

DIAMANTOVÉ VRSTVY – PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE

Jan Rosa, Milan Vaněček, Fyzikální ústav AV ČR, Praha

1 Úvod

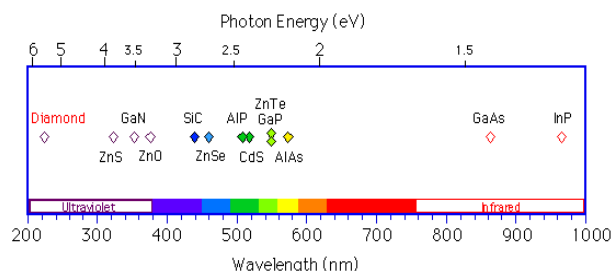
Tenké filmy různých modifikací uhlíku jsou v současnosti jednou z nejvíce rozvíjených oblastí materiálového výzkumu – a to nejen kvůli jejich vlastnostem extrémě zajímavým pro aplikace, ale i pro jejich obrovský potenciál v základním výzkumu. Díky degeneraci uhlíkových vazeb může uhlík existovat v mnoha alotropických formách, počínaje grafitem s sp^2 vazbami, přes rozsáhlou skupinu uhlíkových materiálů jako jsou polymerní materiály, fullerény, nanotrubky, skelný uhlík, amorfni uhlík s sp^2 vazbami, amorfni diamantu podobný uhlík s převažujícími sp^3 vázanými atomy, a konče diamantem s výlučně sp^3 tetragonálními vazbami.

Extrémní vlastnosti uhlíku stimulují pokrok ve vývoji nových technologií, které by umožnily připravit tento materiál s vlastnostmi „šitými na míru“ různým aplikacím. Za příklad může sloužit vývoj v oblasti „chemical vapour deposition“ (CVD) technologií růstu tenkých vrstev, který umožnil připravit diamantové vrstvy s vlastnostmi přírodního 2a diamantu. Tím bylo možné dovést až do komerčního stadia vývoje využití některých vlastností diamantu – jako jsou jeho mechanické vlastnosti nebo chemická rezistivita. Běžně se tak dnes připravují diamantové řezné nástroje, či diamantové optické elementy pro IČ spektrální oblast a jiné. Na druhé straně, použití diamantu v elektronice zatím nenaplnilo očekávání odpovídající jeho aplikačnímu potenciálu.

Cílem tohoto článku je představit čtenářům novou oblast materiálového výzkumu – přípravu diamantových vrstev metodou CVD – a možnosti vybraných spektroskopických metod v procesu jejich charakterizace. Spolu s tím chceme uvést i některé naše výsledky ve výzkumu elektronových vlastností hlavních defektů v tomto materiálu.

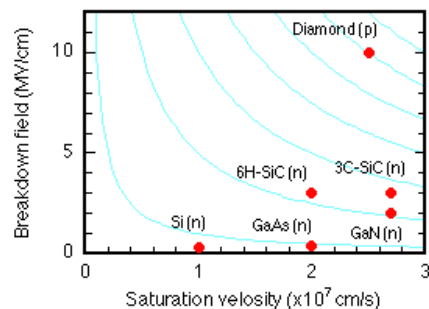
2 Vlastnosti diamantu

V důsledku výrazné tetragonální vazby [1] vykazuje diamant nejen význačné fyzikální a chemické vlastnosti, ale především jejich neopakovatelné kombinace, jako je spojení extrémní tvrdosti a nízkého povrchového tření,

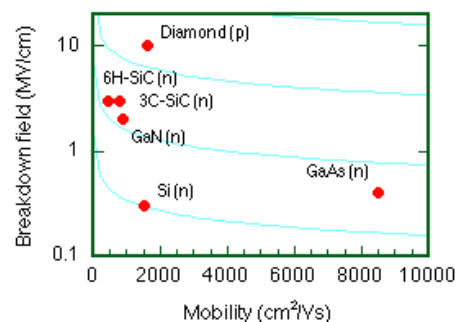


Obr. 1a. Vlnové délky odpovídající pásům zakázaných energií různých polovodičů - **Diamant může emitovat hluboké UV světlo s vysokou energií.**

