

06;07

## Прозрачные и проводящие наноалмазные пленки, легированные бором

© Н.А. Феоктистов, С.А. Грудинкин, М.В. Рыбин, А.Н. Смирнов,  
А.Е. Алексенский, А.Я. Вуль, В.Г. Голубев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
E-mail: Grudink@gvg.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 8 октября 2010 г.

Методом микроволнового плазмохимического осаждения из газовой фазы получены легированные бором наноалмазные (НА) пленки на кварцевой подложке. Показано, что использование режимов осаждения, обеспечивающих выращивание легированных НА-пленок, в совокупности с нанесением начального нуклеационного слоя детонационных наноалмазов с небольшой шероховатостью ( $< 15 \text{ nm}$ ) и с большим числом центров зародышеобразования алмазной фазы на единицу площади ( $> 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ), дает возможность получать прозрачные в УФ-видимой области спектра проводящие НА-пленки. Исследовано изменение их прозрачности и проводимости в зависимости от концентрации бора и содержания метана в газовой смеси метан–водород.

Прозрачные в ультрафиолетовой (УФ) области спектра проводящие наноалмазные (НА) пленки необходимы для создания УФ-фотопреобразователей [1] и электролюминесцентных структур [2]. В УФ-диапазоне спектра особое внимание необходимо уделять получению гладких поверхностей НА-пленок, чтобы уменьшить потери, связанные с рассеянием света на интерфейсах приборных устройств.

Целью данной работы является получение методом микроволнового плазмохимического осаждения из газовой фазы (MWPECVD) легированных бором НА-пленок на кварцевой подложке с шероховатостью поверхности, не превышающей  $15 \text{ nm}$ , а также исследование изменения их прозрачности и проводимости в зависимости от концентрации бора и содержания метана в газовой смеси метан–водород.

На первом этапе с помощью оригинального метода аэрозольного распыления водной суспензии детонационных наноалмазов (ДНА) [3] на подложки наносились центры зародышеобразования алмазной фазы. Метод не требует ни прогрева подложек до температуры более  $150^\circ\text{C}$ ,

ни их обработки в ультразвуковой ванне, что позволяет наносить такие нуклеационные центры практически на любые подложки, в том числе стеклянные и кварцевые.

Водная суспензия ДНА, применяемая при аэрозольном распылении, готовилась следующим образом. В качестве исходного материала использовался промышленный порошок ДНА производства ФГУП СКТБ „Технолог“ (С.-Петербург), полученный детонацией стандартной смеси тринитротолуол/гексоген (соотношения 60/40) и выделенный методом окисления неалмазного углерода азотной кислотой под давлением [4]. Образцы были подвергнуты дополнительной очистке от металлических примесей [5]. Контроль степени очистки от примесей железа осуществлялся по способу, предложенному в [6]. Из полученной водной суспензии методом центрифугирования выделялась фракция со средним размером агломератов частиц ДНА приблизительно 40 nm, что контролировалось методом динамического светового рассеяния с использованием прибора Malvern Zetasizer ZN 3600e.

Параметры процесса нанесения агломератов ДНА были следующие: весовая концентрация ДНА в суспензии  $K = 0.0005\%$ , давление распыляющего газа (аргон или азот)  $3 \text{ kg/cm}^2$ , расход распыляющего газа  $6000 \text{ sccm}$  ( $\text{cm}^3$  газа при нормальных условиях в минуту), расход суспензии  $0.1 \text{ cm}^3/\text{min}$ , температура подложки  $110^\circ\text{C}$ , расстояние от сопла инжектора аэрозоли до центра подложки  $150 \text{ mm}$ .

Агломераты ДНА наносились на кварцевые подложки размером  $15 \times 15 \times 1 \text{ mm}$ . По данным сканирующей зондовой микроскопии число нанесенных агломератов на единицу площади поверхности и их средняя квадратичная шероховатость ( $S_q$ ) составляли соответственно  $10^{10} - 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  и  $10 - 14 \text{ nm}$ .

