

06;15

Исследование влияния содержания водорода на проводимость нанокристаллических алмазных пленок

© О.А. Иванов¹, А.Л. Вихарев^{1,¶}, С.А. Богданов¹, Н.М. Овечкин¹, В.П. Логинов², Ю.А. Яковлев², А.Я. Вуль³

¹ Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия

² Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: val@appl.sci-npov.ru

Поступило в Редакцию 16 июня 2021 г.

В окончательной редакции 11 октября 2021 г.

Принято к публикации 11 октября 2021 г.

Приводятся результаты исследования электропроводности нанокристаллических алмазных пленок толщиной 0.5–0.6 μm , выращенных на кремнии Si (100) методом плазмохимического осаждения из газовой фазы в смесях водорода и метана, водорода, метана и кислорода при их различном содержании. Методом нагрева в вакууме с использованием анализатора водорода АВ-1 определена концентрация водорода в выращенных в различных условиях пленках и установлена связь между содержанием водорода в пленках и их проводимостью. Показано, что высокотемпературная обработка, например, в вакууме при температуре 600°C приводит к десорбции водорода из пленок и существенному возрастанию их сопротивления.

Ключевые слова: нанокристаллический алмаз, тонкие алмазные пленки, электрические свойства пленок, содержание водорода.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.02.51920.18923

Интерес к изучению свойств нанокристаллических алмазных (НКА) пленок, выращиваемых методом плазмохимического осаждения из газовой фазы, в значительной мере обусловлен широтой их возможного применения [1]. Такие пленки обладают высокой теплопроводностью, химической и радиационной стойкостью, высокими эмиссионными характеристиками, могут быть легированы и поэтому представляют интерес для создания приборов микроэлектроники, микроэлектромеханических структур (МЭМС) и защитных покрытий [2–5]. Легированные НКА-пленки, имеющие значительную проводимость и осаждаемые в газовых смесях при добавлении азота или бора, или фосфора, активно изучаются и имеют обширную библиографию [2–5]. В то же время нелегированные НКА-пленки с высоким удельным сопротивлением менее изучены. Эти пленки вызывают интерес для применения в качестве диэлектрических слоев в высокочастотных МЭМС-переключателях [6]. Такие пленки с контролируемым током утечки могут, например, устранить проблему зарядки, наблюдаемую в устройствах с оксидными диэлектрическими слоями, используемыми в высокочастотных емкостных переключателях. Нелегированные НКА-пленки могут обладать хорошими изоляционными свойствами, высокой теплопроводностью и удельным сопротивлением, близким к удельному сопротивлению пленок диоксида кремния порядка $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ [7].

В нашей работе [8] было показано, что существенное влияние на электрические характеристики нелегированных НКА-пленок оказывают условия синтеза и состав газовой смеси, в значительной мере определяющие

размер кристаллитов и долю неалмазной (sp^2) фазы в пленке. По своей природе НКА-пленки представляют собой дефектный алмаз, проводимость которого зависит как от количества дефектов и ионизируемых сайтов непосредственно в кристаллитах, так и от наличия неалмазного углерода на границах кристаллитов. Известно, что, подбирая условия CVD-синтеза, можно существенно уменьшить долю неалмазного углерода в пленке и соответственно ее электропроводность [8]. В то же время при использовании водород-метановой газовой смеси водород, проникающий внутрь НКА-пленки в процессе ее роста, также может способствовать сохранению электрической проводимости осаждаемой пленки. Целью настоящей работы является определение содержания водорода в тонких нелегированных НКА-пленках с высоким удельным сопротивлением, выращенных при тех же условиях, что и в [8], а также изучение влияния водорода на проводимость таких пленок. Из литературы известны примеры определения концентрации водорода в пленках методом спектроскопии ядер отдачи (elastic recoil detection) [9], который является довольно трудоемким. В настоящей работе был применен простой метод определения концентрации водорода в пленках с использованием промышленного анализатора водорода АВ-1.

