

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ СИНТЕЗЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИХ УДЕЛЬНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ

**В.И. Грицына, С.Ф. Дудник, К.И. Кошевой, О.А. Опалев,
Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницкий**

*Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”
Украина*

Поступила в редакцию 05.10.2013

Приведены экспериментальные результаты влияния состава газовой фазы при синтезе легированных азотом наноструктурных алмазных покрытий в плазме тлеющего разряда на их удельное сопротивление. Показано, что за счет изменения состава газовой фазы удельное сопротивление наноструктурных алмазных покрытий можно изменять по величине более чем на 3 порядка. **Ключевые слова:** алмазные покрытия, легирование азотом, наноструктура, удельное сопротивление, состав газовой фазы.

ВПЛИВ СКЛАДУ ГАЗОВОЇ ФАЗИ ПРИ СИНТЕЗІ НАНОСТРУКТУРНИХ АЛМАЗНИХ ПОКРИТТІВ НА ЇХ ПИТОМИЙ ОПІР

**В.І. Грицина, С.Ф. Дудник, К.І. Кошовий, О.А. Опалєв,
О.М. Решетняк, В.Е. Стрельницький**

Наведено експериментальні результати впливу складу газовой фазы при синтезі легованих азотом наноструктурних алмазних покриттів у плазмі тліючого розряду на їхній питомий опір. Показано, що за рахунок зміни складу газовой фазы питомий опір наноструктурних алмазних покриттів можна змінювати по величині більш ніж на 3 порядки.

Ключові слова: алмазні покриття, легування азотом, наноструктура, питомий опір, склад газовой фазы.

EFFECT OF GAS PHASE IN THE SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED DIAMOND COATINGS ON THEIR RESISTIVITY

**V.I. Gritsyna, S.F. Dudnik, K.I. Koshevoi, O.A. Opalev,
Ye.N. Reshetniak, V.Ye. Strel'nitsky**

Experimental results of study of influence of gas phase composition on nitrogen-doped nanostructured diamond coatings synthesized in glow discharge plasma on their specific resistance have been discussed. It was shown, that due to change of gas phase composition the specific resistance of nanostructured diamond coatings can be changed by its value more than to 3 orders.

Keywords: diamond coatings, nitrogen doped, nanostructure, specific resistance, gas phase composition.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время повышенный интерес вызывают исследования по получению осаждением из газовой фазы наноструктурных алмазных покрытий, особенно легированных азотом. [1 – 4]. Легирование наноструктурных алмазных пленок азотом приводит к появлению у них электропроводимости, что открывает дополнительные возможности использования проводящих алмазных пленок в электрохимии, электронике и т.п.

Для получения алмазных пленок в наноструктурном состоянии методом горячей нити или с использованием наиболее распространенного способа синтеза их в плазме СВЧ

разряда газовая смесь должна содержать метан до ~2 – 3%, водород не более ~5 – 10%, а остальное – инертный газ (как правило – аргон) [5, 6]. При легировании таких покрытий азотом его вводили в состав газовой фазы в количестве до 20% и более, за счет соответствующего уменьшения количества аргона [4, 7, 8].

При синтезе алмазных покрытий в плазме тлеющего разряда [9], благодаря особенностям оборудования и способа возбуждения плазмы, для получения алмазных покрытий в наноструктурном состоянии не требуется снижать концентрацию водорода в газовой фазе до уровня 5 – 10%, а достаточно умень-

