

## Влияние структурных особенностей на теплопроводность поликристаллических алмазных пленок

© А.Н. Образцов, И.Ю. Павловский, Х. Окуши\*, Х. Ватанабе\*

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,  
119899 Москва, Россия

\* Электротехническая лаборатория,  
Цукуба, Ибараки 305, Япония

(Поступила в Редакцию 29 июля 1997 г.)

На основе анализа зависимости сигнала, возникающего при фотоакустическом эффекте, от частоты модуляции света показана возможность использования этого эффекта для определения теплопроводности алмазных материалов. Проведена экспериментальная проверка метода на примере двух типов алмазных поликристаллических пленок, выращенных с помощью химического газофазного осаждения при активации газовой среды разрядом постоянного тока и СВЧ-разрядом. Полученные данные о теплопроводности пленок обсуждаются с использованием результатов исследования оптического поглощения, комбинационного рассеяния света и катодоллюминесценции аналогичных пленок. Показано, что величина теплопроводности поликристаллических алмазных пленок зависит от их структурных особенностей, определяемых условиями осаждения.

В связи с разработкой относительно простых методов получения алмазных пленок с помощью химического газофазного осаждения (Chemical Vapor Deposition — CVD) в последние годы значительно вырос интерес к исследованию и практическому использованию алмазных материалов. Как правило, алмазные CVD-пленки имеют поликристаллическую структуру, что приводит к ряду характерных особенностей в их свойствах по сравнению с монокристаллами. Некоторые из таких особенностей в спектрах поглощения света были установлены нами ранее с помощью метода, основанного на фотоакустическом (ФА) эффекте [1]. В данной работе показано, что ФА-эффекта может быть использован и для исследования другого важного параметра алмазных пленок — теплопроводности. Актуальность этой задачи определяется тем, что в силу фундаментальных закономерностей алмаз имеет рекордно высокую по сравнению с другими материалами теплопроводность, что служит причиной значительного интереса к этому свойству с прикладной точки зрения, но одновременно создает значительные проблемы при измерении этого параметра в поликристаллических CVD-пленках [2,3].

### 1. Зависимость амплитуды ФА-сигнала от теплопроводности

Фотоакустический эффект представляет собой возникновение акустической волны в газовой среде, окружающей исследуемый объект при нагреве последнего вследствие поглощения света, периодически модулированного по интенсивности [4–6]. Зависимость амплитуды ФА-сигнала (т.е. амплитуды акустической волны, регистрируемой с помощью микрофона, помещаемого вместе с образцом в герметически закрытую измерительную ячейку) от коэффициента поглощения света позволяет получать соответствующие спектральные ха-

рактеристики [1]. В то же время ФА-сигнал зависит и от теплофизических параметров исследуемого материала (коэффициента теплопроводности  $k$  и удельной теплоемкости  $C$ ), а также от плотности и геометрических размеров образца [4–6]. Зависимость амплитуды сигнала от  $k$  открывает принципиальную возможность использования ФА-метода для определения теплопроводности материалов, в том числе и алмазных пленок.

Теоретическое рассмотрение ФА-эффекта позволяет получить выражение для амплитуды акустической волны в общем виде [4–6], однако оно достаточно громоздко и сложно для интерпретации. В некоторых практически важных случаях это выражение может быть существенно упрощено. Так, если толщина образца  $l$  существенно больше эффективной глубины поглощения света  $l\beta$  (где  $\beta$  — коэффициент поглощения), которая в свою очередь меньше характерной длины термодиффузии  $\mu$  ( $\mu = (2k/\rho C\omega)^{1/2}$ ,  $\rho$  — плотность исследуемого материала, а  $\omega$  — частота модуляции света), то для амплитуды акустической волны  $q$  можно записать

$$q = Y_1 k^{-1/2} \rho^{-1/2} C^{-1/2} \omega^{-1}. \quad (1)$$

Если же глубина проникновения света превышает длину термодиффузии ( $1/\beta > \mu$ ), то

$$q = Y_2 \beta \rho^{-1} C^{-1} \omega^{-3/2}, \quad (2)$$

где  $Y_1$  и  $Y_2$  — константы, представляющие собой комбинацию параметров, определяемых условиями эксперимента, свойствами газа, заполняющего измерительную ячейку, и материала основания, на котором находится образец в измерительной ячейке.