Для исследований были подготовлены образцы НКА-пленок, осажденных на кремниевые подложки Si (100) размером $20 \times 20 \times 0.5 \text{ mm}$ с предварительно нанесенным на них в ультразвуковой ванне слоем частиц детонационного наноалмаза (5 nm), играющего роль центров зародышеобразования. Плотность центров роста алмаза достигала 10^{12} cm^{-2} , что способствовало об-

Таблица 1. Режимы осаждения НКА-пленок

Образцы	Состав газовой смеси $H_2/CH_4/O_2$, sccm	Температура подложки, $^{\circ}C$	Мощность, kW	Давление, Torr	Толщина пленки, nm
1 и 1A	200/16/0 ($CH_4/H_2=8\%$)	710	2.2	35	560
2 и 2A	400/2/0 ($CH_4/H_2=0.5\%$)	720	4.0	37	580
3 и 3A	400/2/0.4 ($CH_4/H_2 = 0.5\%$, $O_2/H_2=0.1\%$)	720	2.25	35	560

Таблица 2. Результаты измерения содержания водорода в НКА-пленке

Образец	Отжиг в вакууме	$T_1, ^{\circ}C$	Q_1 , ppm	$T_2, ^{\circ}C$	Q_2 , ppm	ΣQ , ppm
1	—	350	0.454	700	0.321	0.775
1A	600 $^{\circ}C$	350	0.042	700	0.115	0.157
2	—	350	0.476	700	0.233	0.709
2A	600 $^{\circ}C$	350	0.023	700	0.067	0.09
3	—	350	0.03	700	0.112	0.142
3A	600 $^{\circ}C$	350	0.043	700	0.1	0.143

разованию сросшейся однородной НКА-пленки уже при толщинах ~ 100 nm. Пленки выращивались из газовой фазы в плазме СВЧ-разряда по технологии, подробно описанной в работе [8]. В экспериментах использовались три состава газовой смеси: водород-метановая смесь при двух содержаниях метана (8% и 0.5%) и смесь водорода, метана и кислорода. Эти смеси позволяли получить различные пленки и оценить влияние размера кристаллитов и содержания неалмазной фазы между ними на встраиваемость водорода. Добавка кислорода в газовую смесь, согласно некоторым экспериментам [10], подавляет встраиваемость водорода в нанокристаллическую алмазную пленку. Реализованные условия и параметры режимов осаждения НКА-пленок приведены в табл. 1. При этом в каждом из режимов проводилось осаждение НКА-пленки сразу для двух образцов, один из которых в дальнейшем подвергался высокотемпературной обработке в вакууме. В табл. 1 образцы, обозначенные буквой А, были подвергнуты высокотемпературному отжигу в вакууме (10^{-5} Torr) при температуре 600 $^{\circ}C$ в течение часа. При этом исследования показали, что ни морфология пленок, ни их рамановские спектры не претерпевали существенных изменений. На рис. 1 приведены микрофотографии поверхности НКА-пленки, осажденной в водород-метановой смеси при $CH_4/H_2 = 8\%$, до и после отжига в вакуумной печи.

Содержание водорода в исследуемых образцах определялось с помощью масс-спектрометрического анализатора водорода АВ-1 при двух температурах экстракции ($T_1 = 350^{\circ}C$ и $T_2 = 700^{\circ}C$) по методике, описанной в

работе [11]. Было установлено, что при температуре 700 $^{\circ}C$ из кремниевой подложки без НКА-пленки (контрольный образец) экстрагировался весь водород, а его полное содержание не превышало 0.3 ppm. В экспериментах с НКА-пленками на кремниевой подложке содержание водорода обычно заметно превышало это значение. Кроме того, можно полагать, что весь водород удаляется из кремниевых подложек в процессе осаждения алмазных пленок при температуре осаждения, превышающей 700 $^{\circ}C$, и поэтому не вносит вклада в измерения с НКА-пленками. В качестве эталона для калибровки анализатора АВ-1 использовались государственные стандартные образцы алюминиевых сплавов нового поколения [12]. Результаты измерения содержания водорода в образцах до и после их отжига приведены в табл. 2.