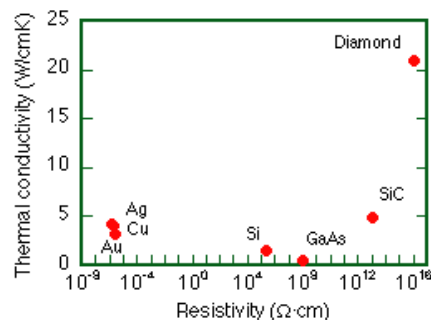
obrovské tepelné vodivosti a izolačních schopností a současně odolnosti na chemicky agresivní prostředí, nebo biokompatibilitu s elektronovými vlastnostmi umožňujícími konstrukci bio-čipu.



Obr. 1b. Saturační rychlost a průrazové pole různých polovodičů - **Diamant je ideální polovodič pro součástky pracující na vysokých frekvencích nebo výkonech.**



Obr. 1c. Pohyblivost a průrazové pole různých polovodičů - **Diamantové součástky mohou být provozovány při vf modulacích.**



Obr. 1d. Elektrický odpor a tepelná vodivost kovů a polovodičů - **Diamant je vhodný materiál pro chladiče.**

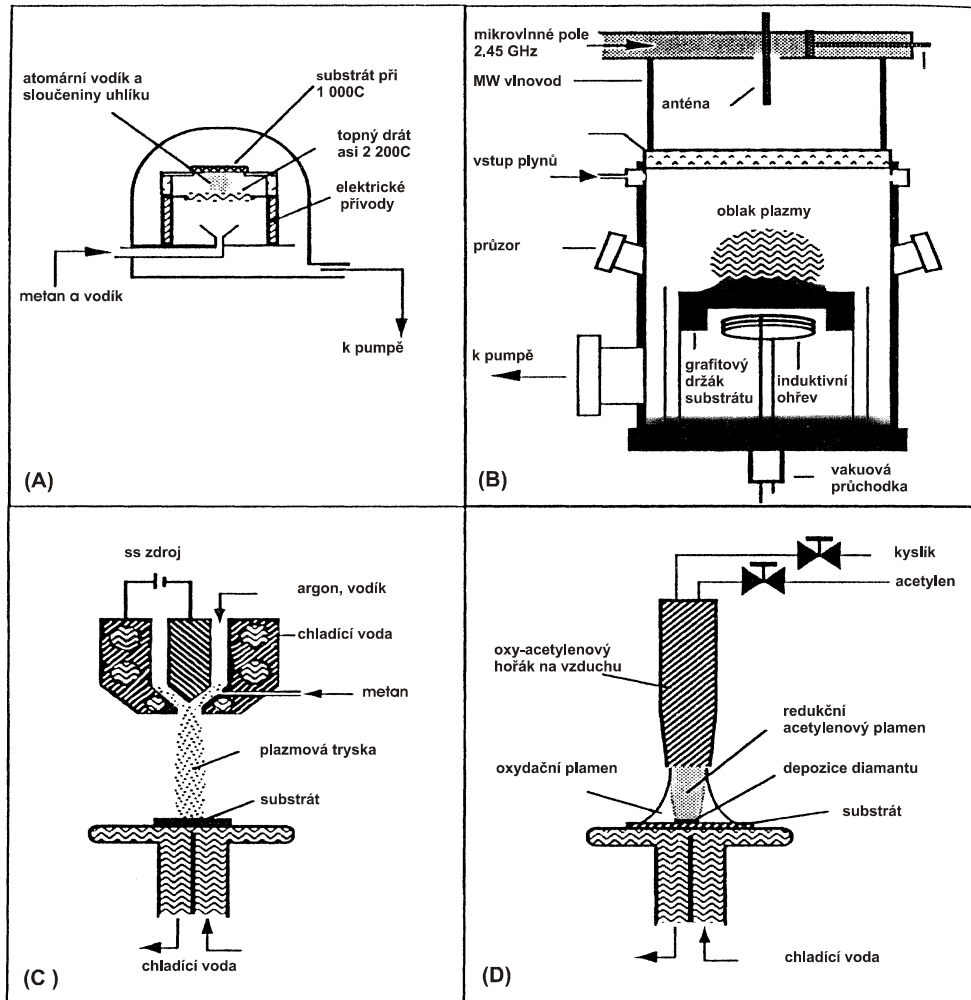
Na obr. 1 jsou srovnány některé vlastnosti diamantu s jinými materiály a uvedeny potenciální aplikace, ve kterých by mohly být využitelné.

