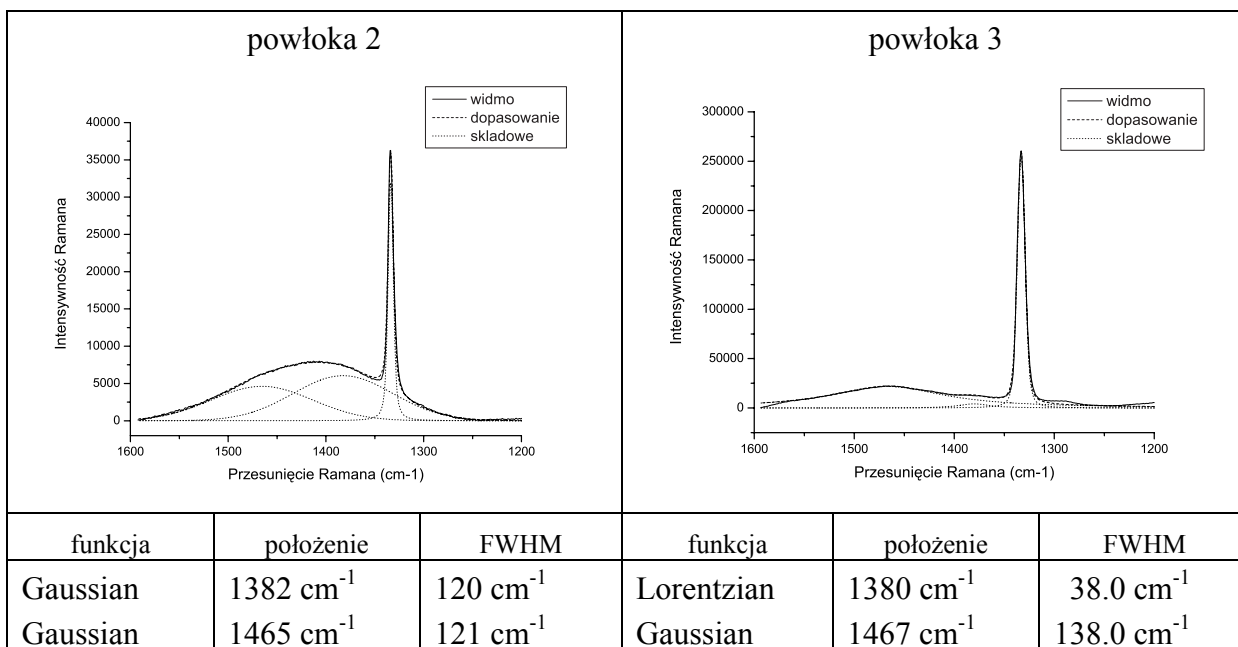
**Rys. 6** Porównanie widma ramanowskiego diamentu CVD powłoki 2 i naturalnego, mono-krystalicznego diamentu naturalnego.



**Rys. 7** Widmo ramanowskie powłoki 2 z szerokim pasmem obok linii diamentu. Dla porównania widmo pochodzące od grafitowych wiązań  $sp^2$ .

Szerokie pasmo obserwowane w widmie naszych diamentów CVD występuje przy częstotliwości około  $1420\text{ cm}^{-1}$ , co nie wskazuje na pochodzenie tej linii od żadnej ze znanych form węgla, czy to o wiązaniach  $sp^3$ , czy  $sp^2$ . W analizie zastosowana została procedura rozkładu pasma na składowe, w wyniku której, w przypadku obu powłok 2 i 3, najlepsze dopasowanie dały dwie składowe: w pobliżu  $1380\text{ cm}^{-1}$  i  $1460\text{ cm}^{-1}$  (Rys. 8). Linie w pobliżu tych położenia były wcześniej obserwowane w widmach diamentów CVD. Prawer

et al. [10] oraz Ferrari i Robertsonem [11] podają, że pojawiająca się w widmach diamentów CVD linię pomiędzy  $1430\text{ cm}^{-1}$  i  $1470\text{ cm}^{-1}$  można przypisać łańcuchom trans-poliacetyleny, obecnego w granicach ziaren. Trans-poliacetylen składa się z łańcuchów atomów węgla połączonych naprzemiennie pojedynczymi i podwójnymi wiązaniami, przy czym każdy węgiel wiąże ze sobą jeden wodór. Zważywszy na to jak przebiega proces budowy warstwy diamentowej w metodzie CVD i roli wodoru [2] takie pochodzenie linii ramanowskiej wydaje się prawdopodobne, choć wciąż uważane za kontrowersyjne i jest przedmiotem licznych badań. Paterson [12] przedstawiając wyniki spektroskopii w podczerwieni dla amorficznego, uwodornionego węgla, obserwowane przez siebie linie przy  $1450\text{ cm}^{-1}$  i  $1370\text{ cm}^{-1}$  przypisuje odpowiednio anty-symetrycznym i symetrycznym, drganiom C-CH<sub>3</sub>. Robertson et al. [4] obserwowali linie przy  $1480\text{ cm}^{-1}$ ,  $1450\text{ cm}^{-1}$  i  $1375\text{ cm}^{-1}$  a przypisali je odpowiednio: anty-symetrycznym modom drgań CH<sub>3</sub> i CH<sub>2</sub> w konfiguracji sp<sup>3</sup> (dwie pierwsze) oraz symetrycznym modom CH<sub>3</sub>, również w konfiguracji sp<sup>3</sup> (linia przy  $1375\text{ cm}^{-1}$ ).



**Rys. 8** Rozkład szerokich pasm w widmie ramanowskich diamentów powłoki 2 i 3 oraz wyznaczone z niego położenia linii składowych i ich półszerokości.

W przypadku powłoki 2 obie składowe mają podobną intensywność i szerokość a także są dobrze opisane funkcją Gaussa. W przypadku powłoki 3 badane pasmo jest mniej intensywne i zaznacza się w nim rozszczepienie na dwie linie. Również z rozkładu pasma na składowe otrzymujemy dwie, nieco bardziej rozsunięte linie, przy wartościach

podanych powyżej. Linia przy  $1380\text{ cm}^{-1}$  znacznie się wyostrza i jest lepiej opisana funkcją Lorentza.