Как нетрудно увидеть, из (1) и (2) следует, что если проводить измерения при одной и той же частоте модуляции света для двух одинаковых по форме образцов, то соответствующие им амплитуды ФА-сигнала ( $q_1$  и  $q_2$ )

будут связаны соотношениями

$$q_1/q_2 = (k_2 \rho_2 C_2 k_1^{-1} \rho_1^{-1} C_1^{-1})^{1/2}, \quad (3)$$

если глубина поглощения света меньше, чем длина термодиффузии, и

$$q_1/q_2 = \beta_1 \beta_2^{-1} \rho_2 C_2 \rho_1^{-1} C_1^{-1}, \quad (4)$$

если длина термодиффузии  $\mu$  меньше  $1/\beta$ .

Из формул (3) и (4) видно, что, проводя измерения при одной и той же частоте  $\omega$  в различных спектральных диапазонах, для которых глубина поглощения света меньше (при длине волны  $\lambda_1$ ) или больше (для  $\lambda_2$ ) длины термодиффузии, получаем

$$k_1 = k_2 (\beta_2/\beta_1) \lambda_2 (q_1/q_2) \lambda_2 (q_2/q_1) \lambda_1^2, \quad (5)$$

где индексы  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  указывают длину волны, при которой производится измерение соответствующей величины, стоящей в скобках.

Формула (5) может быть использована для определения относительного изменения коэффициента теплопроводности на различных участках алмазной пленки или различных образцов с близкими размерами и соотношениями длины термодиффузии и глубины поглощения света. Абсолютное значение коэффициента теплопроводности  $k_1$  может быть определено, если имеется образец с известными теплопроводящими свойствами  $k_2$ , в качестве которого может использоваться, например, монокристалл алмаза. Кроме значений амплитуды ФА-сигнала, измеренных в двух спектральных диапазонах, необходимо знать коэффициенты поглощения света калибровочного образца и исследуемой пленки ( $\beta_2$  и  $\beta_1$ ) в области относительно слабого поглощения света ( $\beta > 1/\mu$ ). Учитывая, что в достаточно широких пределах изменения амплитуды ФА-сигнала имеет место ее линейная зависимость от коэффициента поглощения света ( $q \sim \beta$ ) [4–6], формулу (5) можно существенно упростить

$$k_1 = k_2 (q_2/q_1) \lambda_1^2. \quad (6)$$

Отметим, что формула (6) получена в предположении, что исследуемый и калибровочный образцы имеют достаточно близкие геометрические размеры (толщину), оптические и теплопроводящие свойства. Кроме того, частота модуляции света в обоих случаях должна обеспечивать выполнение условия

$$\mu = (2k/\rho C \omega)^{1/2} < l. \quad (7)$$

Подставляя в (7) табличные данные для монокристаллического алмаза, которые, очевидно, являются предельными для поликристаллических пленок ( $k = 25 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $\rho = 3.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $C = 6.19 \text{ J} \cdot \text{g} \cdot \text{K}^{-1}$  [7]), находим что для алмаза толщиной  $10 \mu\text{m}$  условие (7) будет выполняться для частоты модуляции более  $20\,000 \text{ rad/s}$ , а при толщине  $500 \mu\text{m}$ , которая близка к реально используемой в теплоотводах,

частота модуляции должна быть не менее  $800 \text{ rad/s}$ . Эта оценка показывает, что предлагаемый метод может быть реализован в относительно простых экспериментах при частотах модуляции света, доступных с помощью обычных механических прерывателей.

Важным обстоятельством является то, что ФА-метод позволяет получить значение именно коэффициента теплопроводности, а не длины термодиффузии, как в широко используемом методе, основанном на так называемом "мираж"-эффекте, состоящем в рефракции пробного лазерного луча в газовой среде, окружающей исследуемый образец при нагреве последнего, модулированным светом [2,3,8]. Указанное различие этих двух методов обусловлено тем, что в ФА-методе измеряются и фаза, и амплитуда фотоакустического сигнала, в то время как в методах, основанных на "мираж"-эффекте, как правило, определяется только фаза сигнала.