шить его до ~50 – 60% с соответствующим изменением концентрации аргона. В этом случае при получении легированных наноструктурных алмазных покрытий изменять концентрацию азота в газовой фазе в довольно широких пределах можно как за счет соответствующего изменения концентрации аргона, так и водорода. Ранее, в работах [10, 11], нами были проведены исследования структуры и кинетики роста, легированных азотом наноструктурных алмазных пленок в зависимости от условий их синтеза в плазме тлеющего разряда. Целью данной работы является исследование влияния изменения концентрации компонент состава газовой фазы при синтезе легированных азотом наноструктурных алмазных на величину их удельного сопротивления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика и оборудование получения нанокристаллических легированных азотом алмазных покрытий описаны в работе [11]. Алмазные покрытия синтезировались из смеси газов водорода, метана, аргона и азота. Эксперименты проводились при токе тлеющего разряда 4.5 А, общем давлении в камере $8 \cdot 10^3$ Па и суммарной скорости подачи газов 300 см³/мин. Эти параметры были постоянными при получении всех алмазных покрытий, исследовавшихся в данной работе. Время осаждения алмазных покрытий выбиралось из условия получения сплошных, без сквозных пор, алмазных покрытий.

Измерение удельного сопротивления покрытий и пленок может быть осуществлено разными методами [12]. Выбор метода зависит от конкретных условий, связанных как с характеристиками покрытия, так и с характеристиками подложки, на которой выращена алмазная пленка. В нашем случае в качестве подложки использовались проводящие легированные кремниевые пластины, что позволило применить простую двухэлектродную схему измерения. Важным условием при проведении измерений по этой схеме является обеспечение полного контакта измерительного электрода по всей площади его сечения с поверхностью пленки. Чтобы обеспечить выполнение этого условия торец измерительного электрода, контактирующего с поверх-

ностью покрытия, смачивался гелеобразным электролитом на основе жидкого мыла. Для минимизации влияния поляризационного эффекта при протекании тока через пленку жидкого электролита на результаты измерения сопротивления использовалась схема с источником питания переменного тока [13].

На рис. 1. показана схема измерения сопротивления опытного образца $R_x = R_a + R_{Si} + R_0$, где R_a , R_{Si} и R_0 сопротивления алмазной пленки, подложки и электрода. Сопротивление R_0 задавало ток измерения в пределах 3 – 5 мА. В качестве источника переменного тока был использован генератор ГЗ-53 с предельной частотой колебаний 20 кГц.

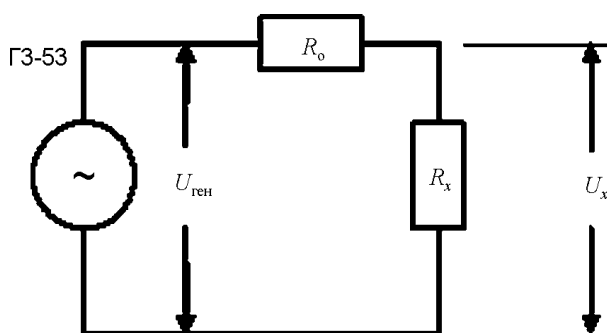


Рис. 1. Схема измерения сопротивления.

Сопротивление образца определялось по (1):

$$R_x = (U_x \cdot R_0) / (U_{ген} - U_x). \quad (1)$$

Измерение сопротивления самой подложки R_{Si} до нанесения покрытия на разных частотах показали, что поляризационный эффект при прохождении тока через пленку электролита заметно сказывается на результатах измерения лишь на частотах до ~10 – 15 кГц (рис. 2).

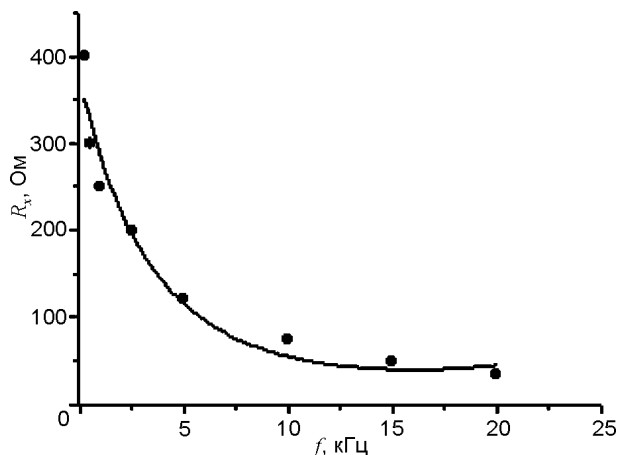


Рис. 2. Зависимость сопротивления $R_x = R_{Si} + R_0$ от частоты.