Последующий рост НА-пленок проводился методом MWPECVD в смеси метана (0.3, 1.3 и 3%) с водородом. В качестве легирующей примеси использовался диборан ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ). Параметры осаждения были следующие: микроволновая мощность  $600 \text{ W}$  ( $2.45 \text{ GHz}$ ), температура подложки  $700^\circ\text{C}$ , расход водорода  $500 \text{ sccm}$ , расход метана  $1 - 15 \text{ sccm}$ , концентрация диборана в газовой смеси  $0 - 150 \text{ ppm}$ , давление  $15 \text{ Torr}$ , скорость роста  $3 - 9 \text{ nm/min}$ .

Толщина растущей пленки контролировалась методом *in situ* интерферометрии на длине волны  $970 \text{ nm}$ , выделяемой из сплошного спектра лампы накаливания интерференционным фильтром с шириной полосы  $10 \text{ nm}$ . При различных концентрациях метана и диборана в газовой

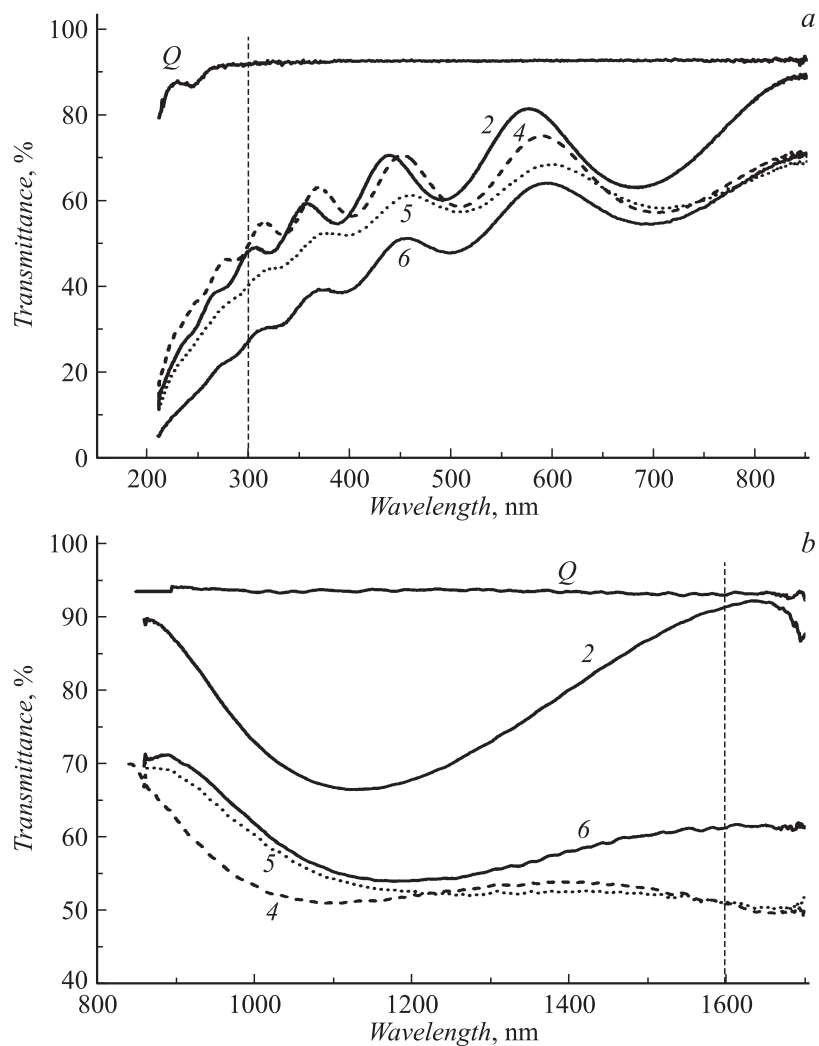
Параметры процесса осаждения и характеристики наноалмазных пленок ( $d = 300 \text{ nm}$ ) на кварцевых подложках при различных уровнях легирования дибораном и концентрациях метана в газовой смеси  $\text{CH}_4\text{-H}_2$

