

### ТЕМПЕРАТУРНЫЕ И ЧАСТОТНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК

Соколина Г. А., Ботев А. А., Буйлов Л. Л.,  
Банцков С. В., Лазарева О. И., Белянин А. Ф.

Методом химической кристаллизации из электрически активированной газовой фазы получены поликристаллические алмазные пленки на подложках из вольфрама. Установлено, что пленки состоят из кристаллитов, имеющих слоистое строение, и характеризуются размером видимых зерен и областей когерентного рассеяния.

В интервале температур 150—900 К исследована температурная зависимость статической  $\sigma_{ac}(T)$  и динамической  $\sigma_{dc}(T)$  электропроводности пленок. Показано, что  $\sigma_{ac} \sim f^s$ , где  $f$  — частота  $10^2$ — $10^4$  Гц,  $s$  — параметр, зависящий от  $T$ . Установлено, что  $\sigma(T)$  носит активационный характер. Выделены три температурные области, в которых энергия активации определяется суммой энергий активации примесей и высотой барьера на границах областей когерентного рассеяния или на границах раздела кристаллитов.

Высказано предположение о существенном влиянии температуры кристаллизации на высоту межкристаллитных барьеров.

Показано, что исследованные поликристаллические алмазные пленки обладают высокой термостабильностью.

*Введение.* В настоящее время благодаря успехам, достигнутым в области синтеза алмаза из активированной газовой фазы, могут быть получены алмазные поликристаллические пленки (АПП) на инородных подложках на площадях, измеряемых в см<sup>2</sup> [1]. Высокие скорости роста АПП позволяют получать пленки и свободные пластины алмаза толщиной в десятки и сотни микрометров. Совокупность ценных физико-химических свойств АПП [2] позволяет рассматривать их как новый перспективный материал для создания различного рода электронных устройств. Это стимулирует развитие работ по изучению электрофизических свойств синтезированных алмазных пленок.

Нами исследовалось влияние температуры  $T$  на статическую  $\sigma_{dc}$  и динамическую  $\sigma_{ac}$  электропроводности алмазных пленок, измеренные в системе вольфрамовая подложка—пленка алмаза—электрод из аквадага.

#### Э к с п е р и м е н т

АПП на вольфрамовых подложках были получены методом химической кристаллизации из электрически активированной газовой фазы [1, 3]. Использовались вольфрамовые подложки площадью 0.5 см<sup>2</sup>. Температура подложек  $T_c$  варьировалась от 800 до 1200 °С, а давление в реакторе составляло 0.1 ÷ 0.2 атм. Исходная газовая смесь состояла из водорода и метана, концентрация которого изменялась от 3 до 5 % объема. Толщины пленок менялись в зависимости от времени синтеза от единиц до десятков микрометров.

Структура пленок исследовалась методом фрактографии и рентгеновской дифрактометрии. Типичная морфология поверхности роста пленки и строение ее скола представлены на рис. 1. Были определены видимые размеры кристаллитов и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР). Размер зерен определялся усреднением измеренных на электронном микроскопе размеров зерен в различных участках ростовой поверхности. Размер ОКР в направлении, перпендикулярном поверхности подложки, определялся по уширению на дифракто-

граммах отражения (111). Было установлено, что размер зерен увеличивается с толщиной пленки, а размер ОКР практически не зависит от толщины слоя.

Статическая и динамическая электропроводности АПП измерялись в вакууме в интервале температур  $T=150-900$  К. Для всех исследованных образцов перед измерением  $\sigma(T)$  снимались вольтамперные характеристики, зависимости  $\sigma(T)$  определялись в области их линейности.

