

05;08;11;12

Определение теплопроводности алмазных поликристаллических пленок с помощью фотоакустического эффекта

© А.Н. Образцов¹, И.Ю. Павловский¹, В.Г. Ральченко², Х. Окуши³, Х. Ватанабе³¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия² Институт общей физики РАН,
117942 Москва, Россия³ Электротехническая лаборатория,
Цукуба, Ибараки 305, Япония

(Поступило в Редакцию 30 сентября 1997 г. В окончательной редакции 23 марта 1998 г.)

Предложен новый метод определения теплопроводящих свойств алмазных пленок, основанный на фотоакустическом эффекте. С использованием этого метода исследованы алмазные поликристаллические пленки, выращенные на кремнии путем газофазного химического осаждения в плазме СВЧ разряда. Полученная величина коэффициента теплопроводности оказалась примерно вдвое ниже, чем в монокристаллическом алмазе.

Введение

Среди многочисленных замечательных свойств алмаза одним из самых интересных как с прикладной, так и фундаментальной точки зрения является его теплопроводность. Как известно, монокристаллы алмаза имеют рекордную среди известных материалов теплопроводность (при комнатной температуре до $25 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [1]), что, в частности, делает алмаз перспективным для изготовления эффективных теплоотводов для таких приборов микроэлектроники, как лазерные и СВЧ диоды, мультитиповые модули и т. п., в которых происходит локальное выделение большого количества тепла. Высокая теплопроводность может стать одним из преимуществ при использовании легированных алмазов с полупроводниковыми свойствами для изготовления различных микроэлектронных устройств. Широкие перспективы практического использования алмазов (в том числе и в качестве теплоотводов) в значительной мере обусловлены разработкой методов синтеза алмазных пленок с помощью газофазного химического осаждения (chemical vapor deposition — CVD) [2].

Несмотря на большой интерес к этой проблеме, до сих пор отсутствуют надежные методы измерения коэффициента теплопроводности CVD алмазных пленок. Как правило, экспериментальным путем определяется длина термодиффузии, а коэффициент теплопроводности рассчитывается по табличным данным для плотности и теплоемкости алмаза [3–6]. Возможное отклонение этих параметров для поликристаллических пленок от табличных данных, а также пространственная неоднородность свойств пленок и другие факторы ведут к ошибке при расчете коэффициента теплопроводности. Прямое получение этой величины возможно с помощью методов, основанных на измерении стационарного распределения температуры в образце с заданной конфигурацией [7,8]. Высокая теплопроводность алмазных материалов делает такие измерения достаточно сложными, кроме того, для

их осуществления необходимо изготовление образцов пленок специальной формы, что ограничивает область применимости этих методов, в частности становится невозможным локальное измерение теплопроводности, а также неразрушающее исследование пленок большой площади. Следствием перечисленных проблем является то, что даже для идентичных образцов пленок измерения, проведенные в разных лабораториях, дают совершенно разные значения коэффициента теплопроводности [9]. Таким образом, необходим поиск новых методов для измерения коэффициента теплопроводности, которые были бы эффективны при изучении алмазных материалов.

Фотоакустический эффект в алмазных пленках

В данной работе анализируется возможность использования для измерения теплопроводности алмазных пленок метода, основанного на фотоакустическом (ФА) эффекте, физическая природа которого аналогична "мираж"-эффекту, широко используемому при исследовании теплопроводности (в том числе и алмазных пленок [5,9]). "Мираж"-эффект заключается в смещении пробного лазерного пучка, распространяющегося вдоль поверхности исследуемого объекта вследствие рефракции в газе или жидкости, контактирующих с ним и неоднородно нагреваемых за счет тепла, выделяемого при поглощении в этом объекте света от другого достаточно мощного источника света (импульсный лазер). Обычно измеряется временная задержка смещения по отношению к световому импульсу (или фазовый сдвиг при модуляции света по периодическому закону).

ФА эффект представляет собой возникновение акустической волны в газе, окружающем исследуемый образец из-за нагрева последнего вследствие поглощения модулированного по интенсивности светового пучка. С помощью чувствительного микрофона, помещенного вместе с

образцом в герметично закрытую измерительную ячейку [10,11], регистрируются и амплитуда, и фаза акустической волны. Именно это обстоятельство, отличающее ФА эффект от "мираж"-эффекта, позволяет получить значение коэффициента теплопроводности непосредственно из экспериментальных данных без привлечения дополнительных параметров.