№	$\text{CH}_4, \%$	$\text{B}_2\text{H}_6, \text{ppm}$	$\sigma, \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$S_q, \text{nm}$	$\alpha, \text{cm}^{-1}$ ( $\lambda \sim 1600 \text{ nm}$ )	$T, \%$ ( $\lambda = 300 \text{ nm}$ )
1	1.3	0	$10^{-10}$	11–13	0	48
2	1.3	0.1	$2 \cdot 10^{-4}$	11–13	$3 \cdot 10^2$	48
3	1.3	2	$10^{-3}$	11–13	$10^3$	49
4	1.3	150	5	11–13	$1.6 \cdot 10^4$	51
5	0.3	150	4	11–14	$1.6 \cdot 10^4$	41
6	3	150	0.5	11–13	$1.2 \cdot 10^4$	28

смеси рост пленки останавливался после второго максимума в отражении, что соответствовало толщине выращенной пленки  $d = 300 \text{ nm}$  [7]. Параметры процесса осаждения и характеристики полученных пленок представлены в таблице.

Для измерения проводимости ( $\sigma$ ) на выращенные пленки наносились серебряные проводящие контакты с промежутком между ними  $2 \times 5 \text{ mm}$ . Измерения шероховатости выполнялись сканирующим зондовым микроскопом „Смена“ на поле сканирования  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ . Рамановские исследования проводились при комнатной температуре на спектрометрической установке Horiba Jobin-Yvon T64000, оснащенной конфокальным микроскопом. В качестве источника возбуждения использовался  $\text{Ar}^+$ -лазер (длина волны  $\lambda = 514 \text{ nm}$ ). Для исключения локального разогрева плотность лазерного излучения на образце составляла  $0.03 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ . Калибровка спектрометра проводилась по лазерной линии и по линии тестового образца Si (111).

Измерения спектров пропускания в диапазоне  $210\text{--}850 \text{ nm}$  выполнялись на двулучевом спектрофотометре PerkinElmer Lambda 650 в линейно поляризованном свете. Площадь поперечного сечения сигнального пучка в области образца составляла величину не более  $2 \text{ mm}^2$  при угловой расходимости менее  $3^\circ$ . Образцы были ориентированы с помощью зеркального рефлекса таким образом, что сигнальный пучок падал на образец под нормальным углом. Регистрация спектров пропускания в диапазоне длин волн  $850\text{--}1600 \text{ nm}$  выполнялась с помощью спектрометра фирмы „Ocean Optics“ NIR512 при нормальном угле падения излучения на образец. Спектры записывались с участка образца площадью  $1 \text{ mm}^2$ .



**Рис. 1.** Пропускание в УФ-видимой (а) ближней ИК (b) областях спектра наноалмазных пленок на кварцевых подложках. Цифры, обозначающие спектры, соответствуют номерам образцов в таблице. Q — спектр пропускания кварцевой подложки толщиной 1 мм.

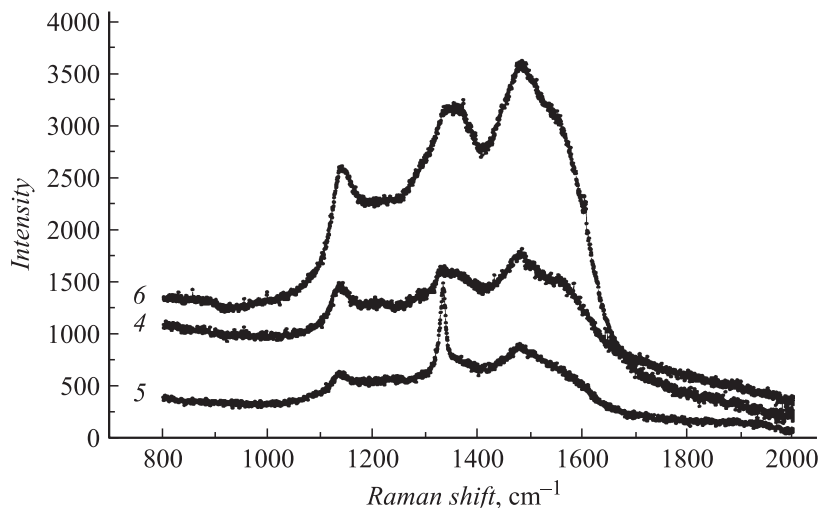
На рис. 1 представлены спектры пропускания НА-пленок, полученных при различных концентрациях диборана и метана в газовой смеси. Для сравнения также приведен спектр пропускания кварцевой подложки.

