

07;11;12

# Исследование поликристаллических алмазных пленок, легированных бором, методами спектроскопии рамановского рассеяния и спектроскопии оптического поглощения

© В.А. Кривченко, Д.В. Лопаев, П.В. Минаков, В.Г. Пирогов,  
А.Т. Рахимов, Н.В. Суетин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Институт ядерной физики,  
119992 Москва, Россия  
e-mail: victi81@mail.ru

(Поступило в Редакцию 12 декабря 2006 г. В окончательной редакции 13 марта 2007 г.)

Исследовано влияние степени легирования бором поликристаллических алмазных пленок на их рамановские спектры и спектры поглощения излучения в видимом диапазоне (от 200 до 1000 nm). Показано, что в рамановском спектре поликристаллической алмазной пленки при увеличении концентрации атомов бора появляется ряд новых особенностей, обусловленных влиянием атомов бора на алмазную решетку. Представлены зависимости, связывающие эти особенности с концентрацией бора в пленках. Кроме того, спектры поглощения выявили наличие пика, максимум интенсивности которого соответствует фотонам с энергией около 2 eV.

PACS: 78.30.-j, 78.30.Ly, 78.40.-q, 78.40.Pg

## Введение

Легированный бором алмаз является полупроводником *p*-типа и вследствие своих уникальных природных свойств представляется перспективным материалом для микроэлектроники [1–3].

При высокой концентрации легирующей примеси у алмаза проявляется ряд интересных свойств, которые представляют как научный, так и практический интерес. Так, в [4] было показано, что при концентрации бора, превышающей  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , алмаз начинает обладать металлической проводимостью, а при концентрации в нем бора  $> 2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  — проявляет свойства сверхпроводника при  $T = 4 \text{ K}$  [5]. Был проведен ряд теоретических расчетов для объяснения зависимости проводимости от степени легирования бором [6,7]. Однако до сих пор нет единого представления о поведении бора в алмазной решетке при сильных степенях легирования. То же самое относится и к поведению бора в поликристаллических алмазных пленках, которые, как правило, представляют собой смесь фаз  $sp^3$  и  $sp^2$ . В связи с этим представляет интерес исследовать влияние степени легирования на оптические свойства поликристаллических алмазных пленок, чему и посвящена настоящая работа.

Методами спектроскопии рамановского рассеяния и спектроскопии оптического поглощения в диапазоне от 200 до 1000 nm исследовались поликристаллические алмазные пленки, выращенные методами газофазного осаждения с активацией СВЧ-разрядом с различной степенью легирования бором.

## Эксперимент

Поликристаллические алмазные пленки были выращены на подложке из кремния ([100] КЭФ 20) методом плазмохимического осаждения по технологии PECVD из плазмы СВЧ-разряда в смеси водорода с парами этилового спирта (детали эксперимента описаны в [8]). В качестве источника бора служил триметилборат (ТМБ), который добавлялся в спирт в необходимой концентрации. Толщина полученных пленок была примерно равна  $4 \mu\text{m}$ . Процентное содержание бора в пленках определялось методом вторичной ионной масс-спектропии.

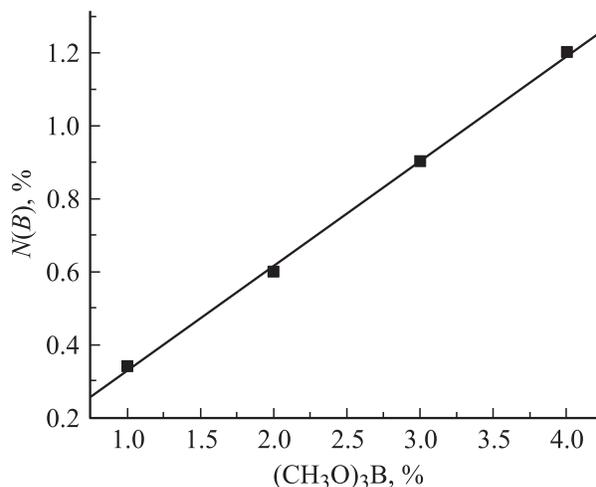


Рис. 1. Зависимость концентрации атомов бора в пленке  $N(B)$  от концентрации триметилбората  $((\text{CH}_3\text{O})_3\text{B})$  в рабочей смеси.