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для экспериментального исследования использовались образцы алмазных пленок, выращенных CVD-методом. Одна серия образцов была приготовлена в плазме, активированной разрядом постоянного тока, а другая серия — в плазме СВЧ-разряда на установке фирмы ASTeX. При этом преследовалась цель не только определить параметры каждой из пленок, но и получить данные для сравнения способов их осаждения.

В обоих случаях в качестве подложек использовались полированный кремний. Условия осаждения были примерно одинаковыми и типичными для такого рода процесса: температура подложки  $\sim 950^\circ\text{C}$ , давление газовой смеси  $\sim 100 \text{ Torr}$ , соотношение компонентов газовой среды —  $\text{CH}_4 : \text{H}_2 = 2 : 98$ . Скорость роста пленок при этом составляла  $\sim 5 \mu\text{m/h}$  для разряда постоянного тока и  $\sim 15 \mu\text{m/h}$  для СВЧ-разряда. Приготовленные образцы имели типичную для алмазных поликристаллических пленок морфологию с характерной ярко выраженной огранкой хаотично ориентированных кристаллитов. Часть пленок была отделена от подложек стравливанием кремния в смеси плавиковой и азотной кислот.

Фотоакустические измерения проводились на модернизированном ФА-спектрометре фирмы Princeton Applied Research Corporation (Model 6001). В качестве источника света использовалась  $150 \text{ W}$  дейтериевая лампа, излучение которой фокусировалось на образец, расположенный в герметично закрывающейся измерительной ячейке, заполненной воздухом. Модуляция света осуществлялась механическим прерывателем в частотном диапазоне от 20 до  $5000 \text{ Hz}$ . Размер светового пятна на образце составлял примерно  $3 \times 3 \text{ mm}$ . Все измерения проводились при комнатной температуре.

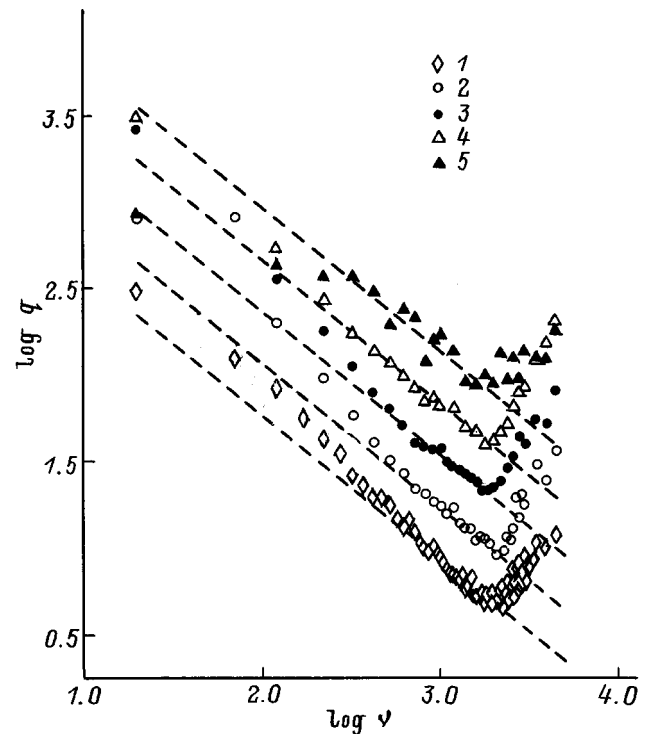
Как хорошо известно, излучение дейтериевой лампы находится в основном в ультрафиолетовом (УФ) диа-

пазоне, соответствующем межзонному поглощению в алмазе, что обеспечивает выполнение одного из двух условий, при которых справедливы как исходные соотношения (1) и (2), так и конечная формула (6). Другим важным условием, соблюдение которого необходимо для того, чтобы эти формулы были справедливы, является соотношение между длиной термодиффузии и толщиной образца (см. (7)). Отметим, что если длина термодиффузии больше толщины образца (т.е. условие (7) не выполнено), то амплитуда ФА-сигнала будет определяться свойствами материала основания, на котором находится образец. В нашем случае это кремний для пленок, не отделенных от подложки, или нержавеющая сталь для свободных пленок.