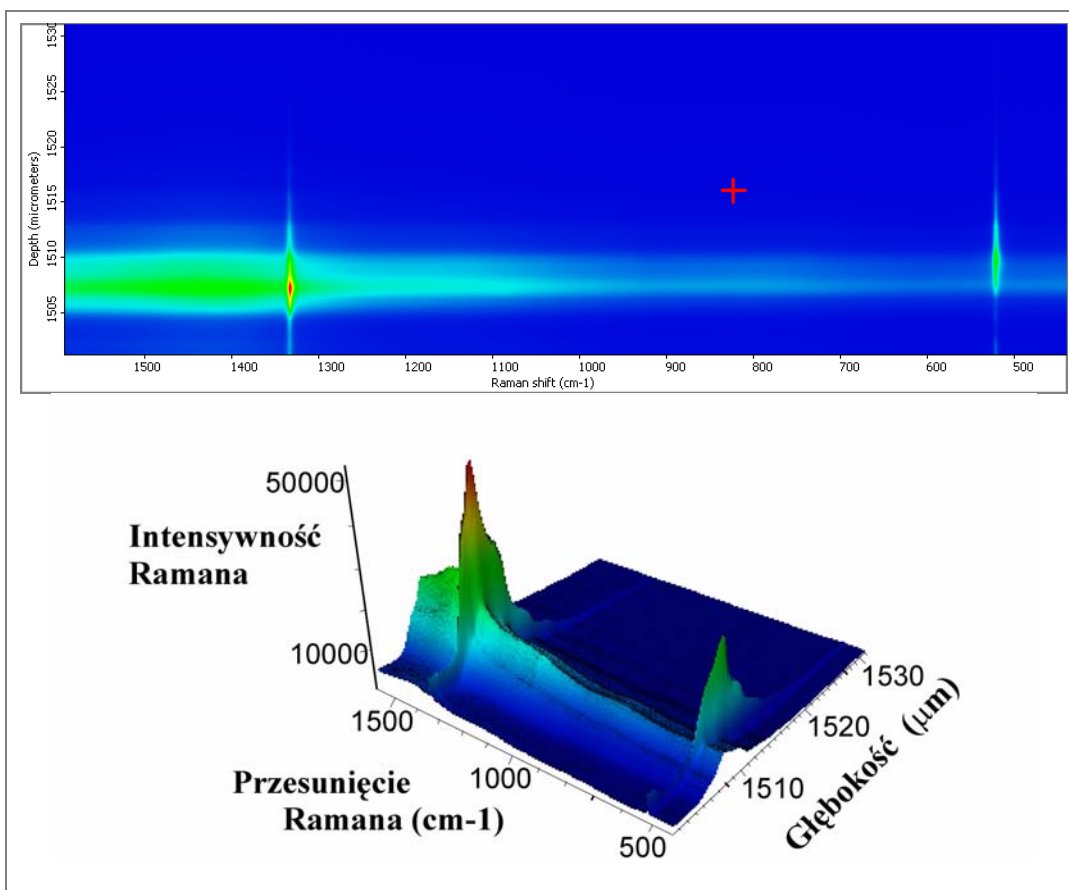
Ostateczne przypisanie tych pasm właściwym modom wibracyjnym wymaga dalszych studiów. Inspekcja widm pozwala jednak powiedzieć, że w naszych polikrystalicznych powłokach diamentowych nie obserwujemy grafitowych wiązań  $sp^2$ . Nie obserwujemy również szerokich pasm przy  $1350\text{ cm}^{-1}$  i  $1560\text{ cm}^{-1}$  charakterystycznych dla amorficznego węgla o wiązaniach typu  $sp^2$ .

## **B. Mapa głębokościowa**

Konfokalna mikrospektroskopia ramanowska pozwala wyznaczyć profile głębokościowe materiałów. Wynika to z tego, iż tylko widmo, które pochodzi z objętości próbki pozostającej w ognisku światła laserowego, jest rejestrowane. Pozostałe promienie są blokowane przez odpowiednie przesłony i nie docierają do detektora. Ogniskowanie światła laserowego na różnych głębokościach (oczywiście nie większych niż głębokość penetracji użytej długości fali w badanym materiale) daje więc możliwość pomiaru widm ramanowskich dla poszczególnych warstw w próbce.

Rys. 9 przedstawia mapę głębokościową powłoki 2, której grubość została oszacowana na około  $3\text{-}4\ \mu\text{m}$ . Widma były rejestrowane z krokiem  $0.1\ \mu\text{m}$  w głąb próbki. Głębokość zaznaczona na skali mapy jest współrzędną Y stolika. Rejestrację rozpoczęliśmy z kilkumikronowym offsetem, to jest z ogniskiem powyżej powierzchni powłoki. Na mapie są widoczne dwa maksima, pochodzące od diamentu przy częstotliwości około  $1332\text{cm}^{-1}$  i od krzemu przy około  $520\text{ cm}^{-1}$ , przy czym to drugie pojawia się w głębszych warstwach próbki, poniżej kilkumikronowej warstwy diamentowej. Różnica w położeniu głębokościowym tych pików ramanowskich wynosi około  $3.7\ \mu\text{m}$  i w tym przypadku może być również wskaźnikiem grubości warstwy diamentowej. Podobne mapy zostały wyznaczone dla powłok 1 i 3 jednak jako mniej interesujące (ze względu na małą grubość tych powłok: submikronową w przypadku powłoki 1 i  $\sim 1$ -mikronową dla powłoki 3) nie są prezentowane.

Widma ramanowskie z poszczególnych głębokości były analizowane w celu określenia dokładnych położzeń spektralnych linii diamentowej i jej półszerokości. Wielkości te zostały otrzymane z dopasowania funkcji Lorentza do pików ramanowskich i są prezentowane w poniższych tabelach.



Rys. 9 Mapa głębokościowa powłoki diamentowej (powłoka 2) na krzemie (powyżej) oraz jej trójwymiarowa reprezentacja (poniżej).

Tabela 1a Powłoka 2.

Parametry linii ramanowskiej diamentu na różnych głębokościach w próbce.

DIAMENT					
głębokość (μm)		Położenie linii ramanowskiej (cm <sup>-1</sup> )	FWHM (cm <sup>-1</sup> )	Intensywność	naprężenia (GPa)
Y z mapy głębokościowej	w powłoce				
1506	-1	1334.07	4.51	28 112	
<b>1507</b>	<b>0</b>	<b>1333.69</b>	<b>5.87</b>	<b>34 160</b>	<b>-0.96</b>
1508	1	1333.75	6.03	32 918	-0.99
1509	2	1333.99	6.16	21 261	-1.13
1510	3	1334.16	5.81	19 283	-1.22
1511	4	1334.57	5.60	12 842	<b>-1.45</b>

**Tabela 1b** Powłoka 2.

Parametry linii ramanowskiej krzemu na różnych głębokościach w próbce.

