

# Использование ультрадисперсного наноалмаза для селективного осаждения легированных бором алмазных пленок

© В.В. Дворкин, Н.Н. Дзбановский, А.Ф. Паль\*, Н.В. Суетин, А.Ю. Юрьев, П.Я. Детков\*\*

Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына  
Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,  
119992 Москва, Россия

\*Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований,  
142190 Троицк, Московская обл., Россия

\*\*Российский федеральный ядерный центр–Всероссийский научно-исследовательский институт  
технической физики им. акад. Е.И. Забабахина,  
456770 Снежинск, Челябинская обл., Россия

E-mail: afpal@triniti.ru

Суспензия ультрадисперсного наноалмаза была использована для создания (в том числе и селективно) высокой плотности центров нуклеации алмаза на различных подложках. Из газовой фазы СВЧ разряда на подложки ряда материалов, обработанные с использованием ультрадисперсного наноалмаза, осаждены высококачественные легированные алмазные пленки с целью их использования в качестве электродов для электрохимии. Для кремниевых подложек получено равномерное распределение центров нуклеации с концентрацией не менее  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Для сплошных пленок проведено измерение электрохимических кривых ток–потенциал. С использованием селективной нуклеации выращены алмазные сетки различной прозрачности. Успешное получение высококачественных легированных алмазных сеток дает основания считать их наиболее перспективными электродами для использования в электрохимии.

Работа выполнена при частичной поддержке NATO (грант N Sfp-974354) и ISTC-2484.

## 1. Введение

Одним из наиболее перспективных применений полупроводникового алмаза является его использование в качестве электродов для электрохимических процессов [1]. Метод создания дырочной проводимости в алмазе хорошо известен и состоит во введении в него примеси бора, которая достаточно легко активируется уже при комнатной температуре [2–5]. При этом удельное сопротивление определяется концентрацией бора в кристаллической решетке алмаза, плотностью дефектов, средним размером кристаллитов и свойствами межкристаллических областей, на которых происходит рассеяние носителей заряда.

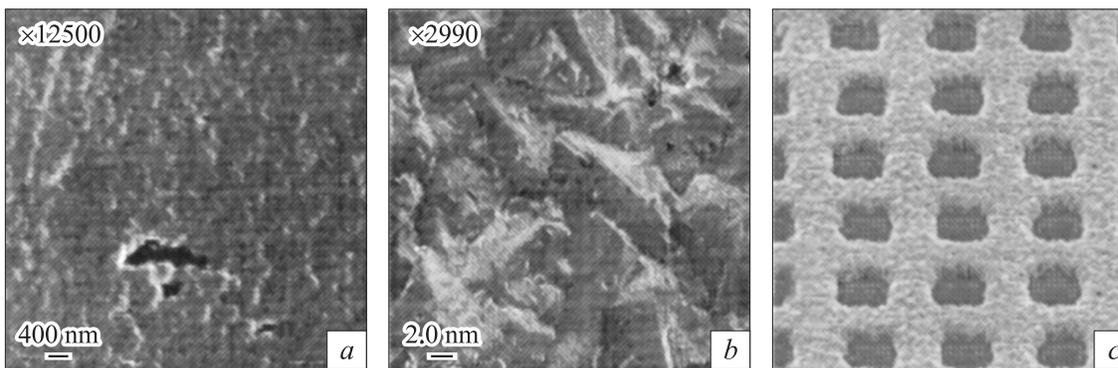
Ресурс работы пленочного алмазного электрода определяется не только электрохимической стойкостью самого алмаза, но и свойствами межкристаллических областей (поскольку пленка является поликристаллической). Наиболее „чувствительны“ алмазные электроды к микропроколам. Действительно, с экономической точки зрения толщина алмазного покрытия должна быть как можно меньше, однако из-за неоднородности первичной нуклеации плотность центров зарождения алмаза также неоднородна, что требует выращивания пленки толщиной несколько микрон, для того чтобы „зарастить“ все проколы. Как показывают наши измерения, наличие даже субмикронных отверстий в пленке может приводить к деградации всего электрода в результате проникновения электролита к подложке, ее травлению и отрыву алмазной пленки. С другой стороны, с ростом толщины пленки возникает проблема ее отслаивания, обусловленная большим внутренним напряжением, связанным с

разностью коэффициентов температурного расширения подложки и пленки.