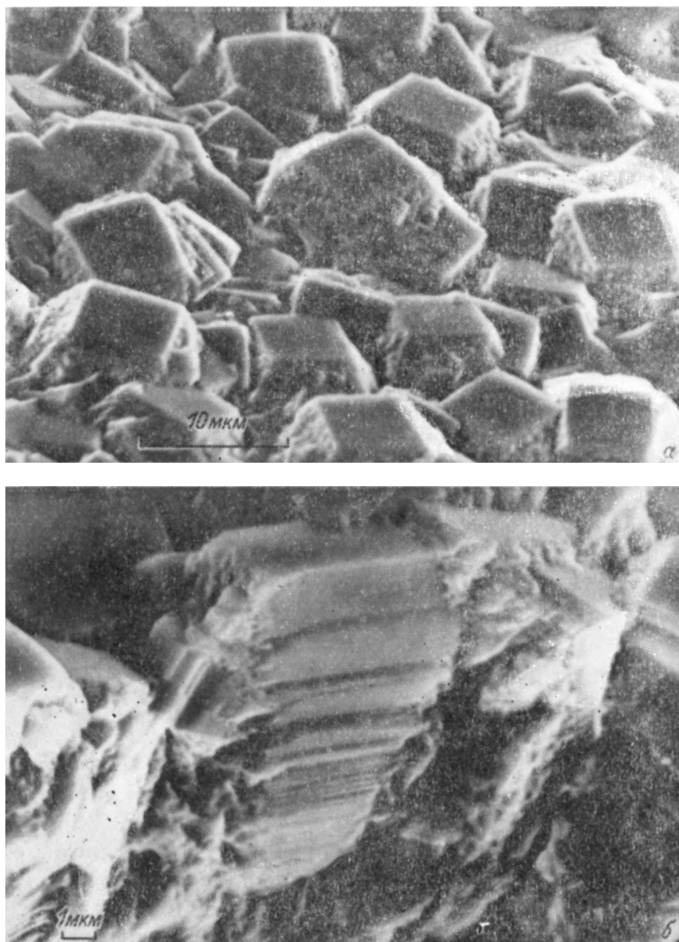


Рис. 1.

а — морфология поверхности роста алмазной пленки, б — скол пленки.

Следует отметить, что поляризационные процессы являются характерной чертой природных алмазов. Наблюдаются они и в высокоомных АПП при низких температурах. В этом случае значения  $\sigma_{dc}(T)$  определялись нами по величине стационарного тока в пленках.

В серии экспериментов по измерению  $\sigma_{dc}(T)$  и  $\sigma_{ac}(T)$  пленок, полученных при одинаковой температуре кристаллизации  $T_c$ , но при разном содержании метана в газовой смеси, было установлено, что при изменении концентрации метана от 3 до 5 % характер зависимостей и значение величин  $\sigma_{dc}(T)$  и  $\sigma_{ac}(T)$  меняются незначительно.

На рис. 2 представлены типичные графики зависимостей  $\lg \sigma_{dc}(1/T)$  и  $\lg \sigma_{ac}(1/T)$  для пленок, выращенных при температуре кристаллизации  $T_c = 1050$  °С. Из рис. 2 видно, что в исследованном интервале температур можно выделить три области температур: высоких ( $H$ ), средних ( $M$ ), низких ( $L$ ), в каждой из которых  $\sigma_{dc}(T)$  описывается экспонентой со своим значением энергии активации  $E$ :

$$\sigma_{dc}(T) = \sigma_H \exp(-E_H/kT) + \sigma_M \exp(-E_M/kT) + \sigma_L \exp(-E_L/kT),$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $\sigma_H = 2.5 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $E_H = 1 \pm 0.1 \text{ эВ}$ ;  $\sigma_M = 1 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $E_M = 0.4 \pm 0.05 \text{ эВ}$ ;  $\sigma_L = 4 \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $E_L = 0.1 \pm 0.05 \text{ эВ}$ .

Для зависимостей  $\sigma_{ac}(T)$ , измеренных на частотах 1 и 10 кГц, в области низких температур ( $T < 250 \text{ К}$ ) проводимость слабо зависит от  $T$  ( $\sigma_{ac} \sim T$ ). При  $T > 250 \text{ К}$  зависимость  $\sigma_{ac}(T)$  становится нелинейной и в интервале тем-

