

PACS numbers: 61.05.cf, 62.20.Qp, 62.23.Pq, 68.37.Hk, 73.61.Wp, 81.05.uj, 81.65.Lp

Получение и свойства проводящих алмазных нанокристаллических покрытий

С. Ф. Дудник, Р. Л. Василенко, В. Н. Воеводин, В. И. Грицына,
К. И. Кошевой, О. А. Опалев, Е. Н. Решетняк, В. Е. Стрельницкий,
В. Ф. Горбань*

*ННЦ «Харьковский физико-технический институт» НАН Украины,
ул. Академическая, 1,
61108 Харьков, Украина*

**Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Приведены экспериментальные результаты по получению в плазме тлеющего разряда легированных азотом проводящих наноструктурных алмазных покрытий. Изучено влияние условий синтеза покрытий на их структуру и свойства. Определены зависимости скорости роста покрытий и зависимости величины удельного сопротивления от параметров синтеза в широком диапазоне их изменения. Показано, что изменения электропроводности наноструктурных алмазных плёнок при легировании их азотом связаны, прежде всего, с изменениями электропроводности межзёрненных прослоек, а не с изменением размеров зёрен алмазной фазы.

Наведено експериментальні результати щодо одержання у плазмі жев'якого розряду легованих Нітрогеном електропровідних наноструктурних діамантових покриттів. Вивчено вплив умов синтезу покриттів на їхню структуру та властивості. Визначено залежності швидкості росту покриттів і залежності величини питомого опору від параметрів синтезу в широкому діапазоні їхніх змін. Показано, що зміни електропроводності наноструктурних діамантових плівок при легуванні їх Нітрогеном пов'язані, насамперед, зі змінами електропроводності міжзернових прошарків, а не зі зміною розмірів зерен діамантової фази.

The experimental results on the synthesis of nitrogen-doped conductive nanostructured diamond coatings in the glow-discharge plasma are presented. The influence of the coatings' synthesis conditions on their structure and properties are studied. The dependences of the coatings'-growth rate and their resistance in a wide range of the synthesis-parameters' changes are determined. As shown, the changes in the electrical conduction of nanostruc-

tured diamond films doped with nitrogen are primarily related to changes in the electrical conduction of the intergrain layers and not to changes in the grain size of the diamond phase.

Ключевые слова: алмазные покрытия, легирование азотом, наноструктура, удельное сопротивление, состав газовой фазы.

(Получено 18 декабря 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что алмаз является прекрасным изолятором с шириной запрещённой зоны 5,48 эВ. При получении наноструктурных алмазных покрытий CVD-методом в присутствии азота было обнаружено, что они приобретают заметную электропроводимость при комнатных температурах, чего не должно бы быть при легировании азотом алмаза из-за высокой энергии активации электронов примесного уровня (1,7 эВ). Исследования показали, что проводимость таких алмазных покрытий связана с влиянием азота на проводимость границ зёрен и поэтому наблюдается только в наноструктурных плёнках, объем границ в которых может составлять значительную долю от объёма всей плёнки [1]. Возможность получать не только наноструктурные, но и проводящие алмазные покрытия открывает новые перспективы использования уникальных по свойствам алмазных материалов в приборостроении, микроэлектронике и других областях современного производства. Наиболее распространённым способом получения наноструктурных алмазных покрытий, включая легирование азотом, является способ их синтеза в плазме СВЧ-разряда. Более простым способом при получении наноструктурных алмазных покрытий является способ их синтеза в плазме тлеющего разряда постоянного тока. Цель данной работы — исследование процесса синтеза наноструктурных алмазных покрытий в плазме тлеющего разряда, возбуждаемого в смеси газов $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}/\text{N}_2$ и изучение свойств получаемых покрытий.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Алмазные покрытия синтезировались из смеси газов водорода, метана, аргона и азота в плазме тлеющего разряда постоянного тока, стабилизированного магнитным полем. Основные характеристики оборудования для получения нанокристаллических легированных азотом алмазных покрытий не отличались от приведённых в работе [2]. Концентрация компонентов в газовой смеси изменялась: метана — от 0,7 об.% до 2,7 об.%, аргона — от 50 об.% до 75 об.%, азота — от 0 об.% до 38 об.%, водорода — от 0 об.% до 38 об.%. Температура