Таким образом, для создания алмазных электродов принципиальной является разработка технологии однородной нуклеации с плотностью центров не хуже  $10^9 \text{ cm}^{-2}$ . Традиционно используемые технологии механической обработки алмазным порошком неприменимы из-за низкой однородности и большого количества дефектов. С нашей точки зрения, наиболее подходящей является технология создания центров нуклеации с использованием нанометрового детонационного алмаза и полимеров (фоторезистов). В этом методе наноалмазный порошок (тип АСДУ) смешивается с фоторезистом, который затем наносится тем или иным способом на подложку. В начале процесса осаждения происходит обработка подложки водородной плазмой, в результате чего полимер удаляется, а оставшиеся частицы наноалмаза являются центрами нуклеации.

Разработка технологии селективно осажденных легированных алмазных пленок (АП) [6,7] при этом является важной задачей, так как в несплошных пленках практически отсутствуют (или сильно уменьшены) внутренние напряжения, увеличивается рабочая поверхность и появляется возможность использовать в качестве электродов свободные сетки, не имеющие подверженных травлению подложек. Эксперименты по осаждению легированных бором АП или селективному росту АП хорошо известны, однако нам не известны работы, где бы была продемонстрирована возможность селективного осаждения высококачественных проводящих алмазных пленок субмикронных толщин.

Настоящая работа посвящена газофазному осаждению (в том числе и селективному) высококачественных леги-



**Рис. 1.** СЭМ фотография: микропроколов на поверхности сплошной АП (а), макропрокола на поверхности сплошной АП (b), селективно выращенной легированной АП (с).

рованных бором АП в реакторе с активацией процесса СВЧ разрядом резонаторного типа и исследованию возможности использования полученных образцов в качестве электродов в электрохимических приложениях. Осаждение АП осуществлялось из газовой фазы СВЧ плазмы в смеси  $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{B}(\text{CH}_3\text{O})_3$ . Исследована морфология и кристаллическая структура полученных пленок. Для АП, полученных на различных подложках, были сняты и проанализированы зависимости кривых ток–потенциал в растворе индифферентного электролита.

## 2. Эксперимент

2.1. Селективное осаждение. Подложки представляли собой пластины Si(100) с удельным сопротивлением  $4.5 \Omega \cdot \text{cm}$ , имеющие линейный размер  $15 \times 15 \times 0.4 \text{ mm}$ . Для создания высокой плотности нуклеации использовался „посев“ из нанокристаллического ультрадисперсного алмаза описанным выше методом. С целью увеличения однородности первичных центров нуклеации суспензия наноалмаза в фоторезисте наносилась на поверхность методом центрифугирования. При этом концентрация наноалмаза и режимы нанесения выбирались таким образом, чтобы обеспечить создание однородных центров нуклеации с плотностью  $10^{10} - 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . С целью селективного осаждения АП пленка фоторезиста, включающая нанопорошок алмаза, селективно удалялась из определенных областей поверхности с помощью стандартной литографической техники.

2.2. Механическое осаждение. Ряд металлических подложек для осаждения сплошных АП был подготовлен с помощью стандартной методики механической обработки поверхности металла наноалмазной суспензией.

2.3. Экспериментальная установка. СВЧ установка резонаторного типа, на которой проводились эксперименты, выполнена по классической схеме: СВЧ тракт, газовый тракт и разрядная камера. Одновремен-

но с процессом осаждения фиксируется эмиссионный спектр плазмы с помощью спектроскопической системы.

Источником СВЧ энергии в нашей установке был магнетрон мощностью 6 kW, генерирующий на частоте 2.45 GHz. Разряд зажигался непосредственно в области над подложкой, на которую осаждалась АП.