Таким образом, при соответствующем выборе частоты модуляции ( $\omega > 2k/\rho Cl^2$ ) абсолютное значение теплопроводности алмазной пленки может быть определено по формуле (6), если имеется образец с известными теплопроводящими свойствами. В качестве такого калибровочного образца были использованы монокристаллы синтетического алмаза типа Ib размером  $3 \times 3 \times 0.3$  mm (производство Sumitomo Electr. Comp.), для которых в соответствии с [7] величина теплопроводности находится в пределах  $15-20 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Для определения частоты модуляции света, при которой можно было бы считать справедливым условие (7), измерялись частотные зависимости амплитуды ФА-сигнала. При этом ФА-сигнал от исследуемых образцов нормировался на амплитуду зарегистрированного при аналогичных условиях сигнала от углеродной сажи (carbon black standard), для которой может считаться надежно установленным фактом частотная зависимость ФА-сигнала по формуле (1) [4-6]. Такая нормировка позволяла учесть частотные характеристики использованной установки (чувствительность микрофона, частотные параметры усилителей и т.п.).

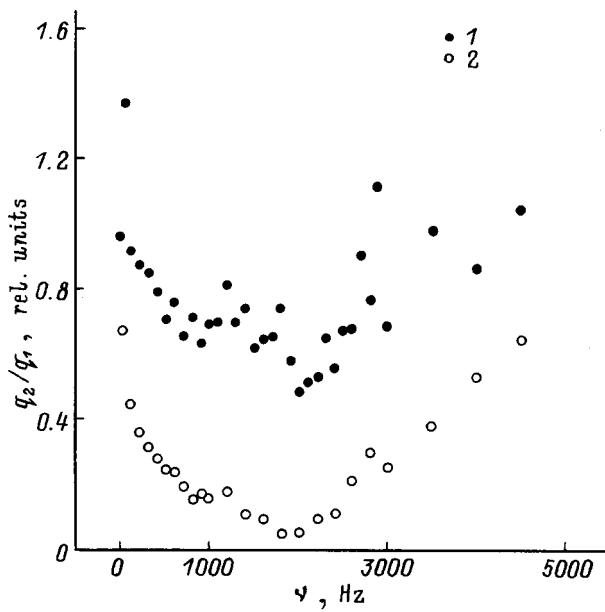
На рис. 1 в двойных логарифмических координатах показана экспериментально полученная зависимость амплитуды нормированного ФА-сигнала от частоты модуляции света ( $\nu = \omega/2\pi$ ) для монокристалла алмаза (1) и образцов поликристаллических пленок различной толщины, полученных в разряде постоянного тока (2, 3) и в СВЧ-разряде (4, 5). Как видно из этого рисунка, для монокристалла алмаза частотные зависимости соответствуют соотношению (1) для частот модуляции более  $\sim 500$  Hz, что согласуется с ранее сделанной оценкой. Для более низких частот наблюдается отклонение от зависимости  $\sim \omega^{-1}$ , что, видимо, обусловлено также отмеченным ранее влиянием материала измерительной ячейки (нержавеющая сталь) или кремниевой подложки, имеющих относительно низкую теплопроводность. Аналогичный вид имеют частотные зависимости, полученные для поликристаллических пленок, однако частота модуляции, при которой амплитуда ФА-сигнала пропорциональна  $\omega^{-1}$  (т.е. выполняется соотношение (1)), зависит от типа пленки и от ее толщины: с увеличением толщины пленки соответствующий частотный диапазон



**Рис. 1.** Частотные зависимости нормированной амплитуды ФА-сигнала для монокристалла алмаза (1), алмазных пленок толщиной  $\sim 20$  (2, 4) и  $150 \mu\text{m}$  (3, 5), полученных в CVD-реакторе, использующем разряд постоянного тока (2, 3), и в СВЧ-плазме (4, 5).