<b>KRZEM</b>					
głębokość ( $\mu\text{m}$ )		Położenie linii ramanowskiej ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensywność	naprężenia (GPa)
Y z mapy głębokościowej	w powłoce				
1510	3	521.03	5.20	22 531	
<b>1511</b>	<b>4</b>	<b>520.91</b>	<b>4.95</b>	<b>22 995</b>	<b>+0.06</b>
1512	5	520.82	5.05	14 802	+0.10

Dla powłok 1 i 3 odpowiednie wartości dla linii ramanowskiej diamentu i krzemu zebrane są poniżej w Tabelach 2 i 3.

**Tabela 2** Powłoka 1.

Położenie i półszerokość linii ramanowskich diamentu i krzemu

	Funkcja dopasowania	Położenie linii ramanowskiej ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>diament</b>	Lorentzian	<b>1331.98</b>	<b>10.96</b>
<b>Si</b>	Lorentzian	520.34	5.79

**Tabela 3** Powłoka 3

Parametry ramanowskiej linii diamentowej i krzemowej na powierzchni próbki i na głębokości, przy której wg. mapy głębokościowej linia krzemowa ma maksimum intensywności ( $\sim 1 \mu\text{m}$ )

<b>DIAMENT</b>				
głębokość ( $\mu\text{m}$ )	Położenie linii ramanowskiej ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensywność Ramana	naprężenia (GPa)
0	1333.07	8.34	273 281	
1	<b>1333.57</b>	8.10	114 386	<b>-0.89</b>
<b>KRZEM</b>				
1	520.33	5.00	13 784	+0.31

### C. Naprężenia własne w powłoce

Ważnym kryterium jakości powłoki jest istniejący w niej poziom naprężeń. Naprężenia bowiem mogą wpływać niekorzystnie na adhezję powłoki do podłoża a nawet skutkować rozwarstwieniem powłoki. Pomiary ilościowe i zrozumienie naprężeń są zatem kluczowe dla optymalizacji warunków procesu formowania niezawodnych powłok diamentowych. Spektroskopia ramanowska jest jednym z ważniejszych narzędzi umożliwiających badanie naprężeń w diamencie gdyż ich obecność znajduje odbicie w przesunięciu linii ramanowskiej. Badania naprężeń przy użyciu tej metody były prowadzone przez licznych autorów [13-21]. Wolny od naprężeń, niezdefektowany monokryształ diamentu posiada jedną, wąską linię ramanowską przy około  $1332\text{ cm}^{-1}$  (wartości podawane w literaturze dla naturalnego i syntetycznego diamentu w temperaturze pokojowej zawierają się pomiędzy  $1332.1\text{ cm}^{-1}$  i  $1332.6\text{ cm}^{-1}$  [15]). Pochodzi ona od trzykrotnie zdegenerowanego, optycznego fononu z centrum strefy Brillouina, o symetrii  $\Gamma_{25}$ . Kiedy niehydrostatyczne (jedno lub dwuosiowe) naprężenia spowodują odstępstwo od symetrii kubicznej degeneracja ta zostaje częściowo lub całkowicie zniesiona a linia ramanowska ulega rozszczepieniu [13,6]. Rozszczepienia tego nie obserwuje się jednak w stosowanej przez nas geometrii ‘backscattering’. Można obserwować natomiast będące skutkiem naprężeń przesunięcie linii ramanowskiej.

Naprężenia własne (residual stress) w powłoce diamentowej są kombinacją głównie dwóch rodzajów naprężeń: naprężeń termicznych („thermal stress”) i wewnętrznych („intrinsic stress”) [20,21]. Naprężenia termiczne powstają podczas chłodzenia powłoki po procesie depozycji i wynikają z różnicy współczynników rozszerzalności cieplnej materiałów powłoki i podłoża. Naprężenia wewnętrzne związane są z defektami jak granice ziaren, dyslokacje, pęcherze (voids), zanieczyszczenia, czy niediamentowe (np. grafitowe) wtrącenia. Naprężenia mogą również powstawać, gdy materiały podłoża i powłoki mimo podobnej struktury różnią się stałą sieci krystalicznej („epitaxial stress”[20]). Jednak to źródło naprężeń nie wydaje się dawać znaczącego przyczynku w przypadku powłoki diamentowej deponowanej na krzemie. Różnice w stałej sieci, pomimo iż dość znaczne ( $a_{\text{diamentu}}=3.567\text{ \AA}$ ,  $a_{\text{krzemu}}=5.430\text{ \AA}$ ) nie tłumaczą jednak charakteru faktycznie obserwowanych naprężeń [22].

Powszechnie uważa się, że spektroskopia ramanowska mierzy sumę naprężeń termicznych i wewnętrznych.

Relację pomiędzy wielkością naprężeń własnych,  $\sigma$ , a przesunięciem linii ramanowskiej w przypadku dwuosiowych naprężeń (powodujących rozszczepienie linii diamentu na singlet i dublet) występujących w polikrystalicznej powłoce diamentowej, podali m.inn. Ager i Drory [13]:

$$\begin{array}{ll} \text{dla singletu} & \sigma = -1.08 \text{ GPa/cm}^{-1} (v_s - v_0) \\ \text{dla dubletu} & \sigma = -0.384 \text{ GPa/cm}^{-1} (v_d - v_0) \end{array}$$

gdzie  $v_0$  jest położeniem nieoprusuniętego, nierozszczepionego maksimum linii ramanowskiej,  $1332 \text{ cm}^{-1}$ ,  $v_s$  i  $v_d$  odpowiednio obserwowanym położeniem singletu i dubletu, a naprężenia,  $\sigma$ , wyrażane są w GPa.

