

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Прыжковая проводимость в пленочном поликристаллическом алмазеП. Г. Копылов^а, А. М. Лотонов^б, И. А. Аполонская, А. Н. Образцов

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет,
кафедра физики полимеров и кристаллов. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.
E-mail: ^а kopylov@polly.phys.msu.ru, ^б lotonov@polly.phys.msu.ru*

В работе представлены результаты экспериментального исследования электропроводности поликристаллической алмазной пленки с помощью метода диэлектрической спектроскопии. Исследованная алмазная пленка толщиной около 200 мкм была получена плазмохимическим осаждением, время роста составило 180 ч. Обнаружено, что в частотной зависимости проводимости алмазной пленки имеются два явно выраженных локальных максимума. Также обнаружено, что частоты, соответствующие этим максимумам, зависят от температуры. На основании полученных данных сделано предположение о том, что электропроводность в поликристаллическом пленочном алмазе осуществляется в соответствии с прыжковым механизмом. При этом в проводимости принимают участие два типа электрически активных центров, характеризующихся различными энергиями термической активации и временем релаксации.

PACS: 73.50.Gr.

Ключевые слова: поликристаллический алмаз, плазмохимическое осаждение, диэлектрическая спектроскопия.

Статья поступила 19.03.2008, подписана в печать 12.11.2008.

Введение

Благодаря своим уникальным химическим, термическим и электрофизическим, механическим и другим свойствам алмаз является привлекательным материалом для высокочастотной и высокотемпературной электроники [1]. Однако использование для этих целей природных или синтетических монокристаллов алмаза, а также эпитаксиальных алмазных пленок ограничено их высокой стоимостью. В ряде случаев приемлемыми для использования в электронных приборах оказываются поликристаллические алмазные пленки (ПАП). В отличие от монокристаллов и эпитаксиальных пленок ПАП могут быть получены относительно простыми и хорошо освоенными в настоящее время методами газофазного химического осаждения (см., напр., [2, 3]). В зависимости от характеристик поликристаллической структуры ПАП их свойства могут существенно изменяться. Это обстоятельство требует проведения исследований, направленных на выявление особенностей физических свойств ПАП и на изучение определяющих их механизмов. Особый интерес к изучению ПАП обусловлен возможностью напыления таких пленок большой площади с высокой степенью однородности по своим электрическим свойствам [1].

Одним из наиболее информативных методов, применяемых для исследования электропроводности материалов, является метод диэлектрической спектроскопии. В ряде работ представлены результаты исследования этим методом алмазных пленок (см., напр., [4–7] и цитируемые в них публикации). Как правило, в таких исследованиях материал ПАП рассматривается как электрически однородный [7], однако в ряде работ отмечается, что существенную роль имеет гетерогенность структуры пленки. Эта гетерогенность обусловлена тем, что в процессе формирования алмазной пленки между составляющими ее кристаллитами алмаза при их сращивании образуются области, состоящие из разупорядоченного графитоподобного материала. Более высокая электропроводность материала межзеренных границ ведет к формированию

высокой плотности электрически активных дефектов. В пленках, получаемых осаждением из газовой фазы, кристаллиты вытянуты в направлении роста (т.е. перпендикулярно поверхности подложки), что способствует образованию перколяционных токопроводящих путей, проходящих по границам зерен. На основании указанных свойств границ зерен в ряде работ делается вывод о том, что электропроводность ПАП в основном определяется именно границами зерен (см., напр., [8]). Следует отметить, что в некоторых работах механизм электропроводности ПАП рассматривается как суперпозиция процессов переноса заряда по границам зерен и переноса заряда непосредственно через кристаллиты алмаза, каждый из которых является доминирующим в определенном температурном и частотном диапазоне [9–11]. Большинство исследователей сходится на том, что основным механизмом переноса заряда в обоих компонентах пленки является прыжковая проводимость [4–13]. Этот вывод очевиден в случае границ зерен, поскольку прыжковая проводимость является основным механизмом проводимости в средах с низкой упорядоченностью. В случае кристаллитов алмаза возможность прыжковой проводимости обеспечивается существованием дефектов в кристаллической структуре и обусловленных ими дополнительных электронных энергетических уровней.