3 Technologie tenkých vrstev

Pro přípravu diamantových vrstev se v současné době používá téměř výlučně výše vzpomínané metody CVD v různých modifikacích, lišících se především ve

diamantu-podobnými povlaky. Největšího rozšíření dosáhla „metoda žhavého vlákna (obr. 2A).

Jinou modifikací je metoda syntézy v oxyacetylenovém plameni (obr. 2D). Umožňuje dosáhnout růstových rychlostí až o dva řády vyšších (desítky až sto mikrometrů za hodinu). Teploty plynu jsou téměř 3300 °C, jako substrát pro homoepitaxi byly použity destičky monokrystalického diamantu na teplotě 1200 °C.



Obr. 2. Schematické zobrazení čtyř hlavních modifikací experimentálních aparatur pro růst diamantových vrstev. A) Metoda žhavého vlákna - „Hot Filament CVD“; B) Mikrovlnným polem podporovaná epitaxe; C) Depozice plazmovou tryskou; D) Syntéza v plameni acetylenového hořáku

způsobu inicializace chemických reakcí, které vedou k formování diamantové vrstvy. Některé ze základních přístupů jsou schematicky znázorněny na obr. 2.

3.1 Tepelné CVD metody

Jsou charakterizované tepelnou dekompozicí uhlíkatých plynů, dnes především CH_4 , a vytvářením atomárního vodíku probíhající při teplotách mezi 2000 a 2400 °C. Teplota povrchu podložky s diamantovými nukleačními centry používané jako růstový substrát bývá nižší než 1300 °C. Dosahované rychlosti růstu jsou v oblasti mikrometru za hodinu. Výsledné vrstvy bývají obvykle kontaminované nediamantovým uhlíkem. Metody jsou užívány především pro svoji technickou jednoduchost a možnost efektivního pokrytí i třírozměrných těles zvláště

3.2 Metody stejnosměrného plazmového výboje

Dekompozice vodíku a uhlíkatých plynů probíhá ve stejnosměrném plazmovém výboji při nízkých tlacích (obr. 2C). Protože teplota plazmy nestačí vyhřát podložku na požadovaných 600 – 1000 C, musí být celý systém umístěn v peci zabezpečující odpovídající teplotu podložky pro růst. Výhodou je jednoduchost zařízení, nevýhodou obvykle silná kontaminace vrstvy nediamantovými příměsemi a nepřilíhající vysoká růstová rychlost. Je používána především pro tvorbu povlaků z amorfního uhlíku na rozměrnější podložky. Lepších výsledků, především v rychlosti růstu je dosahováno při zvýšení tlaku v reaktoru na 200 mbar a výše. To vyžaduje i navýšení celkového výkonu v aparatuře a

namísto ohřevu je nutné podložku ochlazovat. Nevýhodou bývá omezený rozměr růstové oblasti.

3.3 Metody využívající mikrovlnné plazma

Metody využívající mikrovlnné plazma a metoda žhavého vlákna jsou v současné době nejrozšířenější a umožňují růst diamantových vrstev pro aplikační účely. Jedno z možných uspořádání je schematicky zobrazeno na obr. 2B. Pro dekompozici uhlíkatých plynů a tvorbu atomárního vodíku je využito mikrovlnné pole obvykle na frekvenci 2.45 GHz. V následující tabulce jsou shrnuty parametry používané při růstu vrstev diamantu touto metodou.

Tab. 1.