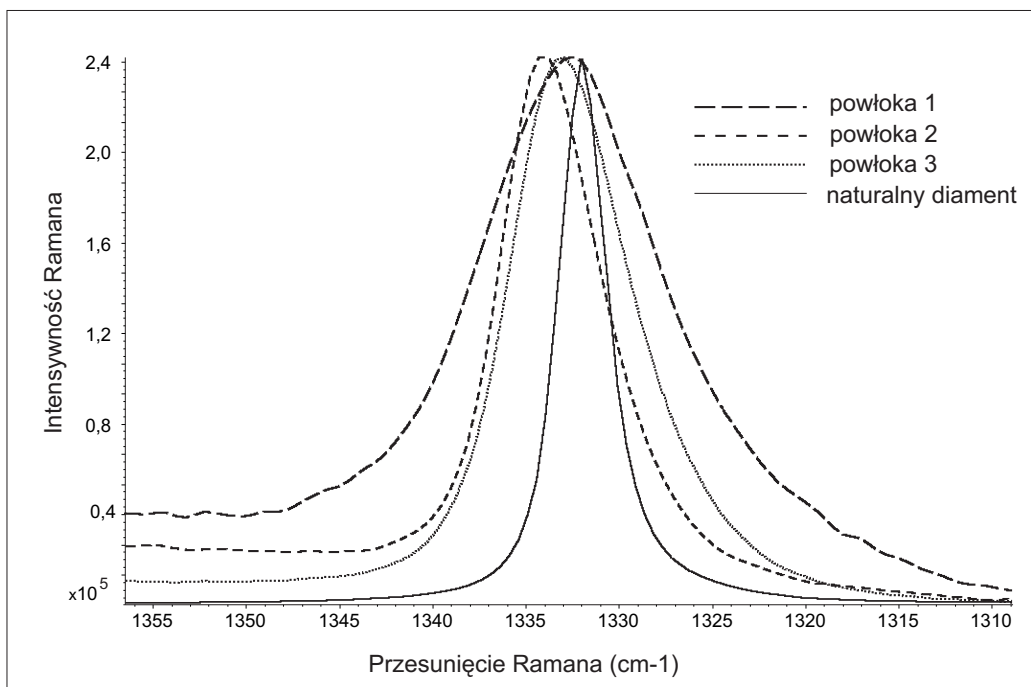
Jeśli rozszczepienie linii ramanowskiej nie jest obserwowane przyjmuje się, że pik występuje pomiędzy singletem i dubletem w położeniu  $\text{położenie} = 1/2(v_s + v_d)$  [18,23], w wyniku czego otrzymujemy zależność:

$$\sigma = -0.567 \text{ GPa/cm}^{-1} (v_m - v_0)$$

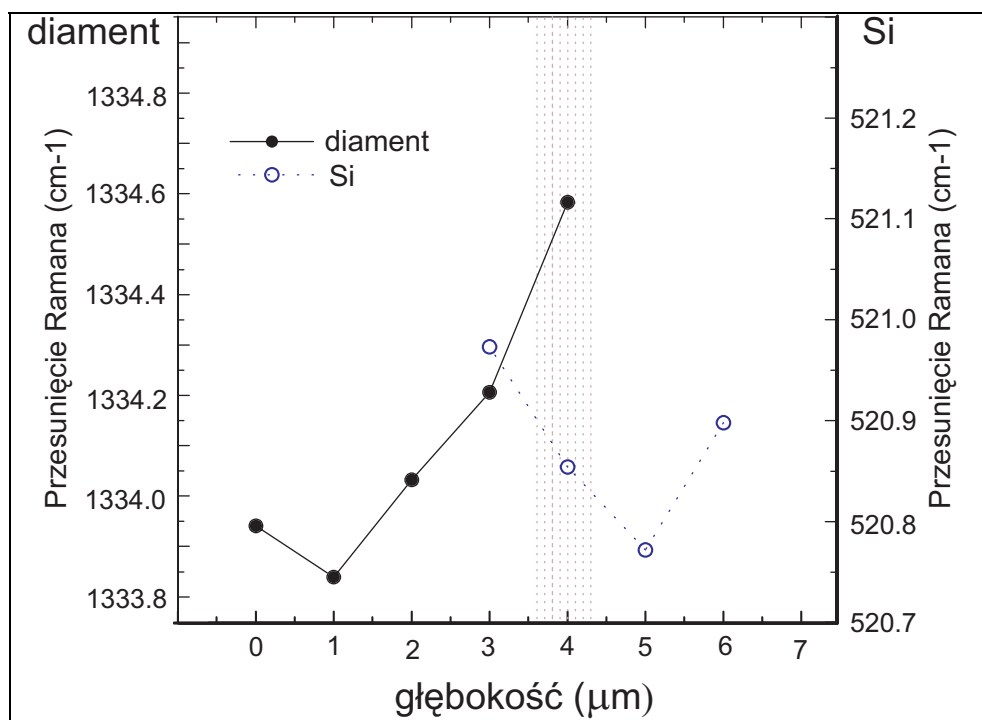
gdzie, jak wyżej,  $v_0=1332 \text{ cm}^{-1}$  a  $v_m$  jest obserwowanym położeniem nierozszczepionej linii ramanowskiej. Ujemna wartość  $\sigma$  odpowiada naprężeniom ściskającym (compressive strain), dodatnia rozciągającym (tensile strain). Powyższa zależność została przez nas użyta dla wyznaczenia naprężeń występujących w naszych powłokach diamentowych.

Dokładne położenia diamentowej linii ramanowskiej zostały wyznaczone z dopasowania do niej funkcji Lorentza. Ich wartości dla poszczególnych powłok podane są w Tabelach 1-3. Graficzne porównanie wielkości przesunięcia linii ramanowskiej dla poszczególnych powłok względem linii naturalnego diamentu przedstawia Rys. 10. Przesunięcie  $\Delta v$  dla powłoki 2 jest największe i wynosi  $1.69 \text{ cm}^{-1}$ , dla powłoki 3  $\Delta v=1.57 \text{ cm}^{-1}$ , natomiast w przypadku powłoki 1, linia ramanowska jest w położeniu bliskim  $1332 \text{ cm}^{-1}$ , traktowanym tu jako położenie wolnego od naprężeń diamentu. (Na Rys. 10 widać jednak niewielkie przesunięcie linii powłoki 1 w stosunku do położenia linii naturalnego diamentu. Wynika to stąd, że nasza próbka naturalnego diamentu posiadała linię ramanowską nie przy  $1332 \text{ cm}^{-1}$  a przy  $1331.94 \text{ cm}^{-1}$ ).





**Rys. 10** Położenie i szerokość pików ramanowskich diamentu wytworzonego w poszczególnych procesach. Dla porównania pokazano linię dla próbki z naturalnego diamentu.