В табл. 2 приведены концентрации (Q_1 и Q_2) водорода, выделившегося из исследуемого образца при температуре T_1 и T_2 соответственно, а также суммарное количество (ΣQ) H_2 , выделившегося при двух температурах экстракции. Из табл. 2 следует, что нагрев образцов в вакууме до температуры 600 $^{\circ}C$ приводил к существенному снижению содержания H_2 в НКА-пленках, что проявлялось в более низких значениях Q_1 для отожженных пленок (обозначенных буквой А). При этом для неотожженных образцов содержание H_2 снижалось с ростом температуры ($Q_1 > Q_2$). Количество внедренного в НКА-пленку водорода зависело от концентрации метана в смеси, а также существенно падало при добавлении в смесь кислорода. Поэтому высокотемпературная

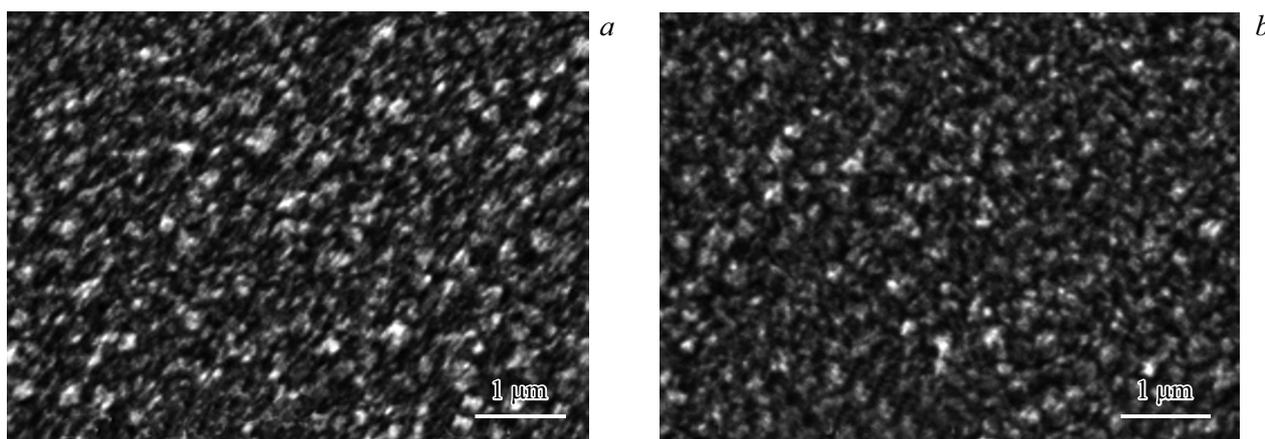


Рис. 1. Микроструктура поверхности НКА-пленки, выращенной в смеси $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 8\%$, до (образец 1) (a) и после (образец 1A) (b) отжига в вакуумной печи.

обработка выращенных с кислородом пленок практически не приводила к изменению его содержания в пленке. Отметим также, что, как было показано в работе [11], содержащийся в алмазных пленках водород сосредоточен в основном на границах между кристаллитами. Об этом свидетельствовало относительно низкое значение измеренной энергии связи водорода в пленке по сравнению с энергией связи С–Н или С–С в структуре алмаза. Поэтому определенная в эксперименте концентрация H_2 в пленке несколько возросла для образцов с большим содержанием sp^2 -фазы (значения ΣQ для образцов 1 и 2).

На следующем этапе было проведено измерение сопротивления выращенных НКА-пленок до и после их термической обработки. Сопротивление пленок определялось двухзондовым методом на основе анализа вольт-амперных характеристик (ВАХ), получаемых с помощью измерителя ВАХ (KEYSIGT B2901A) в диапазоне ± 20 В. Измерения проводились по схеме контакт на поверхности пленки–НКА-пленка–проводящая подложка Si (n -тип) с индиевым контактом и подробно описаны в работе [8]. ВАХ всех исследованных образцов, как правило, имели квазисимметричную форму с линейной (омической) частью в указанном диапазоне напряжений. Отметим, что симметричный вид характеристик и их линейность в довольно широкой области напряжений свидетельствуют об омическом характере контактов. Вид ВАХ исследуемых образцов до и после их высокотемпературной обработки в вакууме при температуре 600°C представлен на рис. 2.