На рис. 1 показана зависимость концентрации атомов бора в пленке  $N(B)$  от концентрации ТМБ в рабочей смеси. Как видно, эта зависимость линейна, т.е. с увеличением концентрации ТМБ пропорционально увеличивается и концентрация бора в образце.

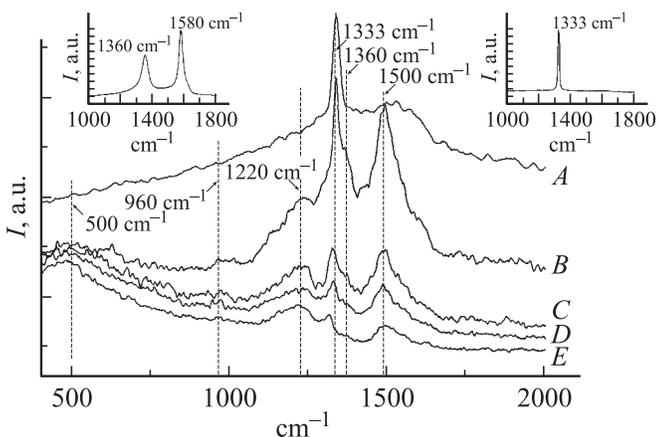
Для проведения измерений спектров оптического поглощения выращенных пленок (в геометрии на просвет) у каждого из образцов стравливалась часть кремниевой подложки так, что алмазная пленка представляла собой мембрану диаметром примерно 0.5 см. Для спектроскопии поглощения использовались два источника сплошного спектра излучения: дейтериевая лампа с полым катодом в УФ-области спектра, и вольфрамовая лампа накаливания в видимой и ближней ИК-областях.

Спектры рамановского рассеяния пленок исследовались с использованием в качестве источника возбуждающего излучения аргонового лазера, мощность генерации которого составляла 30 мВт на длине волны 514.5 нм. Все рамановские спектры снимались с той части алмазной пленки, которая была свободной от кремниевой подложки, т.е. с мембраны. Делалось это для того, чтобы исключить возможный вклад кремния в полученные спектры.

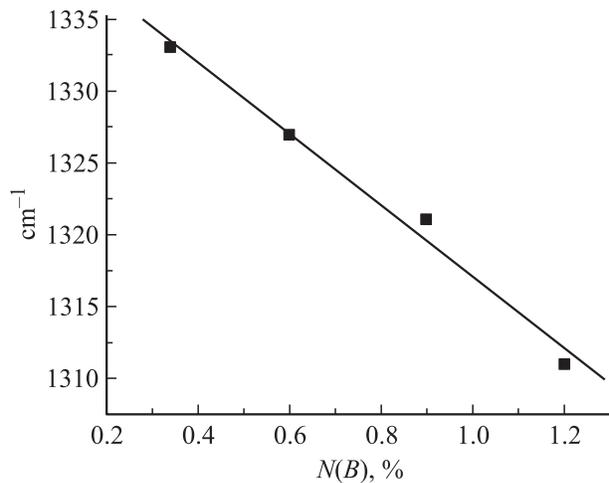
## Экспериментальные результаты и обсуждение

### Исследования методом рамановской спектроскопии

Образцы поликристаллических алмазных пленок были выращены при концентрации ТМБ в рабочей смеси, равной 1, 2, 3, 4%. Концентрация бора в пленках составила соответственно 0.34, 0.6, 0.9, 1.2%. Кроме того, для проведения сравнительного анализа в поведении



**Рис. 2.** Рамановские спектры исследуемых поликристаллических алмазных пленок (A — нелегированная алмазная пленка; B — 0.34, C — 0.6, D — 0.9, E — 1.2% бора в пленке). Правая вставка — рамановский спектр нелегированного монокристалла алмаза, левая — рамановский спектр поликристаллического графита.