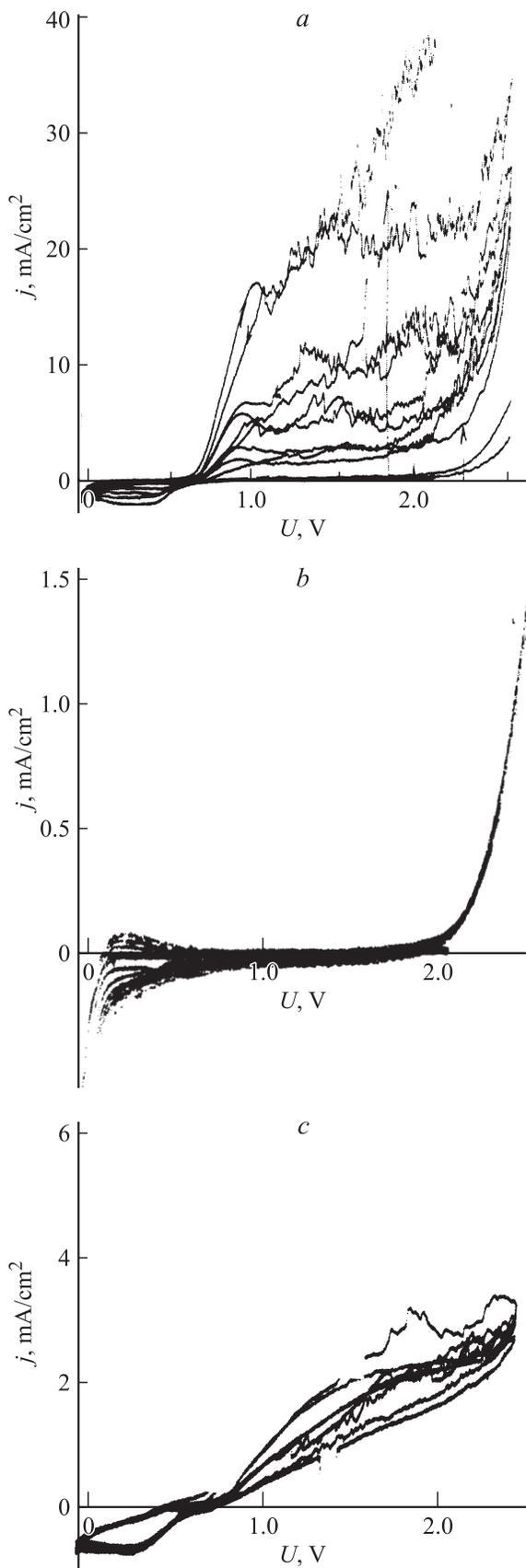
Процессы осаждения проводились в смесях  $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{B}(\text{CH}_3\text{O})_3$ . Бор- и углеродсодержащие вещества доставлялись в камеру пропусканием водорода через спирт с растворенным в нем триметилборатом. При этом жидкая фаза помещалась в специальный термостабилизированный испаритель, и процентное содержание ее паров в рабочей смеси определялось температурой и давлением в камере испарителя.

2.4. Условия осаждения АП. Условия были следующими: СВЧ мощность от 700 до 1200 W, расход  $\text{H}_2$  10 l/h, содержание смеси  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{B}(\text{CH}_3\text{O})_3$  в газовой смеси от 7 до 13.6%, содержание  $\text{B}(\text{CH}_3\text{O})_3$  в жидкой смеси 3%, давление в камере 80 Torr, температура подложки  $\sim 800^\circ\text{C}$ . Для выжигания фоторезиста каждый процесс начинался с отжига образца в атмосфере водорода при давлении 45 Torr и температуре  $600^\circ\text{C}$  в течение 10 min.

2.5. Свойства образцов. Были изучены структура и свойства полученных АП. Морфология пленок исследовалась на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ), а их фазовый состав контролировался с помощью рамановской спектроскопии. Плотность центров нуклеации оценивалась с помощью туннельного микроскопа. Характеристики электродного поведения пленок (кривые ток–потенциал) снимались в электрохимической ячейке в растворе индифферентного электролита ( $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ).