начинается с более низких частот; для пленок равной толщины указанная закономерность выполняется для пленок, полученных в СВЧ-разряде, при более низких частотах, чем для пленок, выращенных с помощью разряда постоянного тока. Данные закономерности показывают, что теплопроводность исследованных поликристаллических пленок ниже, чем для монокристалла алмаза, при этом теплопроводность пленок, выращенных в разряде постоянного тока, существенно выше, чем теплопроводность пленок, осаждающихся в СВЧ-разряде.

Возрастание нормированной амплитуды ФА-сигнала для всех исследованных образцов при частотах модуляции более  $2700$  Hz (рис. 1) является, очевидно, следствием использованной процедуры нормировки на сигнал от углеродной сажи. При увеличении частоты модуляции величина последней снижается (зависимость ФА-сигнала от частоты задается формулой (1)) и при некоторой частоте становится сравнимой или даже меньше амплитуды акустических шумов, в то время как сигнал от углеродной сажи продолжает изменяться по закону  $\sim \omega^{-1}$ . В результате нормировки на частотную характеристику, определенную по сигналу от углеродной сажи, возникает искажение в частотных зависимостях для алмазных материалов. Указанное обстоятельство определяет минимальную толщину алмазных пленок,



**Рис. 2.** Частотная зависимость отношения амплитуды ФА-сигнала от алмазных пленок толщиной  $200 \mu\text{m}$ , осажденных в плазме разряда постоянного тока (1) и СВЧ-разряда (2), к амплитуде сигнала от монокристалла алмаза.

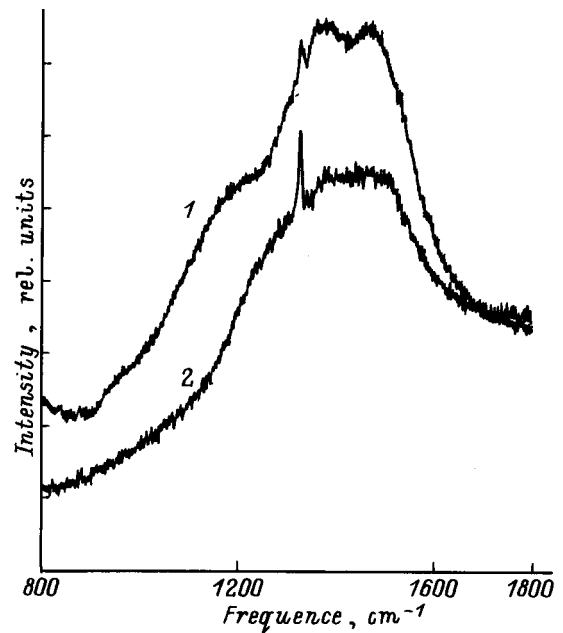
теплопроводность которых может быть получена с помощью ФА-измерений.

Проведенная выше качественная оценка соотношения теплопроводности различных образцов может быть дополнена количественной оценкой с помощью формулы (6). В качестве примера на рис. 2 показана частотная зависимость отношения амплитуд соответствующих ФА-сигналов ( $q_2/q_1$ ) для относительно толстых алмазных пленок ( $\sim 150 \mu\text{m}$ ). Как уже отмечалось при низких частотах модуляции света амплитуда ФА-сигнала зависит от параметров подложки, соответственно отношение амплитуд ФА-сигналов становится равным единице независимо от типа подложки. При высокой частоте модуляции (более  $2700 \text{ Hz}$ ) опять наблюдается выравнивание величины сигналов (их отношение становится близким к единице), поскольку их значение определяется акустическими шумами. С учетом этих обстоятельств для вычисления теплопроводности по формуле (6) были использованы данные ФА-измерений, проведенных при частоте модуляции  $2000 \text{ Hz}$ . Полученные значения коэффициента теплопроводности составили  $\sim 10 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  для пленок, выращенных в плазме разряда постоянного тока, и  $\sim 1 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  для пленок, осажденных в СВЧ-разряде. Такая относительно низкая теплопроводность может быть объяснена при сопоставлении этих результатов с другими свойствами исследованных образцов.