Из приведенных рисунков следует, что высокотемпературная обработка приводит к существенному возрастанию сопротивления НКА-пленок. Так, сопротивление пленки, определенное по наклону ВАХ (рис. 2), при переходе от образца 1 к образцу 1A возросло от значения $R_1 = (2-3) \cdot 10^8 \Omega$ до $R_{1A} = (4-5) \cdot 10^9 \Omega$, для образца 2 — от $R_2 = 6 \cdot 10^6 \Omega$ до $R_{2A} = 2.3 \cdot 10^7 \Omega$, а для образца 3 — от $R_3 = 3.8 \cdot 10^7 \Omega$ до $R_{3A} = 6.5 \cdot 10^7 \Omega$. Эти

данные хорошо коррелируют с измерениями содержания водорода в пленках (табл. 2), т.е. уменьшение содержания водорода в пленке при высокотемпературном отжиге сопровождается уменьшением ее проводимости. Отметим также, что добавка кислорода в водород-метановую смесь приводила к более низкому содержанию H_2 в НКА-пленке и, как следствие, возрастанию ее сопротивления. При этом из-за более низкого содержания H_2 в такой пленке изменение ее сопротивления при отжиге не столь существенно (рис. 2, c). Такое влияние кислорода качественно можно объяснить изменением плазмохимических процессов в плазме, появлением радикалов О и ОН, которые участвуют в травлении графита (наряду с атомами водорода), а также вступают в реакции с радикалами углеводорода СН и CH_2 , уменьшая концентрацию радикалов, ответственных за включение водорода в пленку [13].

Таким образом, в работе продемонстрировано прямое определение концентрации водорода в НКА-пленках с помощью стандартного промышленного оборудования. Показано, что водород, внедренный в НКА-пленку в процессе ее роста, оказывает существенное влияние на ее электрические характеристики, увеличивая электропроводность пленки. Концентрация водорода в пленках, выращенных в водород-метановой смеси, растет с увеличением содержания метана и соответственно доли неалмазной фазы в пленках. При этом высокотемпературная обработка в вакууме позволяет удалить водород из пленок и, следовательно, увеличить их сопротивление. Малая добавка кислорода в газовую смесь приводит к подавлению процесса встраивания водорода в пленку и позволяет получить высокие сопротивления, не подвергая пленки высокотемпературной обработке. Эксперименты показали, что с помощью выбора режима роста пленок и их послеростовой обработки возможно получение нелегированных НКА-пленок с различными изоляционными характеристиками.