Для пленок, полученных из газовой смеси с концентрацией метана 1.3%, наблюдается совпадение значений коэффициентов пропускания нелегированной алмазной пленки № 1 на кварцевой подложке (не приведено на рис. 1, *b*; см. таблицу) и отдельной кварцевой подложки в длинноволновой области спектра ( $\sim 1600$  nm), а также небольшое отличие для слаболегированной пленки (спектр 2), что свидетельствует об отсутствии заметного поглощения и рассеяния в этой области спектра. Это позволило по величине пропускания в длинноволновых максимуме и минимуме, а также их спектральному положению оценить [7] показатель преломления и толщину пленки № 1, которые составили соответственно  $n = 2.3$  и  $d = 340$  nm. Отсутствие заметного рассеяния в длинноволновой области спектра также позволило по величинам коэффициента пропускания в экстремумах определить коэффициенты поглощения ( $\alpha$ ) для разных уровней легирования, которые приведены в таблице.

В коротковолновой области спектра уменьшение пропускания НА пленок обусловлено рассеянием на шероховатостях поверхности и поглощением, связанным с  $sp^2$ -компонентой состава и дефектностью пленок [8–10]. В нашем случае, когда средняя квадратичная шероховатость пленок составляет 10–14 nm, рассеяние света должно приводить к уменьшению значения коэффициента пропускания в максимуме интерференции до 70–80% (длина волны 300 nm) [11]. На рис. 1, *a* значения коэффициентов пропускания всех измеренных пленок значительно меньше этой величины, что свидетельствует о доминирующем вкладе поглощения и в коротковолновой области.

Таким образом, как видно из таблицы, для образцов № 1–4 по мере легирования дибораном происходит увеличение проводимости и коэффициента поглощения в ближней ИК-области, при этом значения шероховатости поверхности и пропускания в УФ-области остаются неизменными.

С целью проверки влияния концентрации метана в газовой смеси на характеристики сильнолегированных НА-пленок также были осаждены пленки при концентрациях метана 0.3 at.% (образец № 5) и 3 at.% (образец № 6).



**Рис. 2.** Спектры рамановского рассеяния света легированных бором (150 ppm) наноалмазных пленок при разном содержании метана в газовой смеси. Цифры, обозначающие спектры, соответствуют номерам образцов в таблице.

Рамановские спектры НА-пленок с максимальным легированием бором (150 ppm), полученных при различных концентрациях метана в газовой смеси, представлены на рис. 2. В этих спектрах различаются линии  $1135\text{ cm}^{-1}$ ,  $1329\text{ cm}^{-1}$ ,  $1350\text{ cm}^{-1}$ ,  $1475\text{ cm}^{-1}$  и  $1550\text{ cm}^{-1}$ . Узкая полоса  $1329\text{ cm}^{-1}$  (спектр 5) свидетельствует о присутствии в пленке алмазной фазы. Сдвиг полосы в меньшие по сравнению с кристаллическим алмазом ( $1332\text{ cm}^{-1}$ ) частоты обусловлен механическими напряжениями в пленке, возникающими при ее охлаждении после окончания процесса осаждения [12]. Линии  $1350\text{ cm}^{-1}$  и  $1550\text{ cm}^{-1}$  соответствуют *D*- и *G*-модам, появление которых обусловлено присутствием  $sp^2$ -гибридизованного углерода [13]. Отметим, что сечение рамановского рассеяния на  $sp^2$ -гибридизованном углероде примерно в 50 раз больше, чем сечение рассеяния на  $sp^3$ -гибридизованном углероде [13]. Линия в области  $1135\text{ cm}^{-1}$  связывается с присутствием в пленке нанокристаллического алмаза [14]. По мнению же авторов работ [15,16], пики  $1135\text{ cm}^{-1}$  и  $1475\text{ cm}^{-1}$  обусловлены наличием трансполиацитиленовых (trans-polyacetylene) включений на границах НА-кристаллитов.