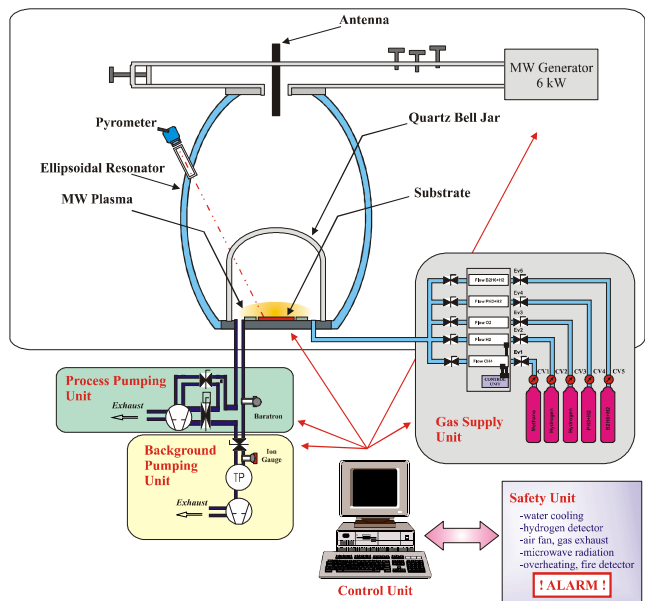
Teplota substrátu (°C)	500 – 1200
Tlak (mbar)	20 – 200
Výkon (kW)	0.5 a více dle velikosti podložky nebo reakčního prostoru
Rychlost růstu ($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)	1 – 5 obvykle, jsou možné odchylky ve speciálních případech
Depoziční plocha (cm^2)	1 – 80, vývoj směřuje k větším průměrům podložek
Substrát	Si, křemenné sklo, běžné kovy, Pt
Výhody	Stabilní proces (růst tlustých vrstev), vysoká kvalita vrstvy Variabilní, umožňuje růst vrstev různých tloušťek i morfologie
Nevýhody	Zatím nezvládnutý růst monokrystalické vrstvy při heteroepitaxi

V naší laboratoři používáme pro přípravu vzorků aparaturu AIXTRON P-7, která využívá mírně modifikované schéma z obr. 2B (obr. 3). Užíváme směs plynů H_2/CH_4 nebo $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{Ar}^2$ při průtoku plynů kolem 500/2.5 sccm a tlaku 150 mbar, teplotě růstu od 800 – 1100 C, v mikrovlnném poli o výkonu asi 4 kW. Jako růstové podložky používáme dvoupalcové křemíkové destičky různých tloušťek orientované ve směrech (111) nebo (100).

Depoziční proces probíhá ve dvou krocích: Nejprve se na zrcadlově vyleštěné křemíkové destičce vytvoří metodou „bias enhanced nucleation“ [3,4] růstové zárodky dostatečné hustoty ($10^9 - 10^{11} \text{ cm}^{-2}$), a poté následuje vlastní růst při růstové rychlosti 3 – 5 $\mu\text{m}/\text{hod}$.

3.4 Růst diamantové vrstvy

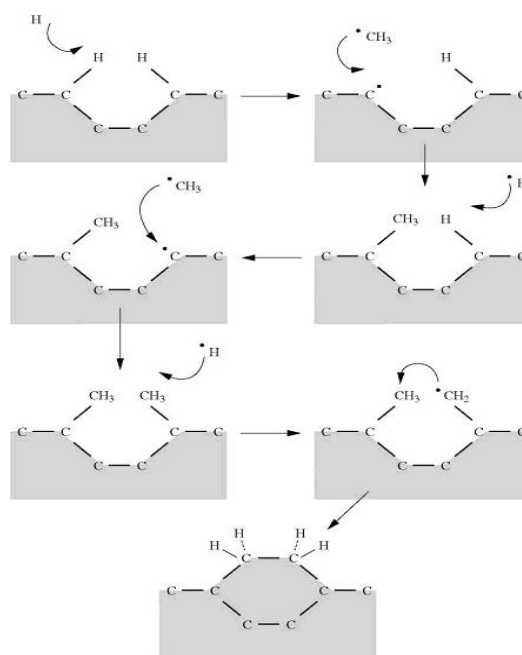
Reakční procesy probíhající na narůstajícím diamantovém povrchu jsou schematicky zachyceny na obr. 4. Vodíkové atomy reagují s neutrálními částicemi jako jsou CH_4 a vznikají radikály CH_3 , které se mohou usadit na vhodném místě povrchu vzorku. Ačkoli je objem diamantu plně sp^3 vázán, na povrchu se „efektivně“ vytvářejí zpřetrhané vazby, které musí být ukončeny. Je známo, že atomární vodík rozpouští grafitické sp^2 vazby mnohem rychleji než diamantové uhlíkové vazby sp^3 . Atomy vodíku tak pomáhají odstraňovat grafitické klastry zpět do plynné fáze. Vodíkové atomy jsou též efektivní „čističi“ řetězcích se hydrokarbonátů, které rozbíjejí do menších částí. Předcházejí tak i vzniku polymerních vazeb.