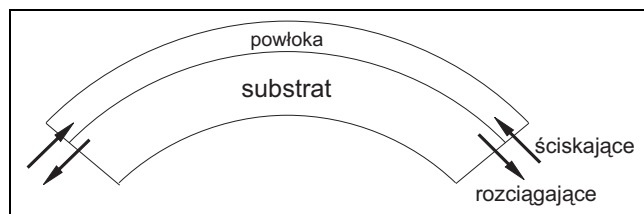


**Rys. 11** Położenie linii ramanowskiej diamentu i krzemu w widmach mierzonych na różnych głębokościach w próbce. Obszar zacieniony przy głębokości 4  $\mu\text{m}$  zaznacza prawdopodobne położenie interfejsu diament/krzemem.

W przypadku powłoki 2 linia ramanowska diamentu wraz z głębokością w próbce przesuwa się w kierunku wyższych częstości, a przesunięcie to jest największe w pobliżu powierzchni krzemowego podłoża (Rys. 11). Zacieniony obszar pokazuje głębokość, przy której intensywność linii ramanowskiej dla krzemu jest największa co wskazuje na to, że widmo pochodzi z powierzchni podkładki krzemowej (głębokość penetracji światła zielonego o długości fali 532 nm w krzemie wynosi około  $1\mu\text{m}$  [24]).

Obliczone z przesunięcia linii ramanowskiej wartości  $\sigma$  dla diamentu wynoszą odpowiednio (Tabela 1a): przy powierzchni powłoki  $-0.96$  GPa a na głębokości  $4\mu\text{m}$ , w pobliżu powierzchni substratu,  $-1.45$  GPa. Jak widać z Tabeli 1b położenie spektralne linii krzemowej wynosi  $520.91\text{ cm}^{-1}$  i  $520.82\text{ cm}^{-1}$  co oznacza, że linia ta jest przesunięta w kierunku niższych częstości w stosunku do nieprzesuniętej linii monokrystalicznego krzemu  $521.05\text{ cm}^{-1}$ . ( $\Delta\nu = -0.14\text{ cm}^{-1}$  i  $-0.23\text{ cm}^{-1}$ , co odpowiada  $\sigma = +0.06$  GPa i  $+0.10$  GPa; naprężenia dla krzemu wyznaczone zostały z zależności (7) w [25]).

Zgodnie z oczekiwaniami naprężenia występujące w powłoce diamentowej w pobliżu krzemowego podłoża mają charakter naprężeń ściskających a w podłożu krzemowym naprężeń rozciągających (Rys. 12)



Rys. 12 Przykład skutku działania naprężeń w podłożu i powłoce.

Naprężenia w powłoce 3 są mniejsze niż w powłoce 2 i wynoszą  $-0.89$  GPa. I w tym przypadku naprężenia mają charakter ściskających. Wartości naprężeń wyznaczone przez innych autorów z badań ramanowskich dla powłok diamentowych na krzemowych podłożach zawierają się w granicach od  $-0.51$  GPa do  $-1.92$  GPa [8].

W najcieńszej powłoce, tj. powłoce 1, przesunięcie linii ramanowskiej w ogóle nie jest obserwowane, co mogłoby sugerować, że naprężenia w niej nie występują. Jednak w tym przypadku obserwujemy znaczne poszerzenie linii ramanowskiej w stosunku do linii obserwowanych dla pozostałych powłok. Poszerzenie takie występuje, kiedy rozmiar krystalitów jest bardzo mały, co ma miejsce w tym przypadku (Rys 4.). Dla bardzo małych ziaren obok poszerzenia linii ramanowskiej następuje również jej przesunięcie w kierunku niższych częstości [26,8]. Na przykład dla ziaren o rozmiarach rzędu  $10\text{ nm}$  wyznaczone z modelu 'phonon confinement' półszerokości położenie linii diamentowej wynoszą odpowiednio  $10\text{ cm}^{-1}$  (wartość bliska uzyskanej przez nas dla powłoki 1) i  $\sim 1330\text{ cm}^{-1}$  [8]. Można się spodziewać, że położenie linii diamentowej dla powłoki 1 jest

wypadkową występowania obu tych zjawisk tj. obecności naprężeń (przesunięcie linii do wyższych częstości) i małego rozmiaru ziaren powodującego przesunięcie linii do niższych częstości.

#### IV Podsumowanie

Badania ramanowskie powłok utworzonych metodą CVD pokazują, że w wyniku zastosowanych przez nas procedur formowania otrzymaliśmy warstwy diamentowe o dobrych parametrach. Zawartość w powłokach innych niż diamentowe form węgla o wiązaniach  $sp^2$  jest bardzo nieznaczna. Półszerokość linii diamentowej mówiąca między innymi o doskonałości strukturalnej diamentu wynosi dla powłok 2 i 3 około  $6\text{ cm}^{-1}$  i  $8\text{ cm}^{-1}$  a więc jest stosunkowo niewielka, co świadczy o dobrej jakości tych powłok. Również naprężenia własne powłok mieszczą się w przedziale obserwowanych przez innych autorów naprężeń w powłokach diamentowych tworzonych na krzemie.

Grubość powłoki 1 jest mniejsza od grubości powłok 2 i 3 otrzymanych przy chłodzonym stoliku i przy obecności niewielkiej ilości tlenu w mieszance gazowej. Ten ostatni fakt może potwierdzać tezę, że proces, w którym rolę atomowego wodoru przejmuje częściowo grupa OH jest wydajniejszy w tworzeniu diamentu. Z tych dwóch powłok powłoka 2, choć krócej deponowana, jest grubsza i wykazuje przy tym wyższe wartości naprężeń. Różnice w tych parametrach przypisujemy nie omawianym tutaj różnicom w szczegółowej historii procesu formowania.