При увеличении содержания метана в газовой смеси наблюдалось снижение проводимости и пропускания в УФ-области (см. таблицу), что объясняется увеличением доли  $sp^2$ -гибридизованного углерода (рис. 2). При уменьшении концентрации метана на изображении поверхности выращенной пленки, полученной сканирующим зондовым микроскопом, проявляются особенности рельефа с латеральным размером около 100 nm, что обуславливает увеличение рассеяния в УФ-области и, следовательно, уменьшение пропускания на длине волны света 300 nm (см. таблицу). Отметим, что шероховатость пленок практически не зависит от концентрации метана и диборана. Это свидетельствует о том, что морфология поверхности тонкой (300 nm) алмазной пленки задается в основном не режимами роста. Определяющими параметрами являются число центров зародышеобразования алмазной фазы на единицу площади и шероховатость начального нуклеационного слоя.

Таким образом, использование режимов осаждения, обеспечивающих выращивание легированных НА-пленок, в совокупности с нанесением начального нуклеационного слоя с небольшой шероховатостью ( $< 15$  nm) и с большим числом центров зародышеобразования алмазной фазы на единицу площади ( $> 10^{10}$  cm $^{-2}$ ) дает возможность получать на оптически прозрачной подложке тонкие прозрачные и проводящие НА-пленки с достаточно высокими электропроводностью и оптическим пропусканием в УФ-видимой области спектра.

Авторы благодарны В.Ю. Давыдову за обсуждение результатов исследований рамановских спектров.

Работа поддержана грантами Минобрнауки (ГК № 02.740.11.0108), РФФИ (проект № 09-03-12153-ОФИ-м) и программой фундаментальных исследований президиума РАН „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“.

## Список литературы

- [1] Wang W.L., Liao K.J., Cai C.Z., Zhu Y.B., Ma Y., Liao H.Y. // *Diamond. Relat. Mater.* 2003. V. 12. N 8. P. 1385–1388.
- [2] Tadjer M.J., Hobart K.D., Caldwell J.D., Butler J.E., Liu K.X., Eddy C.R., Gaskill D.K., Lew K.K., Van Mil B.L., Myers-Ward R.L., Ancona M.G., Kub F.J., Feygelson T.I. // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. P. 163508.
- [3] Виноградов А.Я., Голубев В.Г., Феоктистов Н.А. Заявка на патент РФ № 2009125117 от 30.06.2009, решение о выдаче патента от 06.05.2010.

- [4] Байдакова М.В., Вуль А.Я., Сиклицкий В.И., Фалеев Н.Н. // ФТТ. 1998. Т. 40. В. 4. P. 776–780.
- [5] Алексенский А.Е., Вуль А.Я., Яговкина М.А. / Патент РФ 2322389 с приоритетом от 20.04.2008.
- [6] Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Вейнгер А.И., Вуль А.Я., Вуль С.П., Яговкина М.А. / Патент РФ 2322389 с приоритетом от 06.10.2008.
- [7] Swanepoel R. // J. Phys. E: Sci. Instrum. 1983. V. 16. P. 1214–1222.
- [8] Yin Z., Akkerman Z., Yang B.X., Smithe F.W. // Diamond Rel. Mater. 1997. V. 6. N 1. P. 153–158.
- [9] Chen L.C., Wang T.Y., Yang J.R., Chen K.H., Bhusari D.M., Chang Y.K., Hsieh H.H., Pong W.F. // Diamond Relat. Mater. 2000. V. 9. N 3–6. P. 877–882.
- [10] Chen L.C., Kichambare P.D., Chen K.H., Wu J.-J., Yang J.R., Lin S.T. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. N 1. P. 753–759.
- [11] Ulczynski M.J., Wright B., Reinhard D.K. // Diamond Relat. Mater. 1998. V. 7. N 11–12. P. 1639–1646.
- [12] Feoktistov N.A., Golubev V.G., Grudinkin S.A., Perova T.S., Vul'A Ya. Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond. Springer, 2005. P. 145–156.
- [13] Leeds S.M., Davis T.J., May P.W., Pickard C.D.O., Ashfold M.N.R. // Diamond Rel. Mater. 1998. V. 7. N 2–5. P. 233–237.
- [14] Gruen D. // Annu. Rev. Sci. 1999. V. 29. P. 211–259.
- [15] Ferrari A.C., Robertson J. // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 121405 (R).
- [16] Preiffer R., Kuzmany H., Salk N., Günter B. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. N 23. P. 4149–4151.