Теоретическое рассмотрение ФА эффекта дает выражение для амплитуды акустической волны в общем виде [10,11], однако оно достаточно громоздко и сложно для интерпретации. В некоторых практически важных случаях это выражение может быть существенно упрощено. Так, если толщина образца существенно больше эффективной глубины поглощения света $1/\beta$ (где β — коэффициента поглощения), которая в свою очередь меньше характерной длины термодиффузии μ ($\mu = (k/\pi\rho C\nu)^{1/2}$, где k — коэффициент теплопроводности, ρ — плотность и C — удельная теплоемкость исследуемого материала, а ν — частота модуляции света), то для амплитуды акустической волны q можно записать

$$q = Y_1 \frac{1}{\nu\sqrt{k\rho C}}. \quad (1)$$

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

$$q = Y_2 \frac{\beta}{\rho C\nu^{3/2}}, \quad (2)$$

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.

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

$$\frac{q_1}{q_2} = \sqrt{\frac{k_2\rho_2 C_2}{k_1\rho_1 C_1}}, \quad (3)$$

если глубина поглощения света меньше, чем длина термодиффузии, и

$$\frac{q_1}{q_2} = \sqrt{\frac{\beta_1\rho_2 C_2}{\beta_2\rho_1 C_1}}, \quad (4)$$

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

Из формул (3) и (4) видно, что, проводя измерения при одной и той же частоте ν в различных спектральных диапазонах, для которых глубина поглощения света меньше или больше длины термодиффузии (длина волны монохроматического света λ_1 и λ_2 соответственно), получаем

$$\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{\beta_2}{\beta_1}\right)_{\lambda_2} \left(\frac{q_1}{q_2}\right)_{\lambda_2} \left(\frac{q_2}{q_1}\right)_{\lambda_1}^2, \quad (5)$$

где индексы λ_1 и λ_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 , например монокристалл алмаза. Кроме значений амплитуды ФА сигнала, измеренных в двух спектральных диапазонах, необходимо знание коэффициента поглощения света (β_2 и β_1) в области относительно слабого поглощения света ($\beta > 1/\mu$). Учитывая, что в достаточно широких пределах изменения амплитуды ФА сигнала имеет место ее линейная пропорциональность коэффициенту поглощения света ($q \sim \beta$) [8–10], формула (5) может быть существенно упрощена

$$\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{q_1}{q_2}\right)_{\lambda_1}^2. \quad (6)$$

Отметив, что формула (6) получена в предположении, что исследуемые образцы имеют достаточно близкие геометрические размеры (толщину), оптические и теплопроводящие свойства. Кроме этого, частота модуляции света должна обеспечивать выполнение условия

$$\mu = \sqrt{\frac{k}{\pi\rho C\nu}} < l, \quad (7)$$

где l — толщина образца.

Подставляя в (7) табличные данные для монокристаллического алмаза, которые, очевидно, являются предельными для поликристаллических пленок ($k = 25 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\rho = 3.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $C = 6.19 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [1]), получаем, что для алмазной пластинки толщиной $100 \mu\text{m}$ условие (7) будет выполняться для частоты модуляции более 3.5 kHz , а для пластинки толщиной $500 \mu\text{m}$, которая близка к реально используемой в тепловодах, частота модуляции должна быть не менее 150 Hz . Эта оценка показывает, что предлагаемый метод может быть реализован в относительно простых экспериментах при частотах модуляции света, доступных с помощью обычных механических прерывателей.

Экспериментальная проверка метода

Для экспериментальной проверки предлагаемого метода измерения теплопроводности были использованы монокристаллы синтетического алмаза типа Ib размером $4 \times 4 \text{ mm}$, толщиной $300 \mu\text{m}$, а также образцы поликристаллических пленок, выращенных в плазме СВЧ разряда, как описано в [6]. Алмазная пленка диаметром $57 \mu\text{m}$