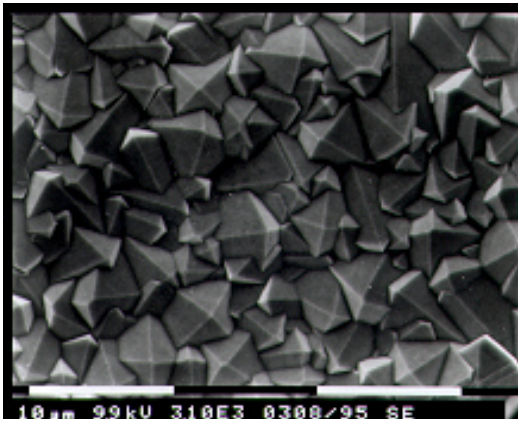
Obr. 3. Schéma aparatury P-7 pro pěstování diamantových vrstev od firmy Aixtron.

Podle typu a vlastností filmu připravujeme vzorky tloušťek od stovek nm do stovek μm . Po depoziaci je možno Si substrát od tlustých vrstev oddělit jeho rozpouštěním v kyselině.

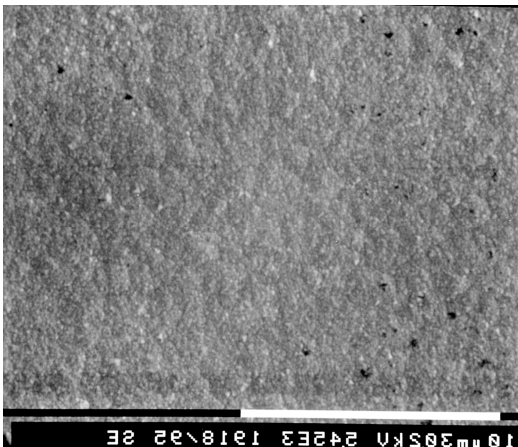
Snímky povrchů dvou typických představitelů našich vzorků jsou na obr. 5. Zatímco přípravu vzorků polykrystalických vrstev optické kvality (obr. 5a) jsme už zvládli, představuje v současnosti příprava tzv. nanokrystalického diamantu definovaných parametrů velkou výzvu nejen pro naši technologickou laboratoř.



Obr. 4. Reakční procesy probíhající na narůstajícím diamantovém povrchu.



Obr. 5a. Polykrystalická diamantová vrstva.



Obr. 5b. Diamantová nanokrystalická vrstva.

4 Studium kvality diamantových vrstev

Fyzikální vlastnosti i kvalita vrstev je silně závislá na způsobu přípravy a podmínkách nastavených v růstovém prostoru. Nejdůležitějšími problémy bývají morfologická nehomogenita, nediamantové uhlíkové fáze, příměsi jako jsou křemík, dusík nebo bor, případně různé kovy, např. molybden. Pro studium těchto defektů využíváme především spektroskopické metody, které byly v naší laboratoři nebo ústavu zavedeny.

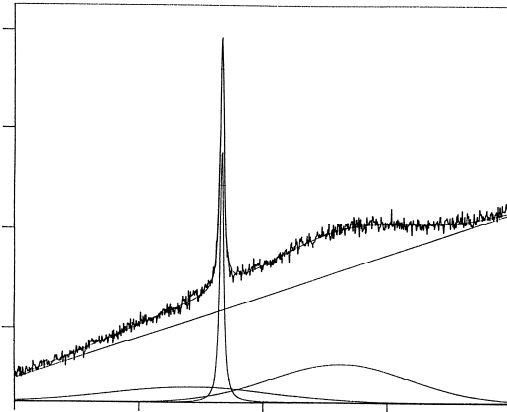
4.1 Ramanovská spektroskopie

Ramanovská spektroskopie je jedním z nejmocnějších nástrojů pro testování kvality struktury a vazeb v uhlíkových tenkých vrstvách. Studium Ramanovských spekter přírodních i umělých diamantů poskytuje informace o krystalické kvalitě, orientaci, přítomnosti příměsí apod. (viz např. [5]).