Важнейшими параметрами, определяющими механизм прыжковой проводимости, являются энергии активации соответствующих уровней и частотная зависимость проводимости. Для получения информации об этих параметрах в настоящей работе были исследованы частотные и температурные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости ПАП.

1. Эксперимент

Исследования комплексной диэлектрической проницаемости ПАП проводились с помощью анализатора импеданса фирмы Novocontrol Technologies. В процессе измерений образец ПАП зажимался между двумя золо-

тыми электродами, площадь которых была меньше площади образца. К электродам прикладывалось переменное напряжение с амплитудой 1 В. Частота напряжения изменялась в пределах 10^{-1} – 10^7 Гц. Была проведена серия подобных измерений при различных температурах в диапазоне 273–423 К. Температура контролировалась посредством подачи в измерительную капсулу азота, имеющего необходимую температуру. Также подача азота обеспечивала создание инертной атмосферы.

Измерение силы тока, протекающего через конденсатор, образованный электродами, дает информацию о проводимости вещества, находящегося между его обкладками. Фазовый сдвиг тока относительно напряжения позволяет определить величину действительной части его комплексной диэлектрической проницаемости. Мнимая часть комплексной проницаемости определяется электропроводностью вещества σ и частотой ω : $\varepsilon''(\omega) = i \frac{4\pi}{\omega} \sigma(\omega)$ [14]. Анализ частотных зависимостей действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости дает информацию о характерных временах процессов переноса заряда в веществе и типе носителей заряда.

В качестве образца для исследований использовалась поликристаллическая алмазная пленка. Пленка была выращена на кремниевой подложке с использованием активации водород-метановой газовой смеси СВЧ разрядом. Концентрация метана в газовой смеси составляла около 1%, температура подложки в процессе осаждения поддерживалась на уровне 850°С. Время непрерывного процесса осаждения составило 180 ч, в результате чего была получена пленка толщиной 200 мкм.

После осаждения алмазной пленки кремниевая подложка была полностью стравлена в смеси плавиковой и азотной кислот. Нижняя поверхность полученной свободной пленки гладкая и повторяет структуру поверхности полированной подложки. Верхняя поверхность пленки образована гранями алмазных кристаллитов, составляющих пленку, в связи с чем она имеет шероховатость порядка 5 мкм. Наиболее крупные кристаллиты имеют неправильную пирамидальную форму, типичную для направленного роста поликристаллических пленок. Основания кристаллитов, образующие верхнюю поверхность пленки, имеют линейные размеры порядка 5 мкм. Типичное изображение поверхности пленки, полученное с помощью оптического микроскопа, представлено на рис. 1.

Для определения фазового состава проводился анализ пленки с помощью метода комбинационного рассеяния света (КРС). В силу высокой прозрачности образца спектры КРС были аналогичны для обеих поверхностей пленки. На рис. 2 представлен полученный спектр КРС, в котором присутствует интенсивная узкая линия на частоте около 1330 см^{-1} , соответствующая хорошо кристаллизованному алмазу. Широкая полоса в области 1580 см^{-1} свидетельствует о наличии незначительного количества неалмазного (т. е. графитоподобного углерода).

Для проведения измерений с помощью анализатора импеданса образец пленки площадью порядка 1 см^2 был очищен в ультразвуковой ванночке с изопропиловым спиртом и покрыт серебряной пастой с обеих сторон.