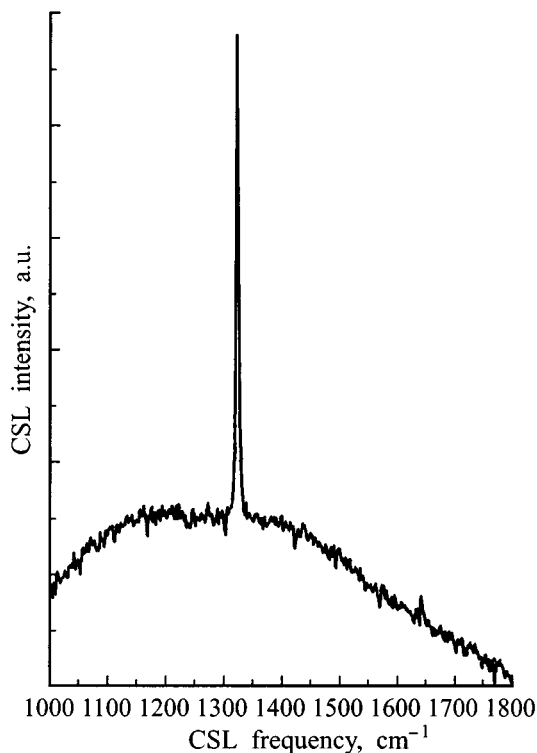


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния света алмазной CVD пленки.

была выращена на кремниевой подложке, а затем отделена от нее травлением кремния в смеси плавиковой и азотной кислот. Толщина пленки изменялась от центра к краю от ~ 250 до $\sim 200 \mu\text{m}$. Из разных участков, расположенных вдоль радиуса полученного таким образом диска, с помощью сфокусированного лазерного пучка были вырезаны шесть образцов размером $8 \times 8 \text{ mm}$.

Приготовленные образцы имели типичную для алмазных поликристаллических пленок морфологию с характерной ярко выраженной огранкой хаотично ориентированных кристаллитов. В спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) исследованных пленок, регистрировавшихся при возбуждении на линии 633 nm гелий-неонового лазера, присутствовала единственная линия на частоте 1332 cm^{-1} с шириной на полувысоте около 4 cm^{-1} , соответствующая кристаллическому алмазу (рис. 1). Практически полное отсутствие рассеяния света в спектральном диапазоне $1350\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$ означает отсутствие в пленках неалмазного углерода [12]. Характерной особенностью исследованных образцов была интенсивная фотолюминесценция с центром полосы около 740 nm (рис. 2) (возбуждение на линии 633 nm гелий-неонового лазера), свидетельствующая о наличии включений кремния в алмазную кристаллическую решетку [13,14].

Фотоакустические измерения проводились на модернизированном ФА спектрометре фирмы Princeton Applied Research Corporation (Model 6001). В качестве источника света использовалась ксеноновая лампа мощ-

ностью 1 kW . Для выделения света в заданном спектральном интервале использовался решеточный монохроматор. С помощью пироэлектрического детектора производилась нормировка амплитуды ФА сигнала на спектр лампы. Модуляция света осуществлялась механическим прерывателем в частотном диапазоне от $\nu = 20 \text{ Hz}$ до 5 kHz . Размер светового пятна на образце составлял примерно $3 \times 3 \text{ mm}$. Все измерения проводились при комнатной температуре в ячейке, заполненной воздухом.

На рис. 3 показаны типичные спектральные зависимости для амплитуды и фазы ФА сигнала, зарегистрированные при частоте модуляции света $\nu = 90 \text{ Hz}$. В широком диапазоне значений ФА амплитуды последняя пропорциональна коэффициенту поглощения света [10,11], поэтому амплитудные спектры на рис. 3 представляют собой спектры поглощения алмазной пленки. Их форма типична для алмазных поликристаллических пленок и отражает наличие зона-зонного поглощения для квантов с энергией больше ширины запрещенной зоны алмаза 5.4 eV (225 nm). В области $225\text{--}250 \text{ nm}$ наблюдается заметное уменьшение амплитуды ФА сигнала, связанное со снижением доли поглощенного в пленке света из-за его отражения от плоских граней алмазных кристаллитов [15]. Фаза ФА сигнала зависит от соотношения характерных длин поглощения света и термодиффузии, и ее спектральная зависимость также отражает спектральную зависимость коэффициента поглощения света.