Krystalický diamant s vazbami sp^3 je možné detekovat pomocí charakteristického Raman píku (1. řádu) na 1332 cm^{-1} , zatímco grafitický materiál je charakterizován píkem na 1581 cm^{-1} . Z analýzy Ramanovského spektra je tedy možno získat kvalitativní i kvantitativní informaci o zastoupení sp^3 a sp^2 vázaném uhlíku ve studované vrstvě [6].

Na obr. 6 je uvedeno Ramanovské spektrum jednoho z našich polykrystalických vzorků s následným rozkladem do jednotlivých spektrálních složek, umožňující určit podíl nediamantové složky ve vzorku. V jedné z našich prací [7] jsme pomocí analýzy

Ramanovského spektra stanovili kalibrační koeficient pro určení absolutní koncentrace nediamantové složky v diamantové vrstvě z koeficientu optické absorpce stanoveného z měření metodou fototermální deflekční spektroskopie („Photothermal Deflection Spectroscopy“ - PDS).



Obr. 6. Ramanovské spektrum diamantové vrstvy.

4.2 Elektronová paramagnetická rezonance

Lokální symetrii a strukturu paramagnetických defektů, jejich interakci s mříží, nábojový stav a koncentraci je možné studovat metodou elektronové paramagnetické rezonance (EPR). Tato metoda poskytl detailní popis příměsí a jejich nejbližšího okolí v křemíku, GaAs a dalších tradičních polovodičích [7,8].

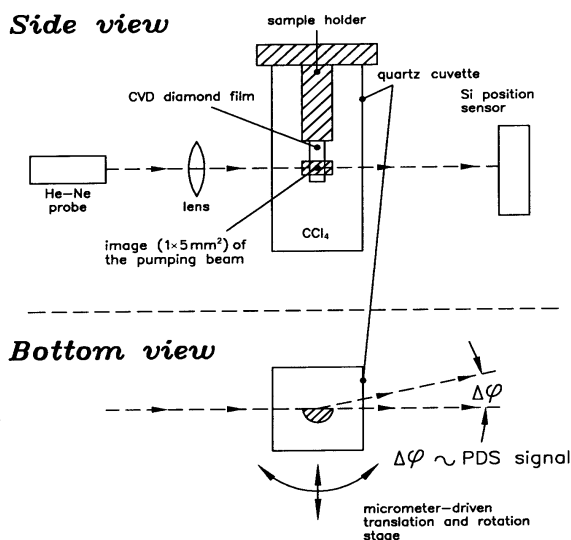
Pomocí EPR bylo identifikováno několik příměsí i v přírodním a v syntetickém diamantu a diamantových prášcích [9,10,11,12]. Slouží i k identifikaci příměsí a defektů v diamantových vrstvách, např. B, P, Ni a Co [13,14,15].

V naší laboratoři jsme se věnovali především společným měřením ERR a fotovodivosti (PC) [16], v nichž jsme identifikovali některé píky v PC spektrech pomocí měření EPR, především P1 pás náležející substitucionálnímu dusíku (N^0) na místě regulárního uhlíku, a dále pak metodice určené částečné orientace polykrystalické CVD diamantové vrstvy měřením úhlových závislostí EPR spektra dusíku [17].

4.3 Fototermální deflekční spektroskopie

Pro studium optické absorpce diamantových vrstev způsobenou indukovanými defekty používáme metodu fototermální deflekční spektroskopie (PDS) [19], která umožňuje velmi citlivá měření koeficientu optické absorpce v hodnotách pod 10^{-5} . Je však výrazně méně citlivá na elastický rozptyl než klasická optická absorpce. Schema PDS aparatury je na obr. 7.

Jako zdroj světla užíváme wolframovou lampu (pro spektrální oblast 370 – 1600 nm), případně xenonovou UV lampu. Excitační paprsek přerušovaný s frekvencí 10 - 14 kHz je fokusován na vstupní šterbinu monochromátoru se spektrálním rozlišením 8 nm a dále na samonosnou vrstvu diamantu, která je lepená na držák vzorku a ponořená do spektroskopicky čistého CCl_4 , užívaného jako medium pro detekční paprsek produkovaný He-Ne laserem. Ten prochází těsně kolem zkoumaného vzorku a dopadá na pozičně citlivý detektor.