**Рис. 3.** Зависимость положения максимума алмазной линии в рамановском спектре от концентрации бора  $N(B)$  в пленке.

рамановских спектров была выращена алмазная пленка, не легированная бором.

Рамановский спектр нелегированного кристалла алмаза представлен одной линией, на частоте  $1333 \text{ cm}^{-1}$ , которая соответствует фононам симметрии  $F_{2g}$  (см. рис. 2, правая вставка). Эта линия также наблюдается в рамановских спектрах, исследуемых в работе пленок (рис. 2), но с ростом концентрации бора в пленке она постепенно уширяется и ее интенсивность уменьшается. Кроме того, максимум интенсивности смещается в низкочастотную область до  $20 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 3).

Известно, что процесс роста алмаза из газовой фазы идет с конкуренцией процессов осаждения и травления двух основных фаз углерода  $sp^2$  и  $sp^3$ , соответствующих графитовой и алмазной решеткам [9,10]. О наличии в пленке  $sp^2$ -углерода принято судить по характерным линиям на частотах  $\sim 1360$  и  $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ . Как известно, эти линии возникают в рамановских спектрах поликристаллического графита (рис. 2, левая вставка); первая линия обозначается как D (disorder), а вторая как G (graphite) [11].

Следует заметить, что в наших экспериментах линия G смещена на  $80 \text{ cm}^{-1}$  относительно той же линии у монокристалла графита (линия G у монокристалла графита лежит в окрестности частоты  $1580 \text{ cm}^{-1}$ ). Это может свидетельствовать об определенной степени аморфности графитовой фазы [12]. Поскольку дополнительно проведенное исследование пленок методами сканирующей электронной микроскопии показало, что они состоят из хорошо ограниченных алмазных кристаллитов размером в среднем около микрона, то можно предположить, что пики D и G на рис. 2 принадлежат графиту, который был осажден на границах алмазных кристаллитов.

Сравнение рамановских спектров исследуемых легированных алмазных пленок (B, C, D, E на рис. 2)

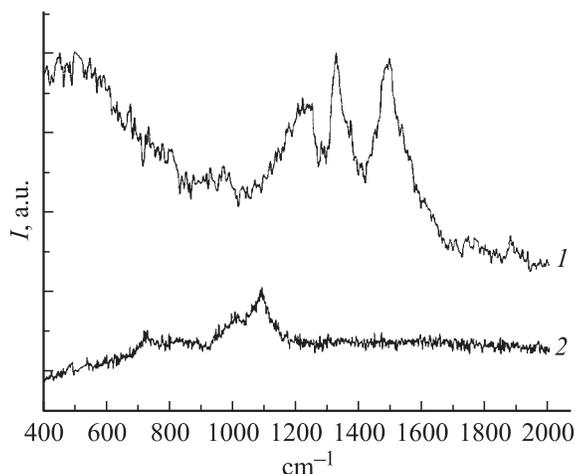


Рис. 4. Рамановские спектры алмазной пленки, легированной бором (1) и карбида бора (2).

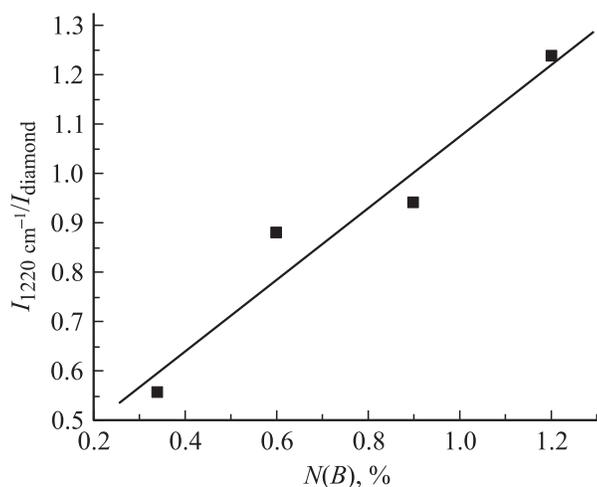


Рис. 5. Зависимость отношения линии на  $1220\text{ cm}^{-1}$  к алмазной линии от концентрации бора  $N(B)$  в пленке.