Отсутствие явно выраженных линий поглощения в видимом диапазоне света, которые являются следствием различных структурных дефектов и примесей аморфного

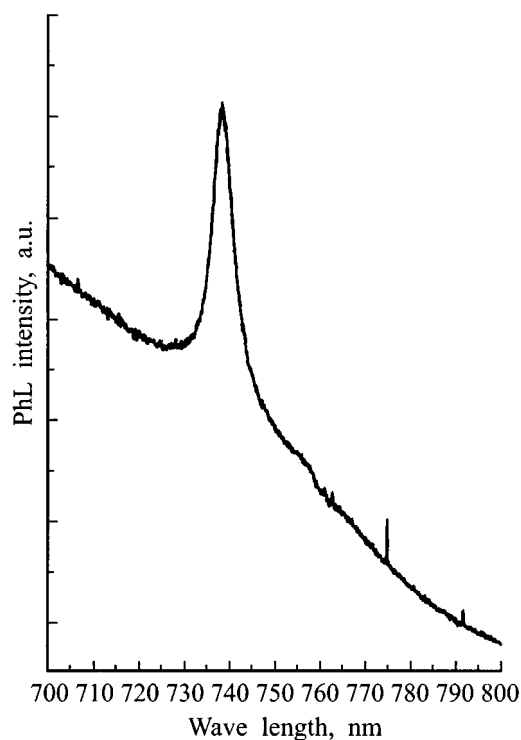


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции (PhL) алмазной CVD пленки.

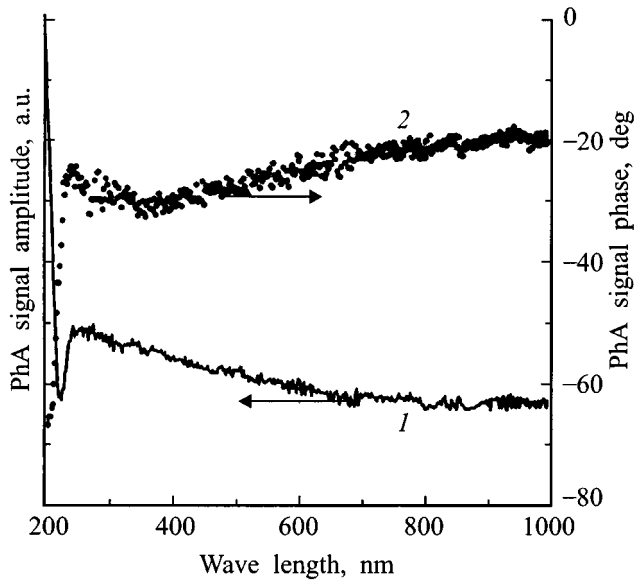


Рис. 3. Спектральные зависимости для амплитуды (1) и фазы (2) ФА сигнала.

углерода в алмазных пленках [15,16], хорошо коррелирует с представленными на рис. 1 спектрами КРС.

Прямыми измерениями "на просвет" было установлено, что коэффициент поглощения света с длиной волны в диапазоне 200–220 nm составляет не менее 10^5 cm^{-1} , что удовлетворяет одному из условий, при котором были получены исходные формулы (1) и (2). Выполнение второго условия ($\mu < l$) наглядно демонстрируется на рис. 4, где приведена частотная зависимость отношения амплитуды ФА сигнала для монокристалла алмаза к амплитуде ФА сигнала для образцов алмазных пленок (q_2/q_1), вырезанных из центральной области 57 mm пластины (кривая 1) и из области на ее периферии (кривая 2). При низких частотах модуляции света (до $\nu \sim 200 \text{ Hz}$) длина термодиффузии, как это следует из формулы (7) и ранее сделанной оценки, превышает толщину пленок и монокристалла, а амплитуда ФА сигнала для обоих типов образцов определяется в основном теплопроводящими свойствами материала измерительной ячейки (нержавеющая сталь) [10,11]. Соответственно отношение амплитуд q_2/q_1 в этом частотном диапазоне близко к 1. При более высоких частотах длина термодиффузии становится заметно меньше толщины образца и отношение q_2/q_1 определяется соотношением коэффициентов теплопроводности в соответствии с формулой (6). Явное выпадение нескольких точек в частотной зависимости из общей закономерности может быть обусловлено тем, что при соответствующих им частотах ($\sim 300 \text{ Hz}$) длина термодиффузии в поликристаллической пленке уже меньше ее толщины, в то время как для монокристалла алмаза это условие еще не выполняется. Подставляя в (7) $l = 250 \mu\text{m}$, $\nu = 300 \text{ Hz}$ и табличные значения для алмаза $\rho = 3.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,