2. Результаты и обсуждение

Использованный в работе анализатор импеданса позволял проводить непосредственные измерения величины мнимой части диэлектрической проницаемости. Резуль-

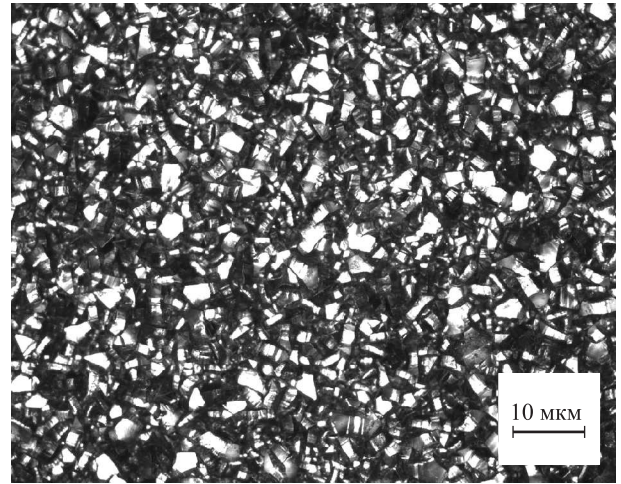


Рис. 1. Микроскопическое изображение верхней поверхности изучаемой поликристаллической алмазной пленки

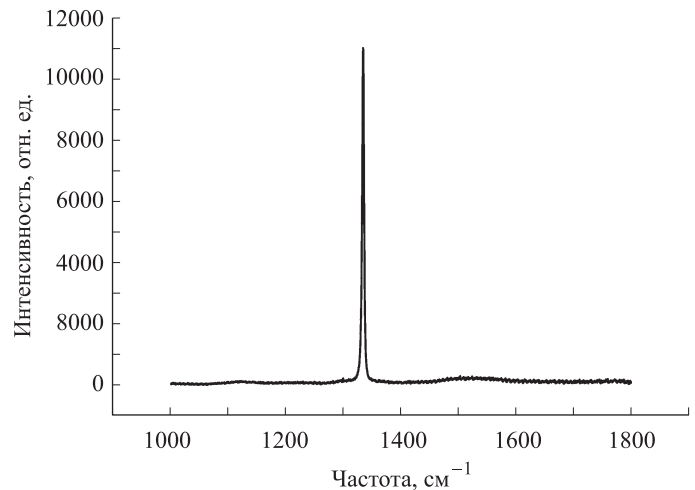


Рис. 2. Спектр КРС изучаемой поликристаллической алмазной пленки. Длина волны возбуждающего излучения $\lambda = 514.5$ нм

таты измерений, проводившихся при различных температурах и частотах, представлены на диаграмме, изображенной на рис. 3. При каждой температуре частотная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости была аппроксимирована суммой двух членов вида Гаврильяка–Негами (см., напр., [15]) с учетом проводимости при постоянном напряжении. Характерной чертой полученных частотных зависимостей $\varepsilon''(\omega)$ является наличие двух максимумов. Такие зависимости могут свидетельствовать о наличии двух механизмов проводимости в материале: низкочастотном (10^1 – 10^2 Гц) и высокочастотным (10^4 – 10^5 Гц). Положения максимумов отвечают характерным временам процессов переноса заряда.

Тот факт, что положения пиков в зависимости $\varepsilon''(\omega)$ изменяются с температурой, говорит о том, что процессы переноса заряда являются термоактивируемыми. Такие процессы удобно анализировать с помощью диаграммы Аррениуса для частоты, соответствующей максимуму. Если процесс подчиняется закону Аррениуса ($\omega_{\text{max}} \sim \exp(\varepsilon_a/(kT))$), то на диаграмме экспериментальные точки должны лежать на прямой с отрицательным