## 3. Обсуждение результатов

Используя описанный в предыдущем разделе метод осаждения, нам удалось достичь плотности нуклеации более  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , что показали исследования образцов, проведенные на сканирующем электронном и туннельном микроскопах. Вместе с тем, как видно из рис. 1, а,



**Рис. 2.** Кривые ток–потенциал в растворе электролита (0.5 M  $H_2SO_4$ ): *a* — на Ti, *b* — на W, *c* — на Mo.

из-за неоднородности, которая может возникнуть в процессе нанесения наноалмаза на поверхность подложки, в пленке возможно появление микропроколов. Несмотря на то что микропроколы „зарастают“ по мере утолщения пленки, они являются потенциальными очагами появления макропроколов, возникающих в результате протравливания межкристаллического наноалмаза (рис. 1, *b*). Появление таких макропроколов ведет в случае агрессивной среды к стремительному вытравливанию материала подложки, отрыву участков алмазного покрытия электродов и изменению свойств электрохимической ячейки.

Как указывалось выше, важной характеристикой качественных электродов является удельное сопротивление, которое зависит как от концентрации носителей (концентрации ионов бора в решетке), так и от их подвижности, которая ограничивается рассеянием на межкристаллических границах и дефектах. От этих же характеристик зависят наиболее интересующие нас свойства полученных электродов, такие как коррозионная стойкость, стабильность свойств, величина фонового тока и ширина области потенциалов, в которой этот ток остается достаточно низким и не мешает измерению этих характеристик.

Кривые ток–потенциал в растворах индифферентного электролита (0.5 M  $H_2SO_4$ ) рассматриваются как исходная характеристика электродного поведения алмаза.

Нами была проведена серия экспериментов по росту поликристаллических алмазных пленок на подложках ряда металлов и сплавов. Результаты циклической вольтамперометрии образцов на титановых, вольфрамовых и молибденовых подложках приведены на рис. 2. По оси *x* отложен потенциал в вольтах (относительно нормального водородного электрода), по оси *y* — ток в  $A \cdot cm^{-2}$ .

На титановых подложках были получены алмазные пленки микронной толщины, однако их СЭМ-анализ указал на наличие в них отдельных микро- и макропроколов и микротрещин. Это, по всей видимости, обусловлено разницей в коэффициенте теплового расширения контактирующих материалов и как следствие в образовании остаточных напряжений в АП при остывании после осаждения. При помещении в активную среду в ходе электрохимических испытаний такие пленки быстро деградировали (рис. 2, *a*). Результаты работ [8,9] показывают, что создание дополнительного буферного карбидного слоя при росте АП на титане позволяет получить хорошую адгезию пленки к подложке и осадить на поверхности последней качественный алмаз, фактически не имеющий микродефектов. При этом, однако, технология создания карбидного слоя зависит от ряда факторов (например, от сорта используемого титана) и представляет собой отдельную сложную проблему. Вопросы использования подобных дополнительных способов улучшения адгезии АП к материалу подложки выходят за рамки работы и нами в данном исследовании не затрагивались.

Легированные АП, полученные на вольфраме, показали отличные результаты как по ширине диапазона малых токов (области идеальной поляризуемости), так и гладкости кривых ток–потенциал (рис. 2, *b*). Однако длительное испытание этих электродов свидетельствует о медленной деградации этих пленок в активной среде, что выражается в увеличении фоновых токов и сужении области идеальной поляризуемости со временем.

Легированные АП, полученные на молибдене (рис. 2, *c*), характеризуются менее гладкими кривыми ток–потенциал, чем АП на вольфраме, но не деградируют со временем в тех же самых условиях, поэтому молибденовые подложки можно считать наиболее предпочтительными из исследованных металлов для создания электродов на основе металлов, покрытых АП.

Для дальнейшего увеличения срока службы электрода на основе алмазной пленки можно вообще отказаться от помещения подложки в раствор электролита, например, с помощью отделения материала подложки от АП травлением. Это, однако, ведет к значительному ухудшению прочностных характеристик получающейся алмазной мембраны, в частности в связи с наличием внутренних напряжений, всегда возникающих в процессе роста поликристаллической пленки.