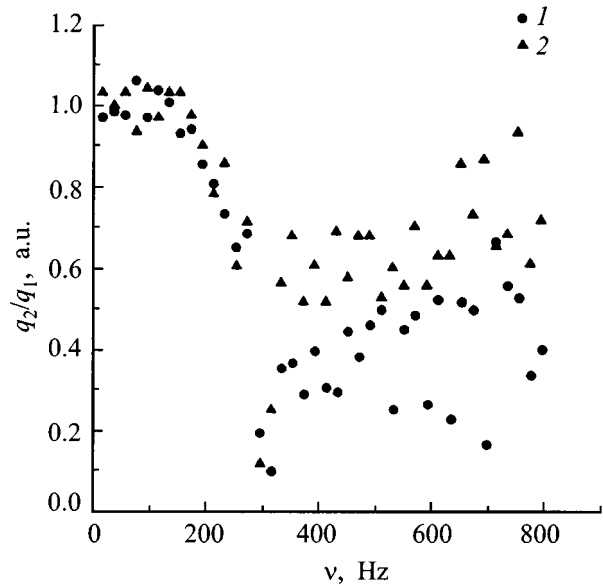


Рис. 4. Частотные зависимости отношения амплитуд ФА сигнала двух образцов алмазной пленки.

$C = 6.19 \text{ J}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [1], получаем, что теплопроводность k поликристаллических пленок $\sim 13 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Эта оценка может быть уточнена, если использовать наши экспериментальные данные и формулу (6). Как следует из рис. 4, отношение q_2/q_1 составляет ~ 0.7 для образца, вырезанного из центральной части пленки, и ~ 0.5 для образца из периферийной области, т. е. коэффициент теплопроводности поликристаллической пленки в первом случае составляет ~ 0.5 от теплопроводности монокристалла и ~ 0.25 во втором. К сожалению, у нас не было технической возможности определить величину коэффициента теплопроводности для использованного в описываемых экспериментах монокристалла алмаза. Однако с большой долей вероятности можно утверждать, что его значение находится в пределах $15\text{--}20 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, характерных для кристаллов этого типа [7]. В результате получаем, что коэффициент теплопроводности в центральной части алмазной пленки может находиться в пределах 7–10, а на краях пленки $3.5\text{--}5 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

С учетом данных о корреляции теплопроводящих свойств алмазных пленок и ширине алмазной линии в спектрах КРС [18] полученные нами значения коэффициента теплопроводности хорошо согласуются с тем фактом, что величина 4 cm^{-1} для ширины линии КРС существенно превышает ширину линии КРС для монокристаллов ($\sim 2 \text{ cm}^{-1}$). Изменение теплопроводящих свойств поликристаллической алмазной пленки вдоль радиуса коррелирует также с изменением ее толщины и плотности, определявшейся по весу образцов с известными размерами (рис. 5). Ухудшение теплопроводности и уменьшение плотности на краях алмазной пленки могут быть объяснены появлением в ее структуре пор, кото-

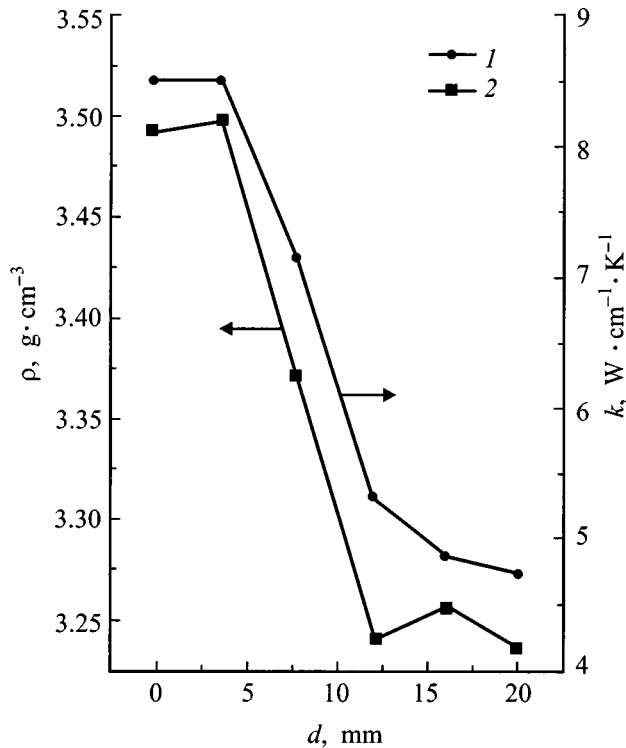


Рис. 5. Коэффициент теплопроводности $k(1)$ и плотность $\rho(2)$ для различных участков одной и той же алмазной пленки в зависимости от расстояния, отсчитываемого вдоль радиуса от ее центра.