со спектрами карбида бора (рис. 4) позволяет сделать однозначный вывод о том, что в наших образцах карбид бора не образуется, т.е. бор распределяется в пленке равномерно. Это значит, что результаты данной работы нужно связывать с влиянием бора только на углеродную структуру, образующую поликристаллическую алмазную пленку.

Отметим, что в рамановских спектрах *B*, *C*, *D*, *E* на рис. 2 возникает ряд особенностей в областях  $500$ ,  $960$  и  $1220\text{ cm}^{-1}$ , которые отсутствуют в спектре нелегированной алмазной пленки (спектр *A* на рис. 2). По-видимому, линия в области  $1220\text{ cm}^{-1}$  связана с влиянием бора именно на алмазную решетку, и ее появление в спектре не зависит от наличия в пленке  $sp^2$ -фазы углерода. На это указывают результаты, полученные в [13], где исследовался легированный бором гомоэпитаксиальный

алмаз, а также в [5], где изучался алмаз, синтезированный при больших давлениях и температуре. Кроме того, в [14] *ab initio* были рассчитаны свойства алмазной решетки, в которой часть атомов углерода замещалась атомами бора. Было показано, что график плотности колебательных состояний в окрестности атома бора помимо максимума на  $1289\text{ cm}^{-1}$  (близко к линии алмаза на  $1333\text{ cm}^{-1}$ ) также содержит выраженные особенности в области  $1220$  и  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

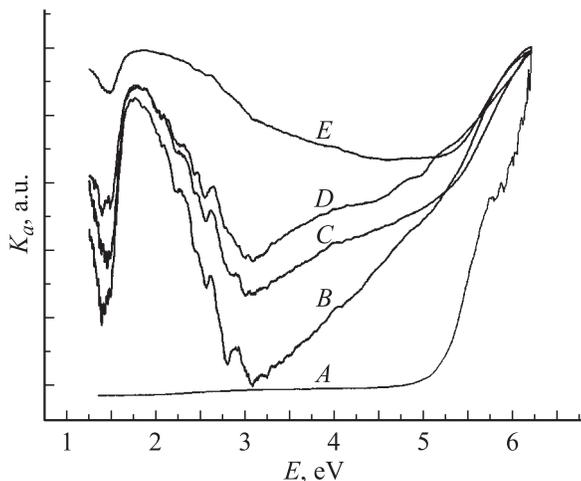
Из рис. 5 видно, что по мере увеличения концентрации бора в пленке интенсивность линии на  $1220\text{ cm}^{-1}$  растет по отношению к алмазной линии, которая, как показано выше, уменьшается и смещается в низкочастотную область. Можно предположить, что такая обратно пропорциональная зависимость интенсивностей линий связана с увеличением числа ячеек, в которых атом бора замещает атом углерода, и соответственно уменьшением числа чисто алмазных ячеек. Большой электронный радиус бора ведет к увеличению параметра решетки [15,16] и уменьшению значения константы упругости примерно на 5% [14] по сравнению с константой упругости  $C-C$ -связи. Этим объясняется смещение алмазной линии в низкочастотную область (рис. 3). Похожее смещение рамановских линий наблюдается не только в легированном алмазе, но и в других структурах, например, в аморфном нитриде углерода [17].

Возникновение широких максимумов с области  $500$  и  $960\text{ cm}^{-1}$  связывают с взаимодействием между  $sp^3$ - и  $sp^2$ -углеродом [13,18]. Степень такого взаимодействия может увеличиваться с ростом концентрации бора в пленке [13].