Поэтому, в дальнейшем, измерения сопротивления исследуемых образцов с алмазным покрытием проводились на частоте 20 кГц, где сопротивление подложки и сопротивление электрода, которое учитывалось при измерении сопротивления алмазной пленки, в сумме составляли $30 \pm 0,5$ Ом.

Удельное сопротивление с алмазной пленки определялось по формуле (2):

$$\rho = R_a \cdot (S/h), \quad (2)$$

где h – толщина алмазной пленки, S – площадь контакта измеряемого электрода:

Толщина алмазной пленки определялась по изменению веса на единицу площади за время проведения эксперимента; при этом плотность пленки бралась равной плотности алмаза – 3.5 г/см^3 .

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [7, 14, 15], что на величину электропроводности наноструктурных алмазных покрытий сильно влияет наличие азота в реакционной газовой смеси. Исследования зависимости сопротивления алмазной пленки от концентрации азота в газовой фазе были проведены на образцах, полученных при неизменном содержании аргона, равном 60%, и различных концентрациях метана (1%, 1.5% и 2%). Количество водорода в газовой фазе зависело от суммарного количества других компонент газовой среды и соответственно изменялось в диапазоне от 0% до 33%. Полученные зависимости представлены на рис. 3.

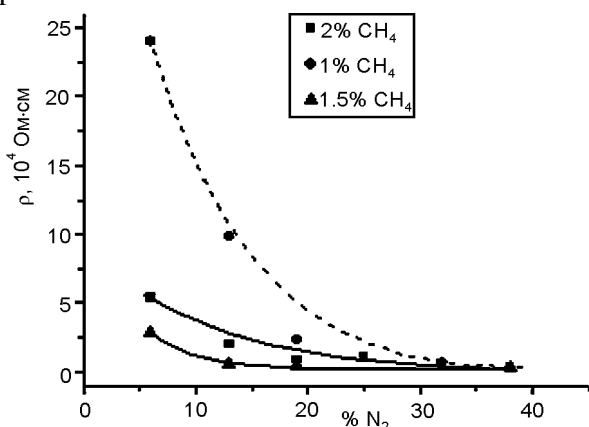


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления алмазной пленки от концентрации азота в газовой фазе при различной концентрации метана. Концентрация аргона 60%, концентрация водорода – из расчета: $100\% - C_{\text{CH}_4} - C_{\text{Ar}} - C_{\text{N}_2}$, где C_i концентрация i - компоненты газовой смеси.

Наиболее существенное уменьшение удельного сопротивления легированных азотом алмазных пленок происходит при увеличении концентрации азота в газовой фазе до ~15 – 20%. При достижении концентрации азота 25 – 30% и более удельное сопротивление алмазных покрытий изменяется незначительно, приближаясь к значению $1,7 \cdot 10^3$ Ом·см, независимо от концентрации метана.

Для сравнения было получено алмазное покрытие при концентрации аргона 60%, водорода 38% и метана 2% без введения в газовую фазу добавки азота. Удельное сопротивление алмазной пленки составило $7 \cdot 10^6$ Ом·см.

На рис. 4 и рис. 5 представлены зависимости удельного сопротивления алмазных покрытий от концентрации метана в газовой фазе. Они имеют немонотонный характер. Для алмазных покрытий, полученных при концентрации аргона 60% и разных концентрациях азота 6%, 13% и 19%, кривые удельного сопротивления имеют минимум при концентрации метана около 1.5% независимо от содержания в газовой фазе азота (рис. 4).