#### Literatura:

- [1] J.E. Butler; R.L. Woodin; L.M. Brown; P. Fallon, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **342** (1993). 209-224
- [2] P.W. May, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **358** (2000) 473-495
- [3] S.T. Lee, Z. Lin, X. Jiang, *Mater. Sci. and Engineering* **25** (1999) 124-154
- [4] J. Robertson, *Mater. Sci. and Engineering*, R 37 (2002) 129-281
- [5] A.M. Zaitsev, *Optical properties of diamond*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2001, Germany
- [6] M.H. Grimsditch, E. Anastassakis, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **18** (1978) 901-904
- [7] L. Bergman and R.J Nemanich, *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 6709-6719
- [8] J.W. Ager III, D.K. Veirs, and G.M. Rosenblatt, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 6491-6499

- [9] L. Fayette, M. Mermoux, B. Marcus, F. Brunet, P. Germi, M. Pernet, L. Abello, G. Lucazeau, J. Garden, *Diamond Relat. Mater.*, **4** (1995) 1243-1250
- [10] S. Praver and R.J. Nemanich, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **362** (2004) 2537-2565
- [11] A.C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 121405-1-4
- [12] M.J. Paterson, *Diamond Relat. Mater.* **5** (1996) 1407-1413
- [13] J.W. Ager III and M.D. Drory, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 2601-2607
- [14] E. Anastassakis, *J. Appl. Phys.*, **86** (1999) 249-258
- [15] L. Bergman and R.J. Nemanich, *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 6709-6719
- [16] S.A. Catledge and Y.K. Vohra, *J. Appl. Phys.*, **78** (1995) 7053-7058
- [17] K.H. Chen, Y.L. Lai, J.C. Lin, K.J. Song, L.C. Chen, C.Y. Huang, *Diamond Relat. Mater.* **4** (1995) 460-463
- [18] Q.H. Fan, J. Gracio, E. Pereira *Diamond Relat. Mater.* **9** (2000) 1739-1743
- [19] I.I. Vlasov, V.G. Ralchenko, E.D. Obraztsova, A.A. Smolin, and V.I. Konov, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 1789-1791
- [20] Ch.T. Kuo, Ch.R. Lin H.M. Lien, *Thin Solid Films* **290-291** (1996) 254-259
- [21] Y. Fu, H. Du, Ch.Q. Sun, *Thin Solid Films* **424** (2003) 107-114
- [22] M.Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, and A. Ishitani, *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 2608-2610
- [23] V.G. Ralchenko, A.A. Smolin, V.G. Pereverzev, E.D. Obraztsova, K.G. Korotoushenko, V.I. Konov, Yu.V. Lakhotkin, E.N. Loubnin, *Diamond Relat. Mater.* **4** (1995) 754-758
- [24] A. Matsuno, E. Takii, T. Eto, K. Kurobe, K. Shibahara, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **237** (2005) 136-141
- [25] I. De Wolf, Ch. Jian, W. M. van Spengen, *Optics and Lasers in Engineering* **36** (2001) 213-223
- [26] M. Yoshikawa, Y. Mori, M. Maegawa, G. Katagiri, H. Ishida, and A. Ishitani, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 3114

## ANEKS

### **Szczegółowy opis reaktora AX52050-S 5 kW produkcji SEKI Technotron Corp.**

Reaktor posiada w wyposażeniu dwa stoliki (chłodzony oraz grzany), na których umieszcza się podłoża. Na podłożach następuje depozycja warstwy diamentowej w warunkach obniżonego ciśnienia gazów oraz przy wykorzystaniu reakcji chemicznych wspomaganych plazmą mikrofalowego wyładowania elektrycznego (ang. Plasma Enhanced Microwave Chemical Vapour Deposition).

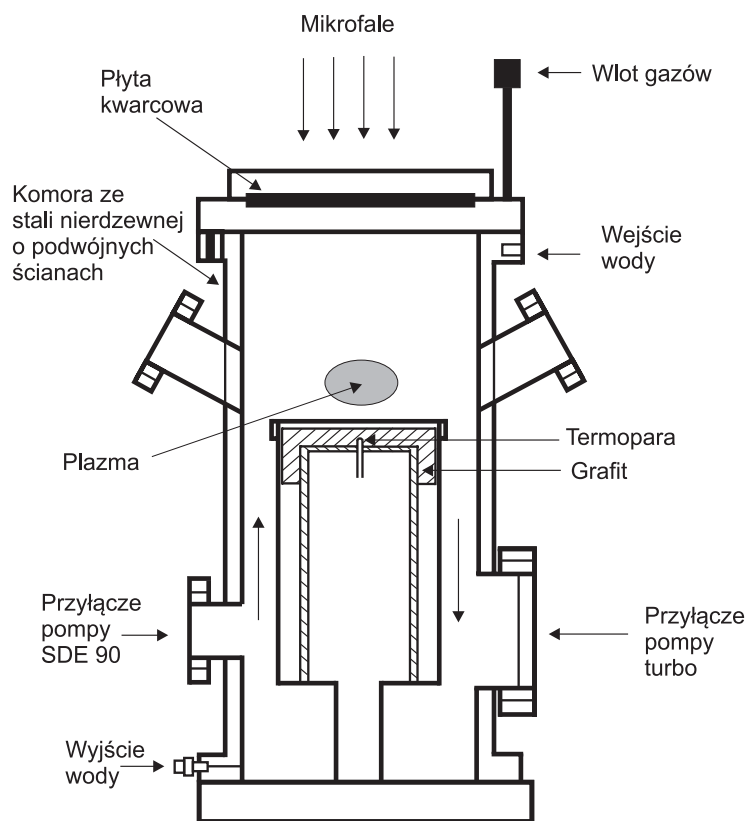
W reaktorze AX52050-S wyróżniamy następujące układy funkcjonalne :

1. Komorę CVD, w której następuje depozycja Rys. 1
2. Układ mikrofalowy Rys. 2
3. Układ próżni Rys 3
4. Układ zasilania i regulacji gazów dostarczanych do komory CVD Rys 4
5. Układ chłodzenia
6. Układ sterowania i zasilania
7. Elementy diagnostyczne :
  - pirometr Wiliamson PRO92-38-C-SFOV5IN/50-6Q-00AL-10C-NIST
  - spektrometr optyczny USB4000 prod. Ocean Optics
  - Kwadrupolowy Spektrometr Mas QMS 100 (produkcji SRC – Standfort Research System)

Ad. 1

### Komora reaktora CVD

Komora reaktora CVD typu Astex wykonana jest z stali nierdzewnej. Ścianki komory są elektropolerowane. Komora wyposażona jest w płaszcz wodny. W jej górnej części znajduje się pierścień, w którym zamocowana jest rurka doprowadzająca mieszaninę gazów do wnętrza komory. Wewnątrz pierścienia umieszczone jest okno kwarcowe. Okno uszczelnia komorę i jest przenikliwe dla promieniowania elektromagnetycznego o częstotliwości 2.45 GHz. Poniżej przedstawiono poglądowy rysunek komory reaktora CVD. Rysunek zaczerpnięto z pracy M. Funer, C. Wild, and P. Koidl, *Surf. Coat. Technol.*, **74-5** (1995) 221.