### Исследование методом спектроскопии оптического поглощения

Спектры оптического поглощения поликристаллических алмазных пленок с различной концентрацией бора представлены на рис. 6. Из их сравнения видно, что спектры поглощения сильно изменяются по мере увеличения степени легирования. Так, при увеличении концентрации бора наблюдается рост поглощения у края зоны проводимости  $sp^3$ -фазы ( $4.5-5.5\text{ eV}$ ). Кроме того, с ростом концентрации бора в пленке в ее оптическом спектре появляется новая особенность — пик поглощения, максимум которого приходится на энергию фотонов  $\sim 1.8-2.3\text{ eV}$ .

При переходе к пленке с большей концентрацией бора интенсивность этого пика увеличивается, а сам он уширяется, причем в основном со стороны больших энергий. Следует отметить, что у алмаза, даже при исключительно высокой степени легирования бором (до  $10^{21}\text{ cm}^{-3}$ ), внутри запрещенной зоны не возникает уровней, которые могли бы быть ответственны за появление пика в оптическом спектре поглощения в области  $1.8-2.3\text{ eV}$  [7,19,20]. Это означает, что данную особенность нужно связывать с иной фазой углерода, взаимодействующей с бором.



**Рис. 6.** Зависимость коэффициента поглощения  $K_a$  от энергии падающих фотонов  $E$ :  $A$  — нелегированная алмазная пленка;  $B, C, D, E$  — 0,34, 0,6, 0,9, 1,2% бора в пленке соответственно.

Как было показано выше, данные по рамановской спектроскопии указывают на наличие в пленках аморфного графита, который может выпадать между кристаллитами алмаза в процессе роста пленки (рис. 2). По-видимому, атомы бора встраиваются не только в решетку алмаза, но и сегрегируют между его кристаллитами, вступая во взаимодействие с графитом. Таким образом, особенность в спектре поглощения в области 1.8–2.3 eV можно связать именно с межкристаллической структурой. По мере увеличения в пленке концентрации бора растет число сегрегированных атомов, а следовательно, поглощение света на межкристаллических гранях также будет расти.

Следует обратить внимание на резкое изменение зависимости коэффициента поглощения от энергии излучения при увеличении содержания в пленке бора от 0.9 до 1.2%. Возможно, такое поведение связано с достижением пороговой концентрации бора, равной  $3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , выше которой алмазная пленка начинает обладать металлической проводимостью [4,13].

## Выводы

С помощью спектроскопии рамановского рассеяния, а также спектроскопии оптического поглощения были исследованы поликристаллические алмазные пленки с различной концентрацией бора, полученные методом плазменного газофазного осаждения из смеси водорода, этилового спирта и триметилбората. На основе результатов, полученных методом рамановской спектроскопии, можно говорить об однозначном влиянии бора на решетку алмаза. Так, с увеличением концентрации триметилбората в рабочей смеси рамановский спектр алмазной пленки значительно модифицируется — появляется ряд новых особенностей области 500, 960, а

также  $1220 \text{ cm}^{-1}$ . По мере роста концентрации бора в пленке растет интенсивность линии на  $1220 \text{ cm}^{-1}$ . Одновременно происходит уменьшение интенсивности и смещение в низкочастотную область алмазной линии на  $1333 \text{ cm}^{-1}$ , что указывает на прямое замещение бором углерода в кристаллической решетке алмаза с некоторым увеличением ее параметра.