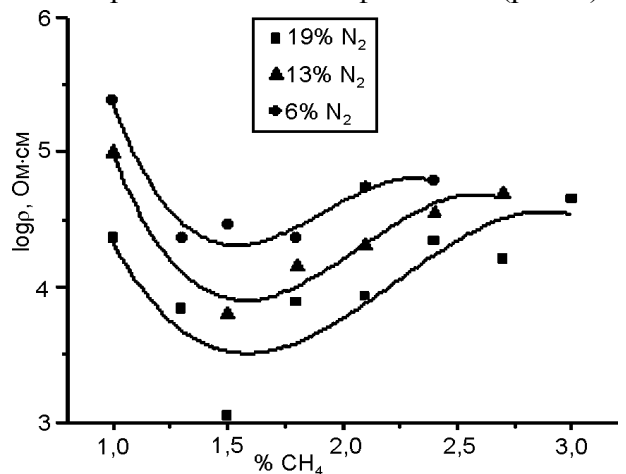


Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления алмазных покрытий от концентрации метана в газовой фазе для разных концентраций азота 6%, 13% и 19%. Концентрация аргона в газовой фазе 60%, концентрация водорода – из расчета: $100\% - C_{\text{CH}_4} - C_{\text{Ar}} - C_{\text{N}_2}$, где C_i концентрация i - компоненты газовой смеси.

Увеличение концентрации аргона до 65% смещает положение минимума на кривой зависимости удельного сопротивления алмазной пленки от концентрации метана в район 2% (рис. 5).

Зависимость удельного сопротивления легированного азотом алмазного покрытия от

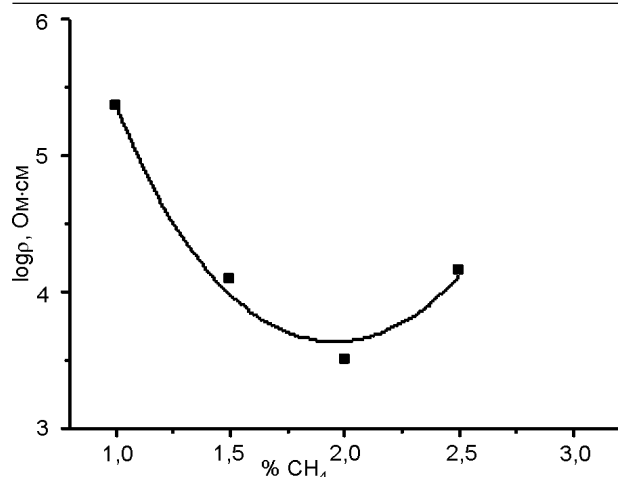


Рис. 5. Зависимость удельного сопротивления алмазного покрытия от концентрации метана в газовой фазе. Концентрация азота в газовой фазе 19%, концентрация аргона 65%, концентрация водорода – из расчета: $100\% - C_{\text{CH}_4} - C_{\text{Ar}} - C_{\text{N}_2}$, где C_i – концентрация i – компоненты газовой смеси.

концентрации аргона в газовой фазе представлена на рис. 6. Как видно, полученная зависимость также не монотонна с минимумом в районе концентрации аргона 65%. Увеличение концентрации аргона в газовой фазе выше этой величины вызывает резкий рост удельного сопротивления получаемых алмазных покрытий.