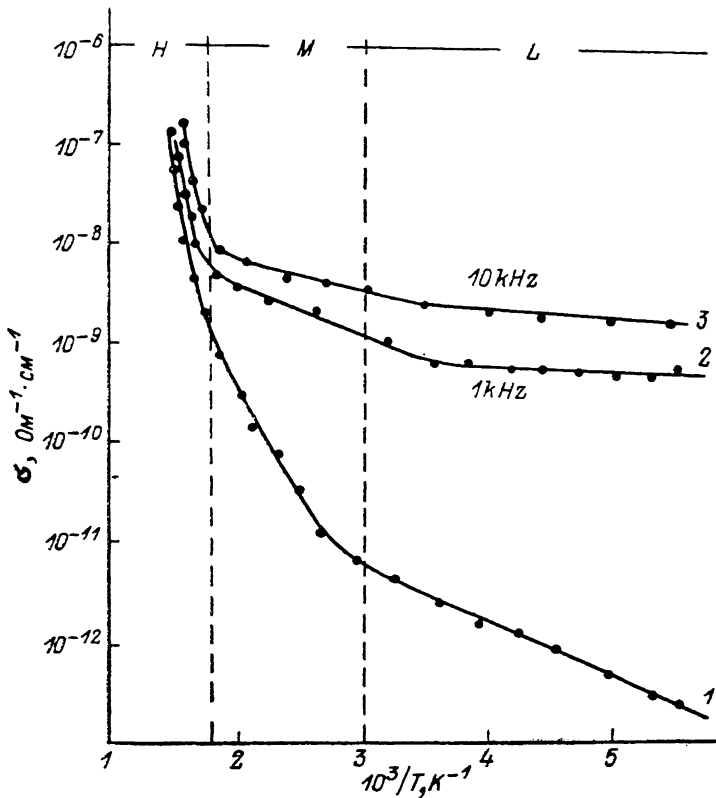


Рис. 2. Температурная зависимость статической (1) и динамической (2, 3) проводимости алмазной пленки.

ператур  $300 < T < 600 \text{ К}$  может быть описана экспонентой с  $\bar{E} = 0.1 \text{ эВ}$  для  $f = 10 \text{ кГц}$  и  $E = 0.15 \text{ эВ}$  для  $f = 1 \text{ кГц}$ . Эти значения  $\bar{E}$  заметно отличаются от величины  $E_M$ , измеренной в этой же области температур для  $\sigma_{dc}$ ; при высоких температурах  $\bar{E} \approx E_H$ .

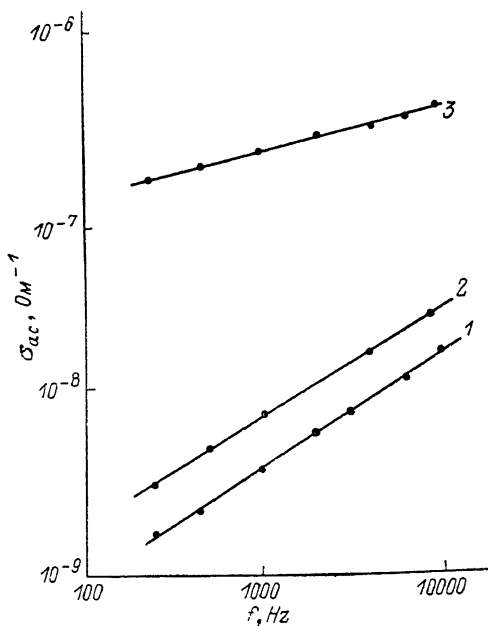
Влияние  $f$  на  $\sigma_{ac}$  иллюстрируют графики  $\lg \sigma_{ac} \sim \lg f$  (рис. 3) для температур измерения 150, 295 и 650 К. Согласно этим данным, закон изменения  $\sigma_{ac}(f)$  может быть записан в виде степенной зависимости  $\sigma_{ac} \sim f^s$ , где  $s = 0.65$  для  $T = 150 \text{ К}$  и  $s$  уменьшается с ростом  $T$ .

### Обсуждение

На основании проведенных нами структурных исследований можно заключить, что АПП представляют собой композицию кристаллитов, соединенных между собой по межзерненным границам. Кристаллиты имеют сложное строение — состоят из пластин, толщина которых примерно соответствует размеру ОКР (рис. 1). Можно предположить, что степень разупорядоченности структуры на границах ОКР в пределах одного кристаллита значительно меньше, чем на границах раздела между соседними кристаллитами.

Хотя АПП состоят из кристаллитов и ОКР различных формы и размера, в первом приближении можно считать, что пленка характеризуется размером

усредненного кристаллита  $D$  и размером ОКР  $d$ . На границах между кристаллитами и ОКР, где структура кристалла нарушена и где может происходить накопление примесей, строго периодический потенциал решетки искажается. Это в свою очередь приводит к появлению локализованных электронных состояний в запрещенной зоне алмаза.