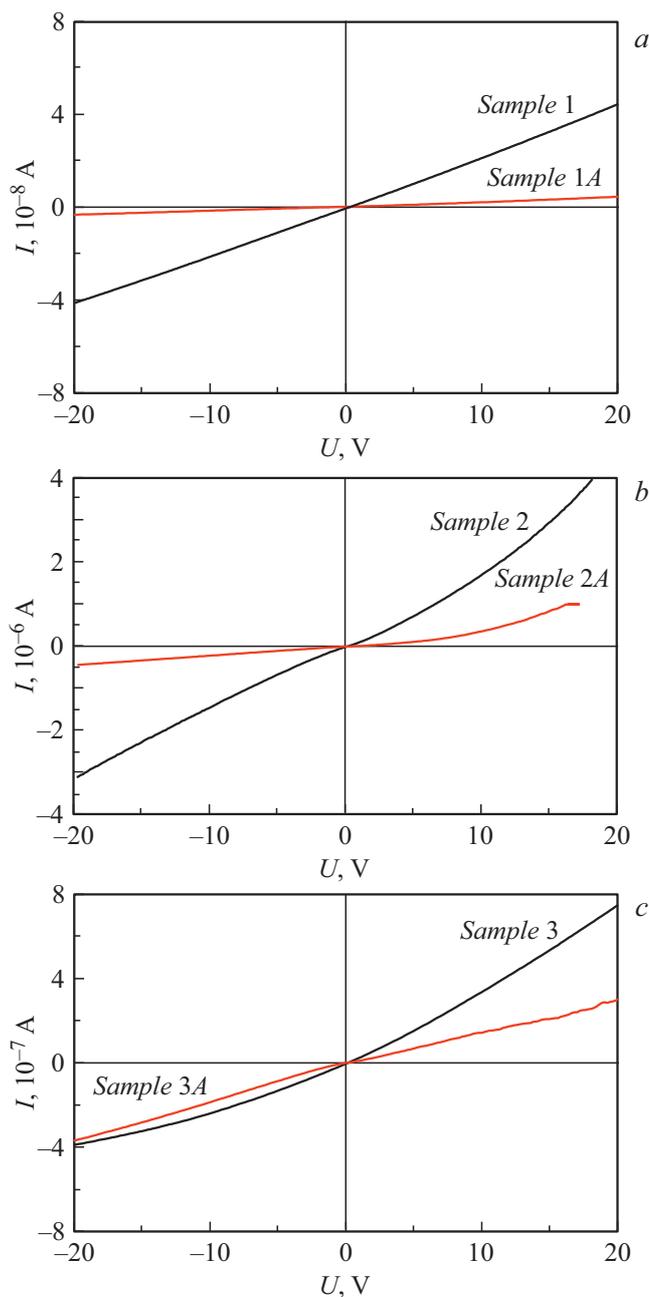


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики НКА-пленок до (образцы 1–3) и после (образцы 1А–3А) отжига в вакууме при 600°C . *a* — образцы 1 и 1А ($\text{CH}_4/\text{H}_2 = 8\%$); *b* — образцы 2 и 2А ($\text{CH}_4/\text{H}_2 = 0.5\%$); *c* — образцы 3 и 3А ($\text{CH}_4/\text{H}_2 = 0.5\%$, $\text{O}_2/\text{H}_2 = 0.1\%$).

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Федерального исследовательского центра Институт прикладной физики РАН (проект № 0030-2021-0003).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] O.A. Williams, M. Nesládek, J.J. Mareš, P. Hubík, in *Physics and applications of CVD diamond*, ed. by S. Koizumi, C. Nebel, M. Nesladek (Wiley-VCH, 2008), p. 13.
- [2] J. Kusterer, E Kohn, in *CVD diamond for electronic devices and sensors*, ed. by R.S. Sussmann (Wiley, 2009), p. 469.
- [3] A.V. Sumant, O. Auciello, R.W. Carpick, S. Srinivasan, J.E. Butler, *MRS Bull.*, **35**, 281 (2010). DOI: 10.1557/mrs2010.550
- [4] I.-N. Lin, S. Koizumi, J. Yater, F. Koeck, *MRS Bull.*, **39**, 533 (2014). DOI: 10.1557/mrs.2014.101
- [5] K.J. Sankaran, K. Haenen, in: *Novel aspects of diamond*, ed. by N. Yang (Springer, 2019), p. 123.
- [6] O. Auciello, J. Birrell, J. Carlisle, J. Gerbi, X. Xiao, B. Peng, H. Espinosa, *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, 539 (2004). DOI: 10.1088/0953-8984/16/16/R02
- [7] M. Lions, S. Saada, M.A. Pinault, F. Andrieu, O. Faynot, P. Bergonzo, *AIP Conf. Proc.*, **1292**, 129 (2010). DOI: 10.1063/1.3518278
- [8] А.Л. Вихарев, С.А. Богданов, Н.М. Овечкин, О.А. Иванов, Д.Б. Радищев, А.М. Горбачев, М.А. Лобаев, А.Я. Вуль, А.Т. Дидейкин, С.А. Краев, С.А. Королев, *ФТП*, **55** (1), 49 (2021). DOI: 10.21883/FTP.2021.01.50387.9520
- [9] С.А. Zorman, G.T. Mearini, R.W. Hoffman, *Diamond Relat. Mater.*, **9**, 1518 (2000). DOI: 10.1016/S0925-9635(00)00278-8
- [10] C.J. Tang, L.P. Gu, J. Gracio, J.L. Ribeiro, *Phys. Status Solidi A*, **206**, 2816 (2009). DOI: 10.1002/pssa.200925147
- [11] А.М. Полянский, В.А. Полянский, Ю.А. Яковлев, Н.А. Феоктистов, В.Г. Голубев, А.Я. Вуль, *Письма в ЖТФ*, **41** (11), 56 (2015).
- [12] А.М. Полянский, Л.А. Конопелько, В.А. Полянский, Ю.А. Яковлев, *Измерительная техника*, № 9, 65 (2019). DOI: 10.32446/0368-1025it.2019-9-65-71
- [13] S.J. Harris, A.M. Weiner, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 2179 (1989). DOI: 10.1063/1.102350