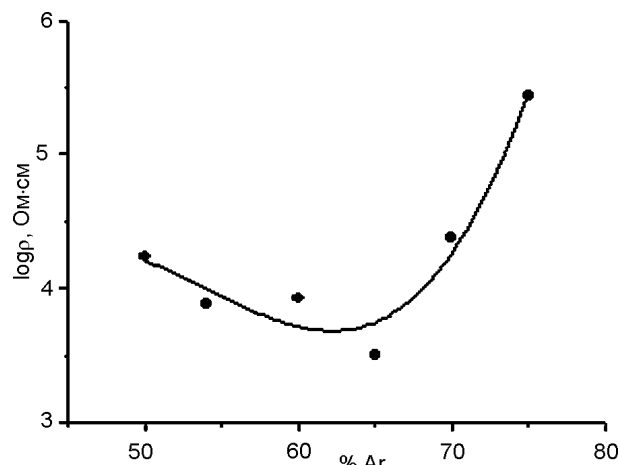


Рис. 6. Зависимость удельного сопротивления алмазного покрытия от концентрации аргона в газовой фазе. Концентрация азота в газовой фазе 19%, концентрация метана 2%, концентрация водорода – из расчета: $100\% - C_{\text{CH}_4} - C_{\text{Ar}} - C_{\text{N}_2}$, где C_i – концентрация i – компоненты газовой смеси.

Как свидетельствуют исследования [3, 4, 15], появление заметной электропроводности алмазных пленок при легировании азотом наблюдается лишь для пленок в наноструктурном состоянии. Это связывают с тем, что электропроводность наноструктурных алмаз-

ных пленок определяется проводимостью не зёрен алмаза, а повышенной электропроводностью межзёренных границ, состоящих из углерода с sp^2 -гибридизацией и других, не алмазных форм углерода.

Исходя из этого, величина электропроводности алмазных пленок должна зависеть как от количества границ зерен в единице объема пленки алмаза, т.е. от размера зерна, так и от величины электропроводности самих межзёренных прослоек.

На рис. 7а, б приведены зависимости размеров ОКР алмазных покрытий от концентрации метана и аргона в газовой фазе.

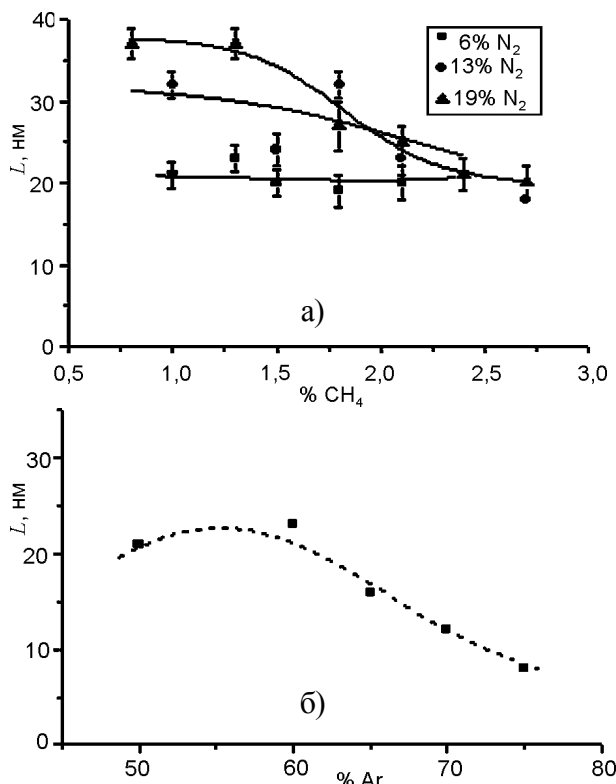


Рис. 7. Зависимость размера ОКР покрытий алмаза: а) от концентрации метана в газовой фазе для разных концентраций азота 6%, 13% и 19%. Концентрация аргона в газовой фазе 60%, концентрация водорода – из расчета: $100\% - C_{\text{CH}_4} - C_{\text{Ar}} - C_{\text{N}_2}$, где C_i – концентрация i – компоненты газовой смеси; б) от концентрации аргона в газовой фазе. Концентрация азота в газовой фазе 19%, концентрация метана 2%, концентрация водорода – из расчета: $100\% - C_{\text{CH}_4} - C_{\text{Ar}} - C_{\text{N}_2}$, где C_i – концентрация i – компоненты газовой смеси.