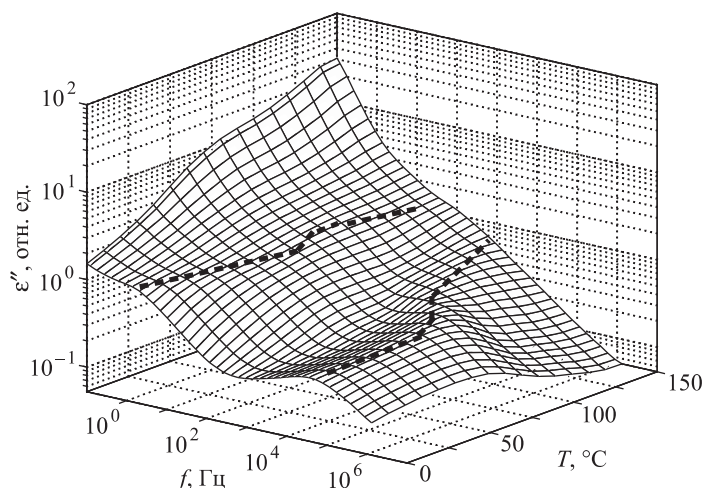


Рис. 3. Трехмерная диаграмма зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости от частоты и температуры. Пунктиром обозначены пути смещения пиков частотной зависимости при изменении температуры

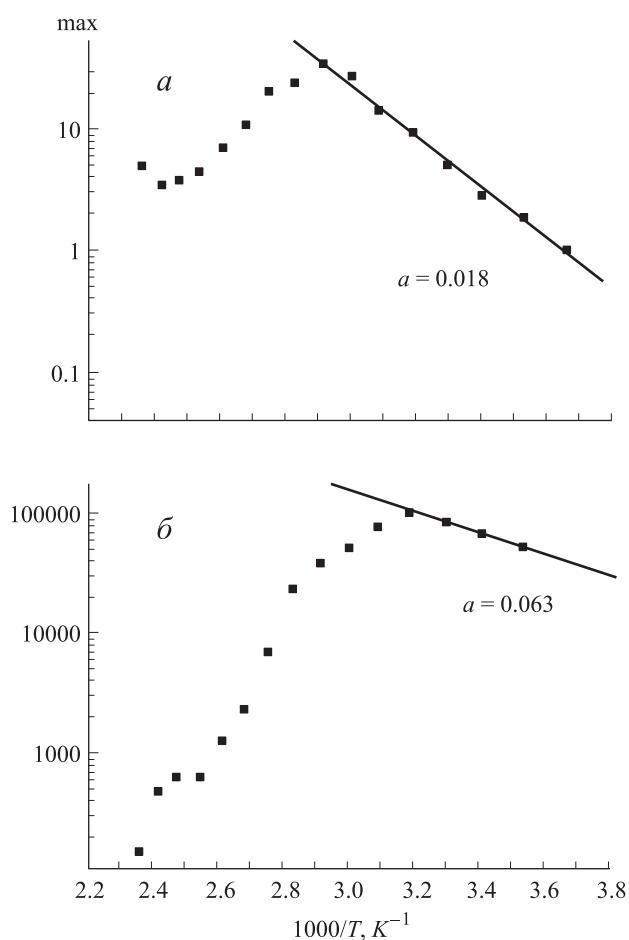


Рис. 4. Диаграммы Аррениуса для температурной зависимости частоты максимального поглощения для механизмов низкочастотной (а) и высокочастотной (б) проводимости

наклоном, модуль величины которого равен энергии активации процесса. На рис. 4 представлены диаграммы Аррениуса для обоих максимумов, отмечаемых в частотных зависимостях. Видно, что в обоих случаях процесс

переноса заряда подчиняется закону Аррениуса в области температур до 320 К. В этой области энергии активации процессов равны 0.063 эВ для высокочастотной и 0.18 эВ для низкочастотной проводимости. Наблюдаемое в остальном диапазоне температур падение частоты максимумов в зависимости $\varepsilon''(\omega)$ с ростом температуры является нетривиальным.