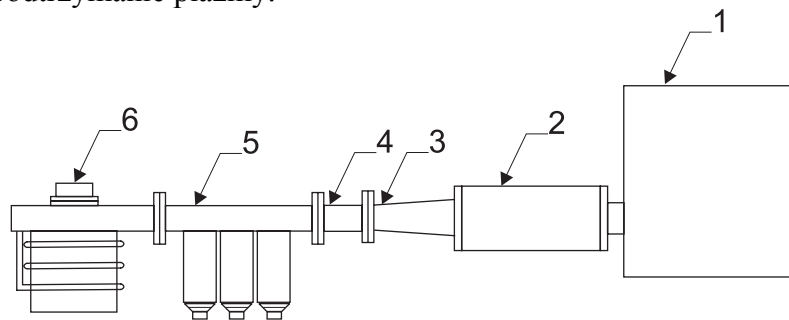
Rys. 1 Poglądowy rysunek komory reaktora CVD typu Astex

Ad. 2

### Układ mikrofalowy (Rys. 2).

Elementami układu mikrofalowego są :

1. Magnetron Astex ( Applied Science and Technology Inc.) model FI2011 6.0 kW wraz z zasilaczem będący źródłem mikrofal o częstotliwości 2.45 GHz (długość fali 12.26 cm) - standardowa częstotliwość stosowana w kuchenkach mikrofalowych
2. Układ : rezonator/sprzęgacz kierunkowy/obciążenie pozorne
3. Sprzęgacz
4. Sprzęgacz półfalowy
5. Falowód o długości 9 cali (22.86 cm) z potrójnym stroikiem z odległością między stroikami  $\lambda/4$  (AX3041 prod. Astex Products) . Zadaniem elementu jest minimalizacja mocy odbitej w układzie.
6. Rezonator „symetrii plazmy” (ang. SPC Symetric Plasma Coupler )  
Zadaniem elementu jest uzyskanie symetrycznego pola elektromagnetycznego rodzaju  $TM_{01}$ , które zapewnia symetrię plazmy.
7. Komora CVD, która jest rezonatorem, w którym następuje „zapalenie” i podtrzymanie plazmy.



- 1 - Magnetron
- 2 - układ : rezonator/sprzęgacz kierunkowy/obciążenie pozorne ( chłodzone wodą )
- 3 - sprzęgacz
- 4 - sprzęgacz półfalowy
- 5 - falowód z z układem strojenia
- 6 - rezonator SPC

Rys. 2 Schemat poglądowy układu generacji i transmisji promieniowania mikrofalowego.

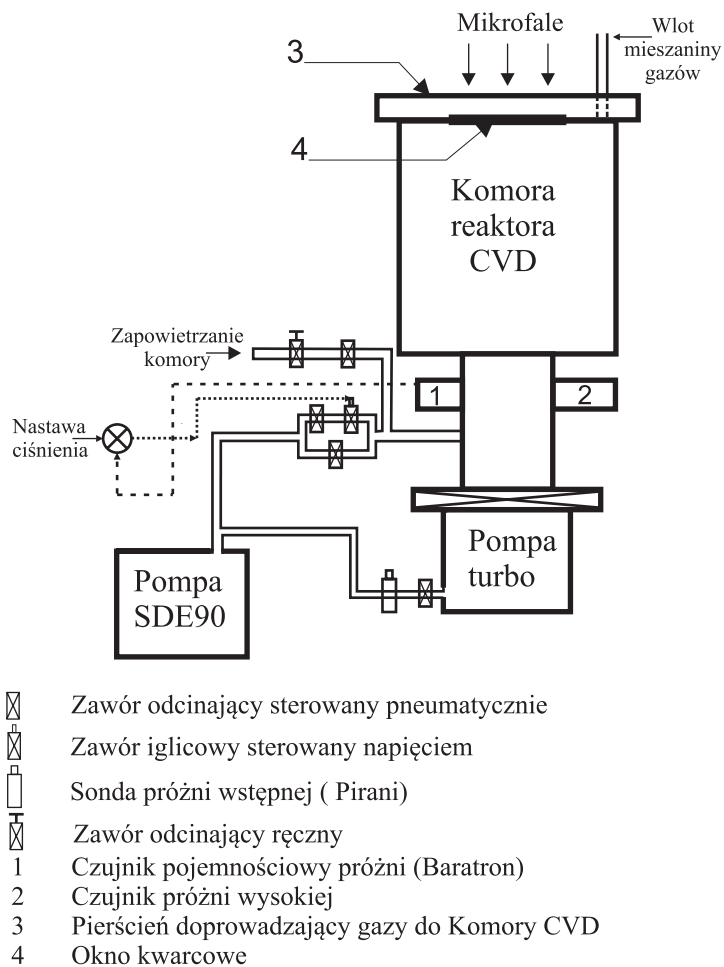
Ad. 3

**Układ próżniowy (Rys. 3).**

W skład układu próżniowego wchodzi następujące elementy:

1. Komora reaktora CVD
2. Bezolejowa pompa SDE90 próżni roboczej (w trakcie depozycji) produkcji Kashiyama Ind. LTD. Prędkość pompowania 1300 l/min, próżnia końcowa  $10^{-3}$  Torr. Pompa jest chłodzona wodą.
3. Pompa turbomolekularna typu TG390M CAB produkcji Osaka Vacuum LTD. z łożyskiem magnetycznym. Prędkości pompowania 290 l/s ( $H_2$ ), 340 l/s ( $N_2$ ), chłodzona powietrzem, prędkość obrotów 40 800 obr/min.
4. Mierniki próżni : -
  - a. Niskiej : Baratron typu 624 B
  - b. Wysokiej : próżniowa lampa jonizacyjna Bayard'a-Alpert'a typu GW-100F produkcji Standfort Research System z zakresie pomiarowym od  $2 \times 10^{-10}$  do  $1 \times 10^{-3}$  Torr o podwójnym włóknie żarzonem z wolframu i czułości 10/Torr ( dla  $N_2$ ).
  - c. Niskiej : Pirani Enhanced Gauge PG105-UHV produkcji Standfort Research System. Zakres pomiarowy : 1 atm –  $10^{-4}$  Torr.Czujniki b i c podłączone są do kontrolera IGC100 produkcji Standfort Research System, natomiast czujnik a pracuje w pętli ujemnego sprzężenia zwrotnego zapewniającej stałe ciśnienie gazów w komorze reaktora w trakcie procesu depozycji.
5. Zawory próżniowe sterowane pneumatycznie
6. Zawór iglicowy sterowany elektrycznie typu 148J produkcji MKS Instruments Inc. Zakres przepływu : 10 – 5000 sccm ( dla  $N_2$ ). Zawór ten pracuje w pętli ujemnego sprzężenia zwrotnego. Zadaniem pętli jest utrzymanie stałego ciśnienia gazów w komorze CVD w trakcie procesu depozycji.