синтеза алмазных покрытий зависела от мощности тлеющего разряда, регулировалась изменением тока разряда I_p в пределах от 3,5 А до 7 А и контролировалась с помощью оптического пирометра «Промінь» и термопары, вмонтированной в подложкодержатель. В качестве подложек использовались пластины из монокристаллического кремния или поликристаллического молибдена размерами $\cong 7 \times 7$ мм² и толщиной 0,33 мм и 0,5 мм соответственно. Перед нанесением покрытия поверхность подложек «засеивалась» порошком ультрадисперсного алмаза для создания на поверхности подложки первичных центров кристаллизации алмазной фазы. Структуру полученных алмазных плёнок исследовали с использованием рэстрового электронного микроскопа JSM-7001F и рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.

По данным рентгеновского фазового анализа во всех синтезированных покрытиях формируется поликристаллический алмаз (пространственная группа $Fm\bar{3}m$ кубической сингонии). Вследствие небольшой толщины полученных плёнок (1–10 мкм) на большей части дифрактограмм выявлялись линии подложки и несколько наиболее сильных отражений алмаза. Типичная дифрактограмма исследованных плёнок приведена на рис. 1. По угловому положению дифракционных линий был рассчитан параметр кристаллической решётки алмаза в плёнках. Полученные значения находились в интервале 0,3545–0,3557 нм, что несколько ниже табличной величины для природного алмаза ($a = 0,3567$ нм). По уширению дифракционных линий с использованием формулы Шеррера определялся размер областей когерентного рассеяния (ОКР) алмаза в плёнках, который изменялся в интервале 8–40 нм и сильно зависел от параметров осаждения. Кроме линий алмаза, на некоторых ди-

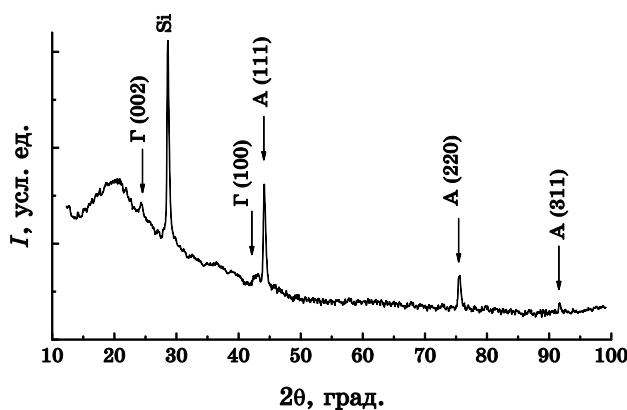


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма легированной азотом нанокристаллической алмазной плёнки на подложке из кремния (Si). Стрелками показано положение линий алмаза (А) и графита (Г).

фрактограммах были обнаружены слабые линии в области углов 20, близких к 25 и 42 град, которые могут принадлежать не алмазным формам углерода, вероятнее всего, графиту [3]. Кроме того, присутствовало гало в области 20°, связанное с формированием рентгено-аморфной фазы.

Исследование морфологии поверхности полученных алмазных покрытий показало, что их макроструктура в большинстве случаев имеет выраженный глобулярный характер. Такая макроструктура обусловлена формированием сплошной алмазной плёнки из растущих островков, зародышами которых были первичные центры кристаллизации алмазной фазы после «засева» подложек алмазным порошком. Размер глобул составлял 0,7–1,5 мкм, что отвечает плотности первичных центров кристаллизации алмазной фазы на уровне 10^8 см^{-2} . Глобулы в большинстве случаев представляли образования из наноразмерных кристаллов алмаза различной формы и размеров, зависящих от состава газовой фазы и температуры синтеза алмазных плёнок.

