

УЛЬТРАНАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ АЛМАЗНЫЕ ПЛЕНКИ, ЛЕГИРОВАННЫЕ АЗОТОМ: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Ральченко В.Г., Савельев А.В., Хомич А.В. ⁽¹⁾, Терехов С.В., Власов И.И., Попович А.Ф., Заведеев Е.В., Божко А.Д. ⁽²⁾

Центр естественно-научных исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, ул. Вавилова 38, Москва, Россия

⁽¹⁾Институт радиотехники и электроники РАН, пл. Введенского 1, 141190 Фрязино, Россия

⁽²⁾Физический факультет МГУ, 119899, Москва, Россия

*E-mail: ralchenko@nsc.gpi.ru

Введение

Плазмохимический синтез поликристаллических алмазных пленок (ПАП) традиционно проводится в смесях $\text{CH}_4\text{-H}_2$ с малой долей (несколько %) метана. Особый вид пленок - ультрананокристаллических алмазных (УНКА), с размером зерна 2-10 нм, возможно получать в атмосфере с пониженной (вплоть до нуля) концентрацией H_2 и добавлением Ag [1]. При легировании азотом УНКА-пленки приобретают проводимость вплоть до металлоподобной [2], что может быть использовано в электрохимии, электронике. Мы синтезировали и изучили свойства УНКА-пленок, в том числе исследовали вопрос о количестве запаасаемого в них водорода.

Результаты и обсуждение

УНКА-пленки осаждали на подложки Si и полированного алмаза в микроволновой плазме в смеси газов $\text{Ar}/2\%\text{CH}_4/5\%\text{H}_2$, используя развитый в [1,2] подход. Параметры осаждения: давление 90 Торр, СВЧ мощность (2,45 ГГц) 2,2 кВт, скорость роста 0,4-1,8 мкм/час. В камеру вводили N_2 в разных концентрациях – от нуля до 25 %. По данным атомно-силовой микроскопии пленки толщиной 0,8 – 11 мкм имели низкую шероховатость ($R_a < 50$ нм) и глобулярную структуру (Рис. 1).

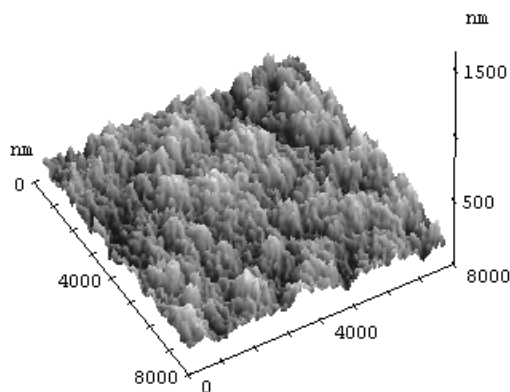


Рис. 1. Типичная морфология поверхности УНКА-пленки (изображение АСМ).

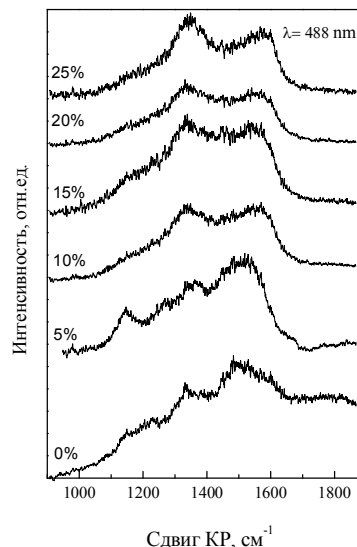


Рис. 2. Рамановские спектры УНКА-пленок при различных содержаниях N_2 (%) в плазме.

Рамановские спектры, снятые на длине волны возбуждения 488 нм (Рис. 2) для образцов, выращенных при различной концентрации N_2 , характерны для нанокристаллического алмаза. При вариации доли N_2 в смеси от 0% до 25% удельное сопротивление пленок снижается от 10^{10} до менее, чем 10^{-2} Ом*см (Рис. 3).

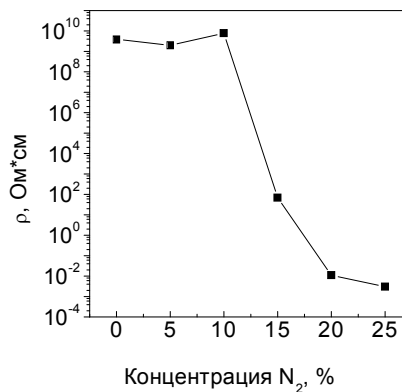


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления УНКА от концентрации азота в плазме. Планарная геометрия электродов.