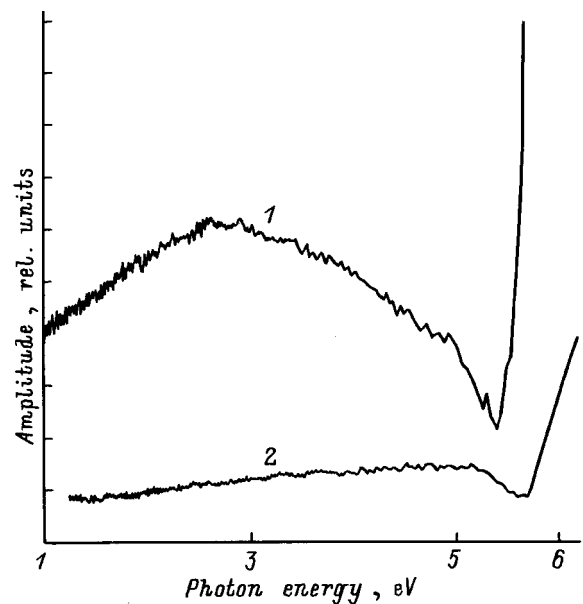
Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) пленок обоих типов, регистрировавшиеся при возбуждении на линии  $633 \text{ nm}$  гелий-неонового лазера, содержали как "алмазную" линию  $1332 \text{ cm}^{-1}$  с шириной на полувысоте около  $8 \text{ cm}^{-1}$ , так и две полосы с центром

около  $1350$  и  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующие "неалмазному" углероду (рис. 3). Указанная ширина "алмазной" линии характерна для поликристаллических пленок с невысокой теплопроводностью, так же как и наличие "неалмазного" углерода [9].

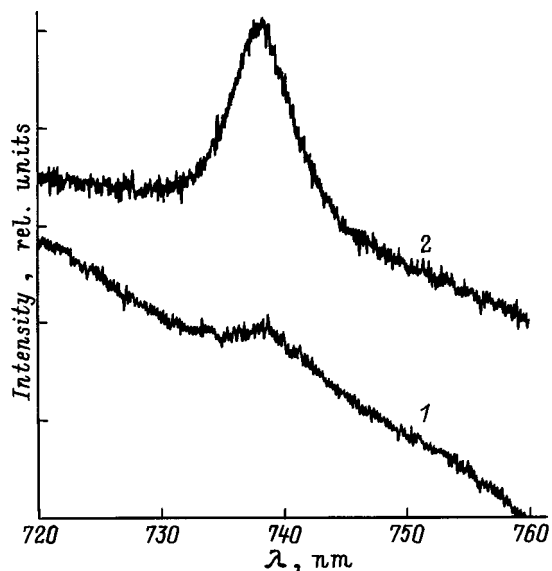
Относительная интенсивность КРС линий  $1350$  и  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , которые могут служить мерой содержания неалмазной углеродной фазы в CVD-пленке, была заметно выше для пленок, полученных в разряде посто-



**Рис. 3.** Спектры комбинационного рассеяния света алмазных пленок, полученных в разряде постоянного тока (1) и в СВЧ-разряде (2).



**Рис. 4.** Спектральные зависимости амплитуды ФА-сигнала для пленок, полученных в разряде постоянного тока (1) и в СВЧ-разряде (2).



**Рис. 5.** Спектры фотолюминесценции алмазных пленок, осажденных в плазме разряда постоянного тока (1) и СВЧ-разряда (2).  $\lambda$  — длина волны.

янного тока. Для этих же образцов спектры оптического поглощения, полученные с помощью ФА-спектроскопии по методике, описанной в [1], имели типичный для поликристаллических CVD-пленок характер (рис. 4) с "провалом" в спектральной кривой в УФ-диапазоне, вызванным отражением от граней алмазных кристаллитов, и широкую бесструктурную полосу поглощения в видимой области, обусловленную аморфным углеродом [1]. Таким образом, оба метода (КРС и ФА-спектроскопия) свидетельствуют об относительно более высоком содержании неалмазного углерода в пленках, полученных с помощью разряда постоянного тока, теплопроводность которых оказалась тем не менее на порядок выше, чем у пленок другого типа. Этот результат указывает на то, что фазовый состав не является единственным фактором, определяющим теплопроводящие свойства алмазных пленок.