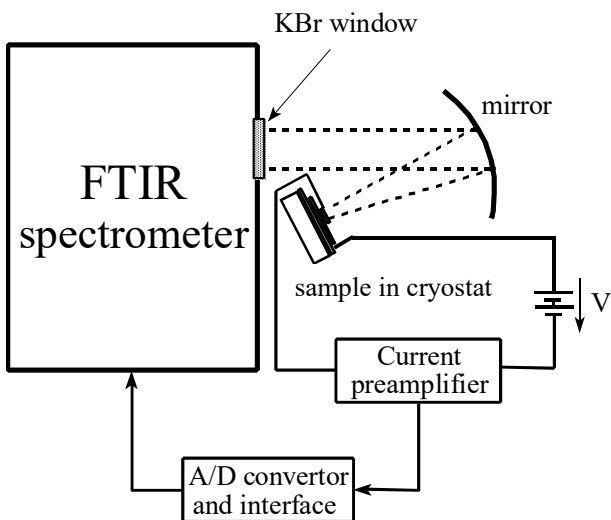


Obr. 7. Schéma PDS aparatury.

Teplo produkované absorpci excitačního paprsku se šíří do CCl_4 a způsobuje změny jeho refrakčního koeficientu. Odchylna detekčního paprsku způsobená změnou refrakce je detekována pozičním detektorem jako PDS signál a je úměrná změně koeficientu absorpce vrstvy. V našich PDS měřeních jsme ukázali [20], že nedopované polykrystalické i homoepitaxní diamantové filmy vykazují charakteristickou absorpci pod hranou zakázaného pásu, která může být připsána elektronovým přechodům mezi π a π^* stavy vznikajícími v zakázaném pásu energií v důsledku přítomnosti sp^2 vázaného uhlíku. Grafitické inkluze mohou být pomocí PDS detekovány s citlivostí lepší než ppm.

4.4 Fourierovská fotovodivostní spektroskopie

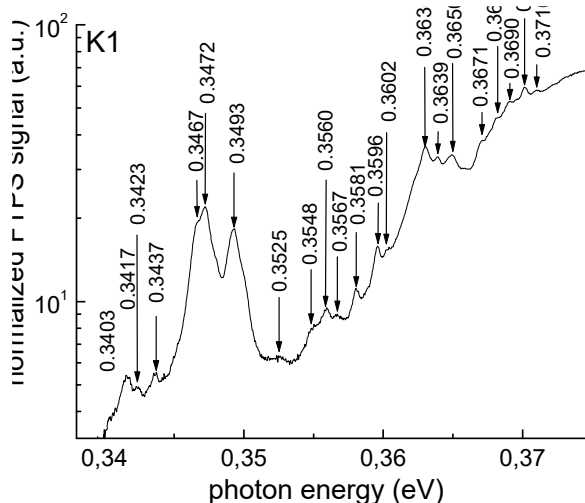
„Fourier Transform Photoconductivity Spectroscopy“ (FTPS) [21] představuje extrémně citlivou metodu detekce mělkých dopandů v diamantových vrstvách (schema experimentu viz obr. 8).



Obr. 8. Schéma FTSPS aparatury.

Při měření zbytkových koncentrací boru ve vrstvách bylo dosaženo citlivosti v oboru pod ppb (obr. 9). FTSPS má tři

přednosti oproti tradiční FTIR spektroskopii a to krátkou dobu nutnou pro nabrání dat, vysoké rozlišení a vynikající poměr signál/šum. I když registrujeme fotoproud, nejedná se o jednoduché měření fotovodivosti (měřené pomocí Fourierovy spektroskopie), ale o jeho kombinaci s fototermální ionizační spektroskopií (PTIS), protože můžeme vybrat vhodnou teplotu měření. Navíc můžeme vhodně nastavit pozici quasi-Fermi meze elektronů a děr podsvícením vzorku bílým světlem a upravit tak velikost signálu.