Спектры оптического поглощения пленок выявили характерную особенность с максимумом в области энергий фотонов 1.8–2.3 eV. Поглощение в данной области спектра растет с увеличением концентрации бора в пленке. Такое поведение коэффициента поглощения качественно объясняется сегрегацией бора на межкристаллических гранях, что свидетельствует о том, что атомы бора встраиваются не только в решетку алмаза, но и в структуру аморфного графита, расположенную между кристаллитами алмаза. Следует отметить, что, скорее всего, подобным образом атомы бора будут встраиваться в поликристаллические алмазные пленки, выращенные не только с использованием примененного нами метода PECVD. Такое предположение вытекает из сравнения рамановских спектров от образцов, полученных в данной работе, с рамановскими спектрами от поликристаллических алмазных пленок, легированных бором, исследованных в работах [4,12–23].

Работа выполнена при поддержке гранта НШ-7101.206.2.

## Список литературы

- [1] Baranov A.M., Varfolomeev A.E. et al. // *Diamond Relat. Mater.* 2000. Vol. 9. P. 649–653.
- [2] Mueller W., Dewan H.S. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 1999. Vol. 146. P. 328–333.
- [3] Nikonov N.V., Gontar A.G., Khadozhko S.I. et al. // *Diamond Relat. Mater.* 2000. Vol. 9. P. 792–795.
- [4] Zhang R.J., Lee S.T., Lam Y.W. // *Diamond Relat. Mater.* 1996. Vol. 5. P. 1288–1294.
- [5] Ekimov E.A., Sidorov V.A., Bauer E.D. et al. // *Lett. to Nature.* 2004. Vol. 428. P. 542–545.
- [6] Lee K.-W., Pickett W.E. // *Phys. Rev. Lett.* 2004. Vol. 93. P. 1–4.
- [7] Lee K.-W., Pickett W.E. // *Phys. Rev. B.* 2006. Vol. 73. P. 1–6.
- [8] Дворкин В.В., Дзбановский Н.Н., Паль А.Ф., Суетин Н.В., Юрьев А.Ю., Детков П.Я. // *ФТТ.* 2004. Т. 46. Вып. 4. С. 710–713.
- [9] Lin G.L., Tzeng L.J., Chen C.L. et al. // *Thin Solid Films.* 1997. Vol. 301. P. 126–133.
- [10] Nishitani-Gamo M., Tachibana T., Kobashi K. et al. // *Diamond Relat. Mater.* 1998. Vol. 7. P. 783–788.
- [11] Pocsik I., Hundhausen M., Koos M., Ley L. // *J. of Non-Crystalline Solids.* 1998. Vol. 227–230. P. 1083–1086.
- [12] Ferrari A.C., Robertson J. // *Phys. Rev. B.* 2000. Vol. 61. N 20. P. 14095–14107.

- [13] *Pruvost F., Bustarret E.* et al. // *Diamond Relat. Mater.* 2000. Vol. 9. P. 295–299.
- [14] *Breuer S.J., Briddon P.R.* // *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 49. P. 10 332–10 336.
- [15] *Brunet F., Deneuille A.* et al. // *Diamond Relat. Mater.* 1997. Vol. 6. P. 774–777.
- [16] *Brunet F., Germi P., Pernat M.* et al. // *Diamond Relat. Mater.* 1998. Vol. 7. P. 869–873.
- [17] *Ferrari A.C., Rodil S.E., Robertson J.* // *Phys. Rev. B.* 2003. Vol. 67. P. 155 306.
- [18] *Bacsa W.S., Lannin J.S.* et al. // *Phys. Rev. B.* 1993. Vol. 47. P. 10 931.
- [19] *Nakamura J., Kadasawa E.* et al. // *Phys. Rev. B.* 2004. Vol. 70. N 245 111. P. 1–6.
- [20] *Yokoya T., Nakamura T.* et al. // *Lett. to Nature.* 2005. Vol. 438. P. 647–650.
- [21] *Einaga Y., Kim G.-S.* et al. // *Diamond Relat. Mater.* 2001. Vol. 10. P. 306–311.
- [22] *Liao X.Z., Zhang R.J.* et al. // *Diamond Relat. Mater.* 1997. Vol. 6. P. 521–525.
- [23] *Nestadek M.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 88. N. 232 111. P. 1–3.