Сравнение графиков зависимости удельного сопротивления алмазных покрытий (рис. 5 и 6) с зависимостями размеров ОКР этих покрытий от условий получения (рис. 7) показывает, что не наблюдается корреляции, как между значениями рассматриваемых

величин, так и характером их изменений. Следовательно, в данном случае, изменение электропроводности наноструктурных алмазных пленок при изменении условий синтеза можно объяснить, прежде всего, изменением структуры и электропроводности границ зерен.

Зависимости удельного сопротивления легированных наноструктурных алмазных пленок от концентрации азота в газовой фазе, приведены в работах [7, 8, 14, 15]. Они, как и в данной работе, характеризуются резким уменьшением величины удельного сопротивления при увеличении концентрации азота выше 5 – 10% и последующим его выходом на плато при концентрации азота свыше 25%. Такое совпадение, несмотря на отличия в способах возбуждения плазмы и других условий синтеза легированных азотом алмазных пленок, может свидетельствовать о том, что полученная зависимость величины удельного сопротивления от концентрации азота в газовой фазе имеет общий фундаментальный характер.

Сравнить полученные нами результаты по изменению величины удельного сопротивления в зависимости от концентрации метана и аргона в газовой фазе с работами других авторов не удалось ввиду ограниченности литературных данных. Тем не менее, проведенные исследования показали, что на величину удельного сопротивления наноструктурных алмазных покрытий может оказывать сильное влияние не только изменение концентрации азота, но и изменение концентрации других газов (аргона, метана, водорода), входящих в состав в газовой фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования влияния состава газовой фазы, содержащей азот, метан, аргон и водород, на величину удельного сопротивления наноструктурных алмазных покрытий, синтезированных в плазме тлеющего разряда, стабилизированного магнитным полем, показали:

1. Зависимость величины удельного сопротивления наноструктурных алмазных покрытий от концентрации азота в газовой фазе имеет монотонный характер с резким

уменьшением удельного сопротивления при увеличении концентрации азота до ~15% и дальнейшим выходом на плато при концентрациях азота более 25 – 30%. Такой характер полученной зависимости величины удельного сопротивления наноструктурных алмазных покрытий от концентрации азота в газовой фазе коррелирует с результатами исследований других авторов, несмотря на различие способов возбуждения плазмы и других условий синтеза наноструктурных алмазных пленок. Это может свидетельствовать о том, что подобная зависимость величины удельного сопротивления от концентрации азота в газовой фазе для случая синтеза наноструктурных алмазных покрытий носит общий, фундаментальный характер.

2. Зависимости величины удельного сопротивления наноструктурных алмазных покрытий от концентрации метана и аргона имеют более сложный характер по сравнению с зависимостью этой величины от концентрации азота. Отсутствие корреляции между изменениями величины удельного сопротивления и величины ОКР исследованных покрытий указывает на то, что изменения электропроводности наноструктурных алмазных пленок при изменении условий их синтеза связаны, прежде всего, с изменениями структуры границ зерен алмазных пленок.
3. Удельное сопротивление наноструктурных алмазных покрытий зависит не только от концентрации азота в газовой фазе, но также и от концентраций других компонент газовой фазы и соотношения их концентраций между собой. Синтез наноструктурных алмазных пленок с минимально возможным удельным сопротивлением требует не только оптимизации концентраций всех компонентов в газовой фазе, как показано в данной работе, но, безусловно, и оптимизации других важных параметров, таких как температура подложки, мощность разряда и др. В этом отношении, достигнутое в данной работе уменьшение удельного сопротивления с $7 \cdot 10^6$ Ом·см до $1,7 \cdot 10^3$ Ом·см благодаря оптимизации состава газовой сме-