Для определения возможных причин такого поведения дополнительно проводился анализ изменения проводимости алмазной пленки при различных частотах и температурах. Результаты этого анализа представлены в диаграмме, показанной на рис. 5. Общий вид изотермических сечений поверхности $\sigma(\omega, T)$ описывается линейной функцией с коэффициентом наклона ~ 0.8 . Зависимость типа $\sigma \sim \omega^{0.8}$ является свидетельством прыжковой проводимости [14]. Анализ кривых, полученных при различных температурах, позволяет предположить неслучайный характер отклонений от линейной зависимости и сделать вывод о смене доминирующего механизма проводимости в диапазоне частот $10^2 - 10^4$ Гц.

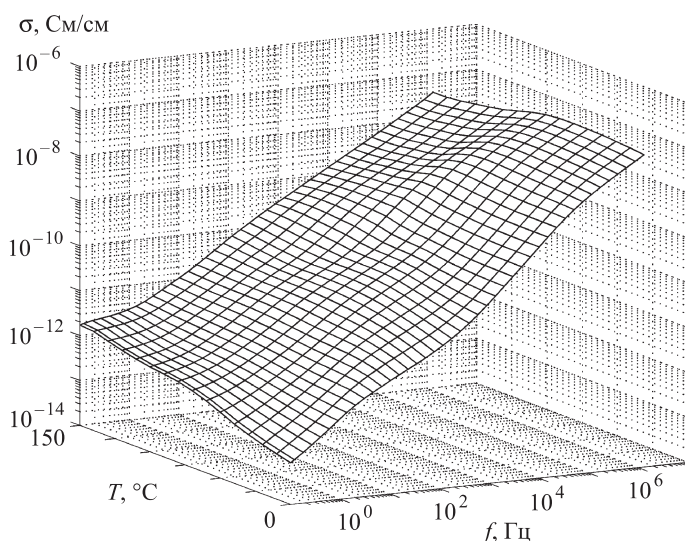


Рис. 5. Трехмерная диаграмма зависимости проводимости от частоты и температуры

По совокупности описанных выше данных можно сделать вывод о том, что механизмом проводимости при низких частотах является прыжковая проводимость по границам зерен. Ряд исследователей указывает на то, что энергия активации этого процесса составляет 0.3 ± 0.1 эВ (см., напр., [16]), что совпадает с полученными нами значениями в пределах погрешности измерений.

Механизм проводимости, реализующийся при высоких частотах, также может быть объяснен прыжковым переносом носителей заряда. Значения проводимости и диэлектрической проницаемости при активации этого механизма, а также характерное время процессов релаксации указывают на то, что этот процесс протекает внутри алмазных кристаллитов [17]. Энергия активации этого процесса соответствует мелким примесным уровням, формируемым в энергетической структуре кристаллита при внедрении в алмазную решетку атомов азота [17]. Описанные механизмы проводимости характерны для ПАП толщиной до 10^2 мкм [16].

Следует отметить, что на поверхности $\sigma(f, T)$ наблюдается перегиб в области высоких частот при температуре порядка 320 К, что совпадает с точкой изменения

хода кривых на диаграмме Аррениуса. В работе [18] аномалии в кривых проводимости при температурах, близких к комнатным, связывают с влиянием области контакта.

Заключение

В ходе работы был измерен импеданс образца поликристаллической алмазной пленки при температурах 273–423 К и частотах 10^{-1} – 10^7 Гц. Были выявлены два механизма проводимости пленки с характерными временами релаксации порядка 10^{-1} и 10^{-4} с. На основании анализа экспериментальных данных сделан вывод о том, что оба механизма проводимости являются прыжковыми. При этом за низкие времена релаксации ответственны границы зерен, тогда как за высокие — алмазные кристаллиты. Возможность прыжковой проводимости обеспечивается разупорядоченностью углеродного материала в области границ зерен и примесными уровнями, формируемыми внедренными атомами азота, в области кристаллитов.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности выращивания механически стабильных алмазных пленок толщиной до 200 мкм и имеющими свойства, аналогичные ПАП с меньшей толщиной.