Длина свободного пробега фононов (L_{ph}) в УНКА не превышает наноразмеров алмазных зерен, поэтому теплопроводность (k) таких пленок заведомо ограничена по сравнению с монокристаллическим алмазом ($L_{ph} = 240$ нм). Для УНКА величины k , измеренные лазерным флэш-методом, слабо зависят от степени легирования азотом и лежат в диапазоне 0,07-0,1 Вт/смК, на два порядка ниже, чем для ПАП (10-21 Вт/смК).

Эволюция ИК спектров пропускания УНКА пленок, выращенных за период 2 часа, с увеличением концентрации N_2 в реакторе (Рис. 4), свидетельствует о возрастании поглощения (в сочетании с ростом толщины пленки) по мере легирования, которое также приводит к появлению группы полос в диапазоне 800-1600 cm^{-1} .

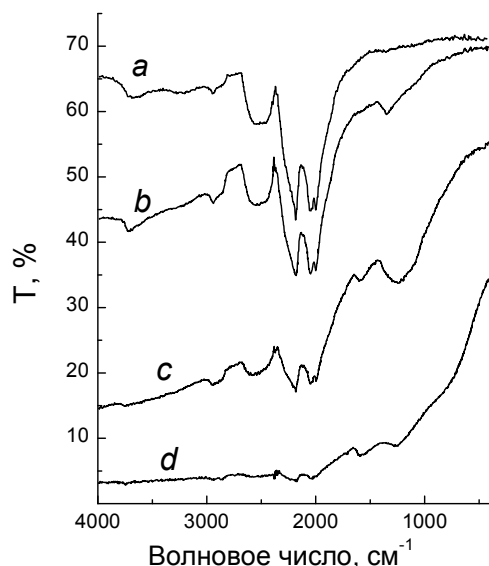


Рис. 4. ИК спектры пропускания УНКА-пленок, выращенных на подложке из CVD алмаза при различной конц. N_2 : (а) подложка без пленки; (б) 5%; (с) 15%; (д) 20% N_2 . Полоса вблизи 2000 cm^{-1} вызвана двухфононным поглощением в подложке.

По спектрам поглощения в области полосы колебаний С-Н связей 2800-3000 cm^{-1} (Рис. 5) рассчитана концентрация связанного водорода в пленках, которая достигает 5,8 ат% для нелегированных УНКА, снижаясь до 1,8 ат% по мере обогащения реакционной смеси N_2 . Эти величины на 2-3 порядка выше типичных концентраций примесного водорода (30-1000 ppm) в поликристаллических пленках [3], как вследствие локализации Н на границах зерен, площадь которых особенно велика в наноразмерном материале.

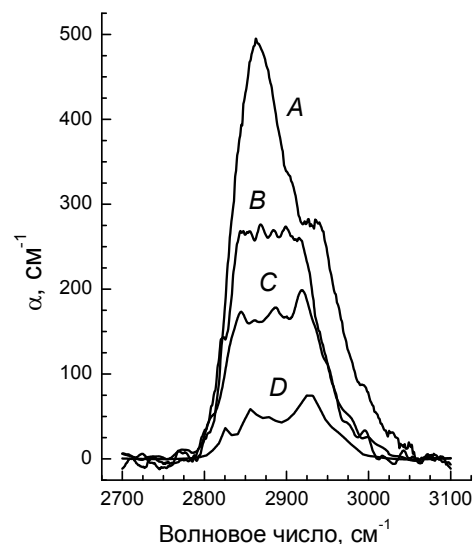


Рис. 5. Спектры поглощения в области полосы валентных колебаний CH_x -связей в УНКА пленках, выращенных при конц. азота: А - 0% N_2 , В - 5% N_2 , С - 20% N_2 ; D - поликристаллическая алмазная пленка толщиной 800 мкм. Спектр D умножен на 100.

Выводы

В микроволновом разряде в смесях $Ar-CH_4-H_2$ синтезированы ультрананокристаллические алмазные пленки, электропроводность которых может изменяться на 12 порядков при легировании азотом, вводимым в CVD-реактор. Пленки характеризуются гладкой поверхностью, низкой теплопроводностью, высоким содержанием связанного водорода (до 6 ат%), и представляют интерес, в частности, для применений в электронике в виду обнаружения в них проводимости n -типа [2].

Работа частично поддержана РФФИ, гранты №04-02-39027-ГФЕН и 03-03-32096.

Литература

1. D.M. Gruen, Nanocrystalline diamond films, Annu. Rev. Mater. Sci. 1999; 29: 211-259.
2. S. Bhattacharyya, et al. Synthesis and characterization of highly-conducting nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond films, Appl. Phys. Lett. 2001; 79:1441-1443.
3. V. Ralchenko, et al. Hydrogen incorporation in CVD diamond films, in N. Veziroglu et al. (eds), Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides, Kluwer, 2002; 203-212.