си, нельзя считать окончательным и по данному вопросу требуется проведение дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- Williams O.A. Nanocrystalline diamond//Diamond&Related Materials. – 2011. – Vol. 20. – P. 621-640.
- Orlando Auciello, Anirudha V. Sumant. Status review of the science and technology of ultrananocrystalline diamond (UNCD™) films and application to multifunctional devices//Diamond&Related Materials. – 2010. – Vol. 19. – P. 699-718.
- Williams O.A., Nesladek M., Daenen M., Michelson S., Hoffman A., Osawa E., Haenen K., Jackman R.B. Growth, electronic properties and applications of nanodiamond//Diamond and Related Materials. – 2008. – Vol. 17. – P. 1080-1088.
- Williams O.A., Curat S., Gerbi J.E., Gruen D.M., Jackman R.B. N-type conductivity in ultrananocrystalline diamond films//Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 85. P. 1680-1682.
- Gruen D.M. Nanocrystalline diamond films//Annu. Rev. Mater. Sci. – 1999. – Vol. 29. – P. 211-259.
- Lin T., Yu G.Y., Wee A.T.S., Shen Kian Ping Loh Z.X. Compositional mapping of the argon-methane-hydrogen system for polycrystalline to nanocrystalline diamond film growth in a hot-filament chemical vapor deposition system//Appl. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 77. – P. 2692-2694.
- Bhattacharyya S., Auciello O., Birrell J., Carlisle J.A., Goyette A.N., Gruen D.M., Krauss A.R., Schlueter J., Sumant A., Zapol P. Synthesis and characterization of highly-conducting nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond films//Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 79. – P. 1441-1443.
- Ralchenko V., Pimenov S., Konov V., Khomich A., Saveliev A., Popovich A., Vlasov I., Zavedeev E., Bozhko A., Loubnin E., Khmel'nitskii R. Nitrogenated nanocrystalline diamond films: Thermal and optical properties//Diamond and Related Materials. – 2007. – Vol. 16. – P. 2067-2073.
- Выровец И.И., Грицына В.И., Дудник С.Ф., Опалев О.А., Решетняк О.М., Стрельницкий В.Е. Влияние состава газовой фазы на морфологию алмазных пленок, получаемых при возбуждении плазмы в скрещенных Е/Н полях//Материалы 21 Междунар. симпоз. “Тонкие пленки в электронике” (Москва), ОАО “ЦНИТИ ТЕХНОМАШ” – 2008. – С. 377-382.
- Василенко Р.Л., Воеводин В.Н., Грицына В.И., Дудник С.Ф., Кошевой К.И., Опалев О.А., Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е. Влияние азота на структуру нанокристаллических алмазных покрытий, получаемых в плазме тлеющего разряда//Материалы 5 Міжнар. наук. конф. “Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур”. Т. 1. (Харків). – 2011. – С. 135-139.
- Грицына В.И., Дудник С.Ф., Кошевой К.И., Опалев О.А., Стрельницкий В.Е. Влияние состава газовой фазы и тока тлеющего разряда на кинетику роста легированных азотом наноструктурных алмазных покрытий//Физическая инженерия поверхности. – 2012. – Т. 10, № 4. – С. 308-315.
- Ковтонюк Н.Ф., Концевой Ю.А. Измерения параметров полупроводниковых материалов. – М.: Металлургия, 1970. – 432 с.
- Левин А.И. Теоретические основы электрохимии. – М.: Металлургия, 1972. – 544 с.
- Ma K.L., Zhang W.J., Zou Y.S., Chong, Leung K.M., Bello I., Lee S.T. Electrical properties of nitrogen incorporated nanocrystalline diamond films//Diamond&Related Materials. – 2006. – Vol. 15. – P. 626-630.
- Teii K., Ikeda T. Conductive and resistive nanocrystalline diamond films studied by Raman spectroscopy//Diamond&Related Materials. – 2007. – Vol. 16. – P. 753-756.