Исключить фактор внутренних напряжений можно, осаждавая АП селективно. При этом одновременно возрастает площадь поверхности электрода. Используемый нами метод создания центров нуклеации позволяет проводить этот процесс, т.е. формировать практически любой рисунок пленки сразу в процессе ее осаждения. Характерные размеры шаблона при этом ограничены лишь влиянием процесса зарастания внутренних стенок колодцев.

Концентрация бора в АП влияет на качество пленки и в свою очередь на ее химическую стойкость. Одной из задач являлось получение концентрации бора в пленке, обеспечивающей ее высокую проводимость и при этом достаточную химическую прочность. Холловские измерения, проведенные нами для ряда АП с различной концентрацией леганта, дают оптимальное значение концентрации бора на уровне  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . При дальнейшем увеличении концентрации бора в пленке происходит существенная деградация ее структуры, приводящая к уменьшению стойкости АП к воздействию электролита. При уменьшении концентрации бора в пленках, сопровождающемся падением проводимости, значимого улучшения качества алмаза замечено не было.

Наиболее качественные легированные пленки были получены при давлении 80 Торг, мощности 900 W и концентрации жидкой смеси в водороде 13.6%. Фотография одного из таких образцов, полученная с помощью СЭМ, приведена на рис. 1, *c*.

Кривые ток–потенциал для селективно выращенных и легированных бором АП не изучались. Это — предмет наших дальнейших исследований.

## 4. Выводы

Показано, что предложенная методика с использованием наноалмазного порошка позволяет осаждавать легированные бором высококачественные АП как равномерно, так и селективно, что делает возможным их использование в качестве электродов в электрохимии. Найдены оптимальные параметры роста и отработаны условия стабильного получения таких пленок. Примененная техника „посева“ позволила получить равномерное распределение центров нуклеации с концентрацией не менее  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ .

Проведенные для ряда металлов измерения кривых ток–потенциал дают основания считать молибденовые пластины наиболее подходящими для использования в качестве подложек при создании алмазных электродов для электрохимии без дополнительной адгезионной подготовки поверхности подложки. Показана возможность использования в таких же приложениях свободных алмазных сеток для дальнейшего улучшения характеристик электродов.

Авторы благодарны Э.А. Полторацкому, Г.С. Рычкову и В.Г. Пирогову за оказанное содействие в проведении работы.

## Список литературы

- [1] Ю.В. Плесков. Электрохимия алмаза. Едиториал УРСС, М. (2003). 104 с.
- [2] T. Saito, K. Ohtsubo, S. Tsuruga, M. Kameta, K. Kusakabe, S. Morooka, H. Maeda. *Electrochemical Soc. Proc.* **97–32**, 88 (1988).
- [3] M.G. Ermakov, A.S. Vedenev, O.N. Ermakova, V.E. Sizov, B.V. Spitsyn, A.E. Alexenko, L.L. Bouilov. *Electrochemical Soc. Proc.* **97–32**, 658 (1998).
- [4] C.-F. Chen, S.-H. Chen, T.-M. Hong, T.-C. Wang. *Thin Solid Films* **248**, 149 (1994).
- [5] J. Stiegler, J. Michler, E. Blank, A. Bergmaier, G. Dollinger, S. Laufer. *Thin Solid Films* **352**, 29 (1999).
- [6] J.L. Davidson, C. Ellis, R. Ramesham. *J. Electronic Mater.* **18**, 6, 711 (1989).
- [7] W. Hänni, C. Muller, M. Binggeli, H.E. Hintermann, P. Krebs, A. Grisel. *Thin Solid Films* **236**, 1–2, 87 (1993).
- [8] G. Heinrich, T. Grögler, S.M. Rosiwal, R.F. Singer, R. Stöckel, L. Ley. *Diamond Relat. Mater.* **5**, 304 (1996).
- [9] L. Schäfer, M. Fryda, D. Herrmann, I. Tröster, W. Hänni, A. Perret. *Proc. of the 6<sup>th</sup> Applied Diamond Conf. / Second Frontier Carbon Technology Joint Conf. (ADC/FCT 2001)*. Auburn, USA (2001). P. 158.