Заполнение состояний носителями тока обуславливает появление заряда на границах раздела кристаллитов и ОКР и возникновение энергетических барьеров высотой  $W_D$  и  $W_d$  на границах кристаллитов и ОКР соответственно.

На рис. 4 изображена зонная схема поликристаллической алмазной пленки, на которой изгиб зон на границах раздела кристаллитов и ОКР определяет высоту энергетических барьеров для переноса носителей тока через пленку. Схема относится к тому

Рис. 3. Частотная зависимость проводимости алмазной пленки при разных температурах.

$T, K: 1 - 150, 2 - 295, 3 - 650.$

случаю, когда локализованные состояния  $E_{iD}$  и  $E_{iL}$  на границах раздела кристаллитов и ОКР соответственно заряжены отрицательно и возникают барьеры на пути движения электронов. При положительном заряде границ раздела, естественно, будут возникать барьеры для дырок.

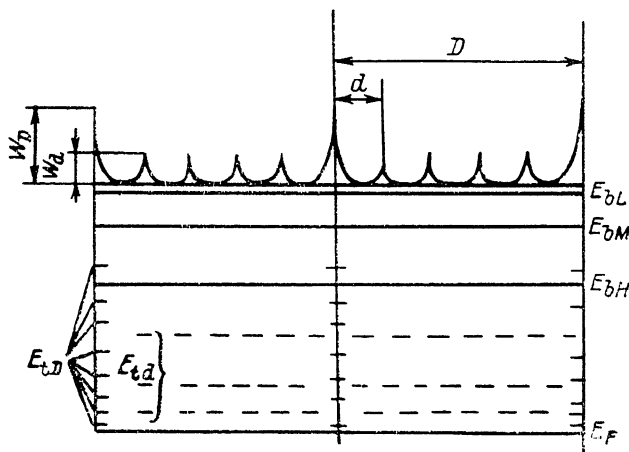


Рис. 4. Зонная схема поликристаллической алмазной пленки.

$D, d$  — размеры кристаллитов и ОКР соответственно,  $E_F$  — уровень Ферми,  $E_{bL}, E_{bM}, E_{bH}$  — примесные уровни,  $E_{tD}, E_{td}$  — ловушки на границах кристаллитов и ОКР соответственно,  $W_D, W_d$  — барьеры на границах кристаллитов и ОКР соответственно.

Транспорт носителей тока в такой поликристаллической пленке будет определяться объемной проводимостью синтезированного алмаза  $\sigma_b$  и зависеть от высоты барьеров  $W$ . Величина  $\sigma_b$  в алмазе, ширина запрещенной зоны которого велика ( $\sim 5.2$  эВ), зависит от наличия примесей и дефектов в нем и определяется концентрацией и энергетическим положением примесных электронных состояний. Высота барьеров на границах ОКР  $W_d$  и кристаллитов  $W_D$  зависит

от заполнения носителями тока ловушек, расположенных на границах раздела, и от концентрации носителей тока в алмазе [4].

Исходя из этой схемы типичные для поликристаллических пленок зависимости  $\sigma_{ac}(T)$ , представленные на рис. 2, можно объяснить следующим образом. При низких температурах (рис. 2, область  $L$ )  $\sigma_{ac}(T)$  определяется либо зонной проводимостью носителей тока, активированных с мелких уровней, либо прыжками носителей по состояниям в запрещенной зоне. Величина энергии активации проводимости  $E_L$  в этой области температур будет определяться величиной энергии активации объемной проводимости при низких температурах  $E_{bL}$ , и высотой барьеров  $W$  на их пути через пленку. Можно предположить, что из-за большей степени разупорядоченности и концентрации дефектов и примесей на границах кристаллитов по сравнению с границами ОКР справедливо неравенство  $W_D > W_d$ . Тогда при низких температурах транспорт носителей будет идти в основном через последовательно включенные барьеры  $W_d$ . Такой перенос заряда может происходить, в частности, через небольшое число крупных кристаллитов, проросших через всю толщину пленки, для которых  $E_L = E_{bL} + W_d$ . В средней части рис. 1, б виден один из таких кристаллитов, имеющий слоистое строение; барьеры  $W_d$  могут быть отнесены к границам этих слоев.