Характерной особенностью пленки, выращенных в СВЧ-разряде, отличающей их от пленок, полученных с помощью разряда постоянного тока, была интенсивная фотолюминесценция с центром полосы около 740 nm (рис. 5) (возбуждение на линии 633 nm гелий-неонового лазера), свидетельствующая о наличии включений в алмазную кристаллическую решетку [10,11]. При возбуждении люминесценции пучком электронов спектры свечения (катодолюминесценции) в видимом диапазоне света для обоих типов пленок были практически одинаковыми и содержали две полосы (400 и 600 nm), обусловленные примесями азота [7,10].

При использовании метода катодолюминесценции в сканирующем режиме было обнаружено, что алмазные кристаллиты в пленках, осаждающихся в СВЧ-разряде, дают равномерное по поверхности свечение в полосах 400 или 600 nm, в то время как для пленок, получен-

ных с помощью разряда постоянного тока, более характерным было неравномерное распределение центров, ответственных за свечение в различных диапазонах: центральная часть кристаллитов давала свечение "голубого" цвета, а периферия — "оранжево-зеленоватого" [12]. Распределение центров свечения было различным и на поперечном срезе пленок, что свидетельствует о том, что в случае разряда постоянного тока алмазные кристаллиты зарождаются на подложке и растут, образуя колоннообразную структуру, в то время как для пленок, выращенных в СВЧ-разряде, характерным было хаотичное распределение центров свечения, что может быть обусловлено вторичной нуклеацией алмаза [13]. Очевидно, что возникающие при этом большое количество межкристаллитных границ препятствует распространению тепла в такой поликристаллической пленке, снижая коэффициент теплопроводности.

Таким образом, показана принципиальная возможность использования фотоакустического эффекта для определения коэффициента теплопроводности алмазных материалов, в том числе алмазных поликристаллических пленок. Предложенный метод обладает рядом существенных преимуществ по сравнению с используемыми в настоящее время для исследования алмазных поликристаллических пленок. Полученные с его помощью данные указывают на то, что определяющее значение для теплопроводящих свойств алмазных пленок имеют их структурные особенности (дефекты и примеси), определяемые условиями осаждения.

В заключение один из авторов (А.Н.О.) хотел бы выразить искреннюю благодарность Международному фонду Мацумае (Япония) за предоставление стипендии, благодаря которой стало возможным проведение описанных исследований.

## Список литературы

- [1] А.Н. Образцов, Х. Окуши, Х. Ватанабе, И.Ю. Павловский. ФТТ **39**, 10, 1787 (1997).
- [2] D. Fournier, K. Plaman. *Diamond Related Mater.* **4**, 809 (1995).
- [3] J.E. Graebner. *Diamond Film. Technol.* **3**, 77 (1993).
- [4] A. Rosencwaig. *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*. Wiley, N.Y. (1980). P. 309.
- [5] A. Rosencwaig, A. Gersho. *J. Appl. Phys.* **47**, 64 (1976).
- [6] A. Rosencwaig, A. Gersho. *Science* **190**, 556 (1975).
- [7] *The Properties of Diamond* / Ed. J.E. Field. Academic Press, London (1990). P. 674.
- [8] T.R. Anthony, W.F. Banholzer, J.F. Fleisher, L. Wei, P.K. Kuo, R.L. Tomas. *Phys. Rev.* **B4**, 1104 (1990).
- [9] J.E. Graebner, M.E. Reiss, L. Seibles, T.M. Harnett, R.P. Miller, C.J. Robinson. *Phys. Rev.* **B50**, 3702 (1994).
- [10] A.T. Collins. *Diamond Related Mater.* **1**, 457 (1992).
- [11] В.С. Вавилов, А.А. Гиппиус, А.М. Зайцев, Б.В. Дерягин, Б.В. Спицын. ФТП **14**, 1078 (1980).
- [12] А.Н. Образцов, И.Ю. Павловский, Г.В. Сапарин, С.К. Обыден. *J. Scanning Microscop.* **19**, 199 (1997).
- [13] B.V. Soitsyn. In: *Handbook of Crystal Growth* / Ed. D.T.J. Hurlte. Elsevier Science B.V. (1994). V. 3. P. 403.