Obr. 9. FTSPS spektrum zbytkového boru v diamantové vrstvě.

5 Závěr

Prudký rozvoj technologie růstu diamantových vrstev [18] naznačuje, že vize 21. století jako „diamantového století“ není příliš nadnesená zvláště v těch oborech, kde vlastnosti dosavadních materiálů selhávají. Především se to týká oblastí detekce nejrůznějších veličin v extrémních prostředích kyselin, teplot, nebo radiace a nejvíce pak v oblasti bioaplikací, při nichž je využitelná excelentní biokompatibilita diamantu s živým organizmem. Na výzkumech v této oblasti bychom se chtěli podílet i my především studiem podmínek růstu nanokrystalických vrstev diamantu nebo vývojem takových unikátních metod charakterizace, jako je FTSPS.

Literatura

- [1] Thin-Film Diamond I, Elsevier 2003, ed. Ch. E. Nebel, J. Ristein, str. 50.
- [2] P.K. Bachmann, W. van Enckevort, Diam. Relat. Mater. 1 (1992) 1021.
- [3] B.A. Fox, B.R. Stoner, D.M. Malta and P.J. Ellis, R. Glass, F.R. Sivazlian, Diam. Relat. Mater. 3 (1994) 382.
- [4] C. Wild, R. Kohl, N. Herres, W. Muller-Sebert and P. Koidl, Diam. Relat. Mater. 3 (1994) 373.
- [5] E. Gheefaet, F. Fontaine, Diam. Relat. Mater. 3 (1994) 2287.
- [6] P.K. Bachmann, D.U. Weichert, Diam. Relat. Mater. 1 (1992) 442.

- [7] V. Vorlíček, J. Rosa, M. Vaněček, M. Nesládek, L.M. Stals, *Diam. Relat. Mater.* 6 (1997) 704.
- [8] J.F. Prins, *Materials Science Reports* 7 (1992) 271.
- [9] R.S. Sussman, J.R. Brandon, G. A. Scarsbrook, C.G. Sweeney, T.J. Valentine, A.J. Whitehead, C.J.H. Wort, *Diam. Relat. Mater.* 3 (1994) 303.
- [10] W.V. Smith, P.P. Sorokin, I.L. Gelles, G.J. Lasher, *Phys. Rev.* 115 (1959) 1546.
- [11] A.C. Boccara, D. Fournier, J. Badoz, *Appl. Phys. Lett.* 36 (1980) 130.
- [12] W.B. Jackson, N.M. Amer, A.C. Boccara, D. Fournier, *Appl. Optics* 20 1333 (1981).
- [13] V.A. Nadolinny, J.M. Baker, M.E. Newton, H. Kanda, *Diam. Relat. Mater.* 11 (2002) 627.
- [14] M. Fanciulli, a T.D. Moustakas, *Phys. Rev.* B48 (1993) 14982.
- [15] M.E. Zvanut, W.E. Carlos, J.A. Freitas Jr., K.D. Jamison, R.P. Hellmer, *Appl. Phys. Lett.* 65 (18) 2287.
- [16] P.F. Lai, S. Prawer, C. Noble, *Diam. Relat. Mater.* 11 (2002) 1391.
- [17] J. Rosa, M. Vaněček, M. Nesládek, L.M. Stals, *phys. stat. sol. (a)* 172 (1999) 113.
- [18] S. Nokhrin, J. Rosa, M. Vaněček, A.G. Badalyan, M. Nesládek, *Diam. Relat. Mater.* 00 (2001).
- [19] M. Nesládek, M. Vaněček, J. Rosa, a L.M. Stals, *Diam. Relat. Mater.* 4 (1995) 697.
- [20] M. Nesládek, K. Meykens, L. M. Stals, M. Vaněček, J. Rosa, *Phys. Rev.* B54 (1996) 5552.
- [21] R. Kravets, V. Ogorodnisk, A. Poruba, P. Moravec, M. Nesládek, J. Rosa, M. Vaněček, *phys. stat. sol. (a)* 193 (2002) 502.
- [22] Chih-shiue Yan, Ho-kwang Mao, Wei Li, Jiang Qian, Yusheng Zhao, Russell J. Hemley, *phys. stat. sol. (a)* 201 (2004) R25.