Rys. 3 Poglądowy schemat układu próżniowego reaktora AX52050-S.

Ad. 4

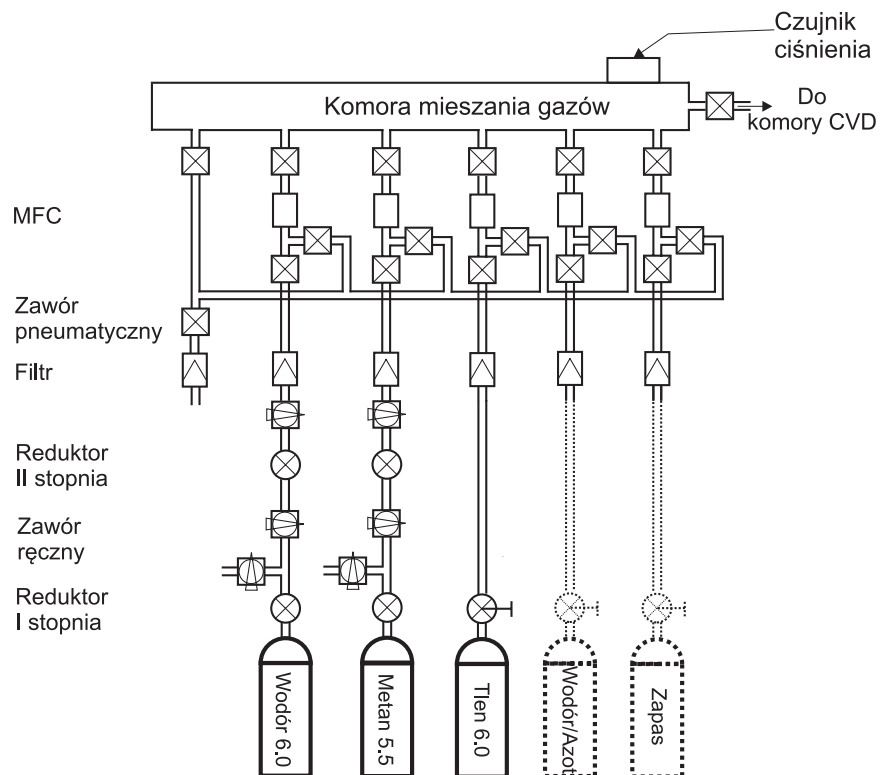
#### Układ zasilania i regulacji gazów dostarczanych do komory reaktora CVD

W skład układu zasilania wchodzi 5 linii zasilających :  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $O_2$ , mieszaniny  $H_2/N_2$  ( $N_2$  na poziomie ppm), oraz linia rezerwowa.

Każda z linii zasilających składa się z :

- Filtru gazu
- Zaworów odcinających sterowanych pneumatycznie
- Przepływomierza (MFC-790C prod. Aera) o odpowiednim dla danego gazu zakresie ( w jednostkach sccm – standardowy ( 1 atm, 0°C)  $cm^3$  gazu na minutę )

Linie zasilające doprowadzone są do komory mieszania gazów, która wyposażony jest w czujnik ciśnienia przerywający proces depozycji jeżeli ciśnienie w komorze mieszania gazów wzrośnie powyżej 240 Torr.



Rys.4 Schemat poglądowy układu zasilania gazami reaktora CVD

Ad. 5

### Układ chłodzenia

Zamknięty układ chłodzenia o pojemności 600 l, ze stabilizacją temperatury, dostarcza wodę do następujących elementów reaktora AX52050-S 5 kW :

1. Komory reaktora CVD rys.1
2. Magnetronu Astex ( Applied Science and Technology inc.) model FI2011 6.0 kW rys.3 (1)
3. Stolika w komorze reaktora CVD
4. Obciążenia pozornego rys 3 (2)
5. Zasilacza magnetronu
6. Pompy SDE90 rys. 4

W układzie chłodzenia zainstalowano pompę wodną zwiększającą ciśnienie do 5 atm. oraz wiatrak chłodzący dodatkowo powietrzem rezonator SPC (6) rys.3.

Ad. 6

### **Układ sterowania i zasilania**

W skład układu sterowania i zasilania reaktora AX52050-S wchodzi następujące elementy:

- Komputer Panelowy z ekranem dotykowym – umożliwia:
  - sterowanie: zaworami pneumatycznymi, włączanie i wyłączanie pomp próżniowych,
  - odczyt: temperatury substratu mierzonego pirometrem, mocy odbitej i dostarczanej do obciążenia.
- Moduł sterowania i pomiaru pozycji stolika w komorze CVD
- Moduł próżniowy IGC100
- Zasilacz magnetronu
- Zasilacz stolika grzanego PEII 5k stosowany w trakcie procesu BEN (Bias Enhanced Nucleation)
- Zasilacz Sorensen DCS600 1.7E 0-600V. 0-1.7A stosowany w trakcie procesu BEN

Ad. 7

### **Elementy diagnostyczne**

1. Pirometr Williamson PRO92-38-C-SFOV5IN/50-6Q-00AL-10C-NIST.  
Jest to pirometr dwupasmowy (ang. two – wavelength pyrometr). Zakres pomiarowy pirometru wynosi 450°C - 1375°C,  
pole pomiarowe (FOV) – uśredniony sygnał z koła o średnicy 12.7 cm przy odległości pomiarowej 127 cm ; 2.54 mm@127 cm
2. Spektrometr optyczny USB4000 produkcji Ocean Optics wraz z oprogramowaniem Spectra Suite.  
Zakres pomiarowy : 200 – 1100 nm.
3. Kwadrupolowy Spektrometr Mas RGA100 ( produkcji SRC – Standfort Research System ) wraz oprogramowaniem.  
Zakres analizowanych mas : 1 – 100 amu, zdolność rozdzielcza lepsza niż 0.5 amu. Ten typ analizatora masowego możemy stosować przy próżni lepszej niż  $10^{-4}$  Torr.