Список литературы

1. Wort C.J.H., Balmer R.S. // *Materials Today*. 2008. **11**. P. 22.
2. Spitsyn B.V., Bouilov L.L., Alexenko A.E. // *Diamond and Related Materials*. 1999. **8**. P. 1371.
3. Образцов А.Н., Изуми Т., Окуши Х. и др. // *Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* 1997. № 3. С. 45.
4. Conte G., Rossi M.C., Salvatori S., Vitale G. // *Diamond and Related Materials*. 2004. **13**. P. 891.
5. Conte G., Rossi M.C., Salvatori S. et al. // *Diamond and Related Materials*. 2004. **13**. P. 277.
6. Girija K.G., Betty C.A. // *Diamond and Related Materials*. 2004. **13**. P. 1812.
7. Conte G., Rossi M.C., Salvatori S. et al. // *J. Appl. Phys.* 2003. **93**. P. 6087.
8. Fiegl B., Kuhnert R., Ben-Chorin M., Koch F. // *Appl. Phys. Letters*. 1994. **65**, N 3. P. 371.
9. Sugino T., Muto Y., Karasutani K. et al. // *Diamond and Related Materials*. 1993. **2**. P. 803.
10. Nath S., Wilson J.I.B. // *Diamond and Related Materials*. 1996. **5**. P. 65.
11. Bataineh M.M., Reinhard D.K. // *Diamond and Related Materials*. 1997. **6**. P. 1689.
12. Ye H., Hing P. // *Int. J. Thermophys.* 2001. **22**, N 4. P. 1285.
13. Spaziani F., Rossi M.C., Salvatori S., Conte G. // *Diamond and Related Materials*. 2004. **13**. P. 814.
14. Момм Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1982.
15. Усманов С.М. Релаксационная поляризация диэлектриков. Расчет спектров времен диэлектрической релаксации. М., 1996.
16. Conte G., Rossi M.C., Spaziani F., Arcangeli R. // *Diamond and Related Materials*. 2005. **14**. P. 570.
17. Curat S., Ye H., Gaudin O. et al. // *J. Appl. Phys.* 2005. **98**. P. 073701.
18. Polyakov V.I., Rukovichnikov A.I., Rossukanyi N.M. et al. // *Diamond and Related Materials*. 2003. **12**. P. 1776.

Hopping conductivity in polycrystalline diamond film

P. G. Kopylov, A. M. Lotonov^a, I. A. Apolonskaya, A. N. Obraztsov

Department of Polymer and Crystal Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: ^alotonov@polly.phys.msu.ru.

Results of experimental study of polycrystalline diamond film (grown in CVD process with the growing time of about 180 h, film thickness is about 200 μm) using dielectric spectroscopy are presented. Two pronounced peaks in the frequency dependence of conductivity were observed. Their frequencies were found to be dependent on temperature. Observed data allow to make a suggestion about hopping mechanism of conductivity in diamond polycrystalline film, which involves two types of electrically active centers with different activation energies and relaxation time.

PACS: 73.50.Gr.

Keywords: Polycrystalline diamond, chemical vapor deposition, dielectric spectroscopy.

Received 19 March 2008.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 2(2009).

Сведения об авторах

1. Копылов Петр Геннадьевич — аспирант; тел.: 939-41-26, e-mail: kopylov@polly.phys.msu.ru.
2. Лотонов Александр Михайлович — к. ф.-м. н., ст. научн. сотр.; тел.: 939-44-08, e-mail: lotonov@polly.phys.msu.ru.
3. Аполонская Инна Александровна — студентка; тел.: 939-41-26, e-mail: apolonskaya@polly.phys.msu.ru.
4. Образцов Александр Николаевич — д. ф.-м. н., профессор; тел.: 939-41-26, e-mail: obraz@polly.phys.msu.ru.