LITERATURA

- Williams O.A. Nanocrystalline diamond//Diamond&Related Materials. – 2011. – Vol. 20. – P. 621-640.
- Orlando Auciello, Anirudha V. Sumant. Status review of the science and technology of ultrananocrystalline diamond (UNCD™) films and application to multifunctional devices//Diamond &Related Materials. – 2010. – Vol. 19. – P. 699-718.
- Williams O.A., Nesladek M., Daenen M., Michelson S., Hoffman A., Osawa E., Haenen K., Jackman R.B. Growth, electronic properties and applications of nanodiamond//Diamond and Related Materials. – 2008. – Vol. 17. – P. 1080-1088.
- Williams O.A., Curat S., Gerbi J.E., Gruen D.M., Jackman R.B. N-type conductivity in ultrananocrystalline diamond films//Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 85. – P. 1680-1682.
- Gruen D.M. Nanocrystalline diamond films//Annu. Rev. Mater. Sci. – 1999. – Vol. 29. – P. 211-259.

6. Lin T., Yu G.Y., Wee A.T.S., Shen Kian Ping Loh Z.X. Compositional mapping of the argon-methane-hydrogen system for polycrystalline to nanocrystalline diamond film growth in a hot-filament chemical vapor deposition system//Appl. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 77. – P. 2692-2694.
7. Bhattacharyya S., Auciello O., Birrell J., Carlisle J.A., Goyette A.N., Gruen D.M., Krauss A.R., Schlueter J., Sumant A., Zapol P. Synthesis and characterization of highly-conducting nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond films//Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 79. – P. 1441-1443.
8. Ralchenko V., Pimenov S., Konov V., Khomich A., Saveliev A., Popovich A., Vlasov I., Zavedeev E., Bozhko A., Loubnin E., R Khmel'nitskii. Nitrogenated nanocrystalline diamond films: Thermal and optical properties//Diamond & Related Materials. – 2007. – Vol. 16. – P. 2067-2073.
9. Vyrovec I.I., Gricyna V.I., Dudnik S.F., Opalev O.A., Reshetnyak O.M., Strel'nickij V.E. Vliyanie sostava gazovoj fazy na morfologiyualmaznyh plenok, poluchaemyh pri vzbuzhdenii plazmy v skreschennyh E/N polyah//Materialy 21 Mezhdunarodnogo simpoziuma "Tonkie plenki v 'elektronike", Moskva, OAO "CNITI TEHNO-MASH". – 2008. – S. 377-382.
10. Vasilenko R.L., Voevodin V.N., Gricyna V.I., Dudnik S.F., Koshevoj K.I., Opalev O.A., Reshetnyak E.N., Strel'nickij V.E. Vliyanie azota na strukturu nanokristallicheskihalmaznyh pokrytij, poluchaemyh v plazme tleyuschego razryada//Materialy 5 Mizhnar. nauk. konf. "Fiziko-himichni osnovi formuvannya i modifikacii mikro- ta nanostruktur". T. 1. (Harkiv). – 2011. – S. 135-139.
11. Gricyna V.I., Dudnik S.F., Koshevoj K.I., Opalev O.A., Strel'nickij V.E. Vliyanie sostava gazovoj fazy i toka tleyuschego razryada na kinetiku rosta legirovannyh azotom nanostrukturnyhalmaznyh pokrytij//Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. – 2012. – T. 10, № 4. – S. 308-315.
12. Kovtonyuk N.F., Koncevoj Yu.A. Izmereniya parametrov poluprovodnikovyh materialov. – M.: Metallurgiya, 1970. – 432 s.
13. Levin A.I. Teoreticheskie osnovy 'elektrohimii. – M.: Metallurgiya, 1972. – 544 s.
14. Ma K., Zhang W., Zou Y.S., Chong, Leung K.M., Bello I., Lee S.T. Electrical properties of nitrogen incorporated nanocrystalline diamond films//Diamond & Related Materials. – 2006. – Vol. 15. – P. 626-630.
15. Teii K., Ikeda T. Conductive and resistive nanocrystalline diamond films studied by Raman spectroscopy//Diamond & Related Materials. – 2007. – Vol. 16. – P. 753-756.