рые в свою очередь обусловлены характером осаждения алмаза в этой зоне.

Наличие относительно большого количества примесей кремния в исследованных пленках, по-видимому, является следствием чрезвычайно высокой степени активации газовой среды, которая необходима для увеличения скорости роста пленки, но одновременно приводит к восстановлению кремния из кварцевых деталей, находящихся в реакторе, его появлению в газовой фазе и последующему внедрению в осаждаемую пленку [19]. Одновременно высокая степень активации ведет к вторичной нуклеации алмаза и, как следствие, к образованию дополнительных межкристаллитных границ, препятствующих распространению тепла.

Таким образом, показана принципиальная возможность использования фотоакустического эффекта для определения коэффициента теплопроводности алмазных материалов, в том числе алмазных поликристаллических пленок. При определенной доработке предложенный метод может быть использован для экспресс-диагностики этого принципиально важного параметра алмазных CVD пленок. Бесконтактный оптический характер проводимых измерений позволяет реализовать измерение пространственного распределения теплопроводящих свойств алмазных пленок с большой поверхностью.

Авторы благодарят А.А. Смолина и С.И. Воронину за подготовку образцов алмазных пленок для исследований. Один из авторов хотел бы выразить искреннюю благодарность Международному фонду Мацумае (Япония) за предоставление стипендии, благодаря которой стало возможным проведение описанных исследований.

Список литературы

- [1] The Properties of Diamond / Ed. by J.E. Field. London: Academic Press, 1990. 674 p.
- [2] Spitsyn B.V. // Handbook of Crystal Growth. Vol. 3. Elsevier Science B.V., 1994. P. 403.
- [3] Graebner J.E. // Diamond Films and Thchnology. 1993. Vol. 3. P. 77.
- [4] Visser E.P., Versteegen E.H., van Enckervort W.J.P. // J. Appl. Phys. 1992. Vol. 71. P. 3238.
- [5] Anthony T.R., Banholzer W.F., Fleisher J.F. et al. // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 4. P. 1104.
- [6] Graebner J.E., Ralchenko V.G., Smolin A.A. et al. // Diamond and Related Materials. 1996. Vol. 5. P. 643.
- [7] Wörner E., Wild C., Muller-Sebert W. et al. // Diamond and Related Materials. 1996. Vol. 5. P. 688.
- [8] Graebner J.E., Mucha J.A., Seibles L., Kammlott G.W. // J. Appl. Phys. 1992. Vol. 71. P. 3143.
- [9] Fournier D., Plaman K. // Diamond and Related Materials. 1995. Vol. 4. P. 809.
- [10] Rosencwaig A. Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy. New York: Wiley, 1980. 309 p.
- [11] Rosencwaig A., Gersho A. // J. Appl. Phys. 1976. Vol. 47. P. 64.
- [12] Bachmann P.K., Wiechert D.U. // Diamond and Related Materials. 1992. Vol. 1. P. 422.
- [13] Collins A.T. // Diamond and Related Materials. 1992. Vol. 1. P. 457.
- [14] Вавилов В.С., Гуннуис А.А., Зайцев А.М. и др. // ФТП. 1980. Т. 14. С. 1078.
- [15] Obratsov A.N., Okushi H., Watanabe H., Pavlovsky I.Yu. // Diamond and Related Materials. 1997. Vol. 6. P. 1124.
- [16] Образцов А.Н., Изуми Т., Окуши Х. и др. // Вестн. Московского ун-та. Сер. 3. Физика. Астрономия. 1997. № 3. С. 45.
- [17] Diamond: Electronic Properties and Applications / Ed. by L.S. Pan, D.R. Kania. Kluwer Academic Publishers, 1995. P. 370.
- [18] Graebner J.E., Reiss M.E., Seibles L. et al. // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50. P. 3702.
- [19] Kiyota H., Okushi H., Ando T. et al. // Proc. 6th European Conf. on Diamond, Diamond-like and Related Materials. Barcelona, 1995. P. 8094.