При увеличении  $T$  (рис. 2, область  $M$ ) экспериментально измеряемая величина  $\sigma$  растет за счет активации носителей с более глубоких уровней (рост  $\sigma_b$  идет с энергией активации  $E_{bM}$ ) и за счет преодоления более высоких барьеров  $W_D$  на границах зерен. Здесь  $E_M = E_{bM} + W_D$ .

Можно предположить, что в области высоких температур, где идет заброс носителей в зону с глубокими уровнями, для которых  $E_{bH} > W$ , энергия активации проводимости поликристалла  $E_H$  будет близка к  $E_{bH}$  зерна.

Перейдем теперь к рассмотрению температурных зависимостей динамической проводимости пленок. Часто при анализе зависимостей  $\sigma_{ac}(f, T)$  исходят из того, что сопротивление микроструктурита  $R_b$  включено последовательно с цепочкой, состоящей из параллельно соединенных между собой барьерной емкости  $C_W$  и сопротивления барьера  $R_W$ . Поэтому поликристалл рассматривается в виде совокупности таких цепочек. В этом случае динамическая проводимость поликристаллического образца  $\sigma_{ac}$  будет зависеть не только от  $T$ , но и от  $f$ . По мере увеличения  $f$  вклад сопротивления барьеров  $R_W$  в общую величину будет уменьшаться (барьеры начинают выключаться, и в пределе — на высоких частотах — проводимость поликристалла начинает зависеть только от  $R_b$ ).

Представленные на рис. 2 зависимости  $\sigma_{ac}(T)$  не противоречат этим представлениям. В области низких и средних температур  $\sigma_{ac}$  растет с увеличением  $f$ . Это означает, что при этих температурах межкристаллитные барьеры действительно оказывают существенное влияние на проводимость поликристалла алмаза. Уменьшение энергии активации  $\bar{E}$  для  $\sigma_{ac}$  по сравнению с  $E_M$  и  $E_L$ , измеренными на постоянном токе, можно объяснить тем, что вклад барьеров в величину  $E$  уменьшается с ростом  $f$ .

Слабое влияние  $f$  на  $\sigma_{ac}$  в области высоких температур и незначительное различие в энергиях активации  $\bar{E}$  и  $E_H$  в этой области  $T$  означают, что вклад барьеров в  $E_H$  мал. Это может быть следствием того, что энергия активации носителей высока по сравнению с высотой барьеров, и (или) того, что при увеличении концентрации носителей заряда в зоне происходит уменьшение  $W$ .

Ранее [5] нами было показано, что температура кристаллизации  $T_c$  оказывает значительное влияние на экспериментально измеряемую величину  $E$  в области средних температур и слабое — в области высоких  $T$ . Исходя из рассмотренной модели, можно предположить, что при изменении  $T_c$  энергетическое положение глубоких примесных уровней в алмазе не меняется, а происходит изменение лишь высоты энергетических барьеров  $W_D$ . Это может быть объяснено тем, что при изменении  $T_c$  новые примесные уровни не возникают, а изменяется степень разупорядоченности на границах раздела кристаллитов.

Из-за огромного различия в величинах электропроводности алмаза и графита (в  $\sim 10^{10}$  раз) проводимость является высокочувствительным индикатором стабильности алмазных пленок. Отсутствие каких-либо изменений в зависимостях  $\sigma(T)$  после нагрева пленок до  $\sim 900$  К может служить свидетельством их высокой термостабильности.

Список литературы

- [1] Буйлов Л. Л., Алексенко А. Е., Ботев А. А., Спицын Б. В. // ДАН СССР. 1986. Т. 287. В. 4. С. 888—891.
- [2] Samabe A., Yasuda H., Inuzuka T., Suzuki K. // Appl. Surf. Sci. 1988. V. 33/34. P. 539—545.
- [3] Spitsyn B. V., Bouilov L. L., Derjaguin B. V. // Prog. Cryst. Growth and Charact. 1988. V. 17. P. 79—170.
- [4] Sato J. // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. P. 5247—5254.
- [5] Соколина Г. А., Бянцеков С. В., Ботев А. А., Буйлов Л. Л., Спицын Б. В. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1988. Т. 24. С. 1215—1218.

Институт физической химии АН СССР  
Москва

Получена 13.07.1989  
Принята к печати 19.09.1989