При концентрации в газовой фазе азота 6% и метана 0,8% (рис. 2, а) покрытие формируется из отдельных, имеющих огранку зёрен раз-

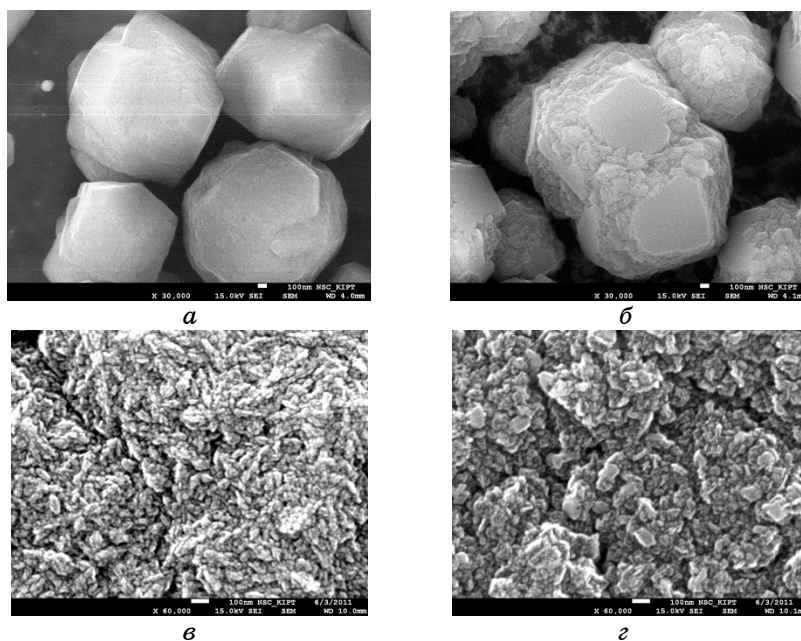


Рис. 2. Микроструктура поверхности алмазных покрытий, полученных из газовой смеси $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}/\text{N}_2$ с содержанием аргона 60% и разным содержанием остальных компонентов газовой фазы: верхний ряд — концентрация метана 0,8%, концентрация азота — а) 6%, б) 19%; нижний ряд — концентрация метана 1,5%, концентрация азота — в) 6%, г) 19%.

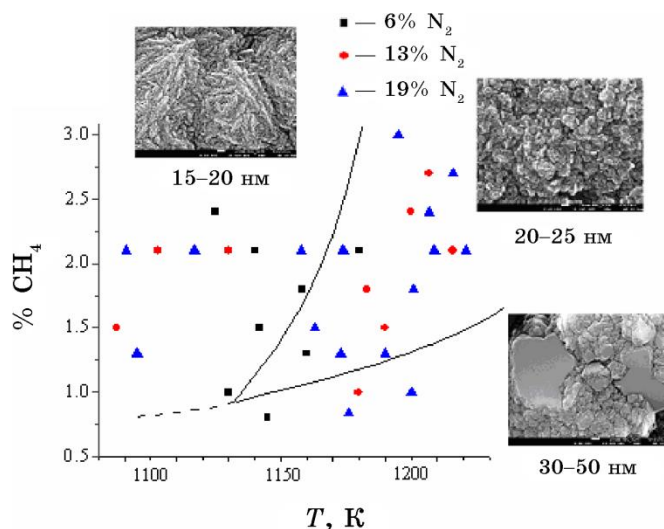


Рис. 3. Область параметров синтеза из газовой смеси $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}/\text{N}_2$ наноструктурных алмазных покрытий с различным типом структуры и размером зерна (содержание Ar в смеси — 60%).

мерами около 1 мкм, что характерно для структуры микрокристаллических алмазных плёнок. Увеличение концентрации азота вызывает интенсификацию процесса вторичного зародышеобразования на поверхности растущих зёрен алмазной фазы и приводит к формированию наноструктурных алмазных плёнок (рис. 2, б). Такой же эффект вызывает и увеличение концентрации метана (рис. 2, в, г).

По результатам исследований зависимости структуры алмазных покрытий от условий их получения была определена область параметров синтеза покрытий с нанокристаллической структурой. На рисунке 3 представлена диаграмма областей формирования различных типов структуры нанокристаллических алмазных покрытий и значений величины ОКР в зависимости от условий их синтеза.

Исследование кинетики роста наноструктурных алмазных покрытий (рис. 4) показало, что введение в состав газовой фазы азота принципиально не меняет установленные ранее закономерности при получении нелегированных нанокристаллических алмазных плёнок [4]. Как видно из рис. 4, а, скорость роста алмазного покрытия при концентрации азота в газовой фазе 6% и 13% с увеличением концентрации метана сначала возрастает приблизительно по линейному закону, потом, при достижении определённой концентрации метана, рост замедляется. При концентрации азота 6% увеличение концентрации метана до 2,4% привело уже к падению скорости роста алмазного покрытия. При концентрации азота 19% в пре-

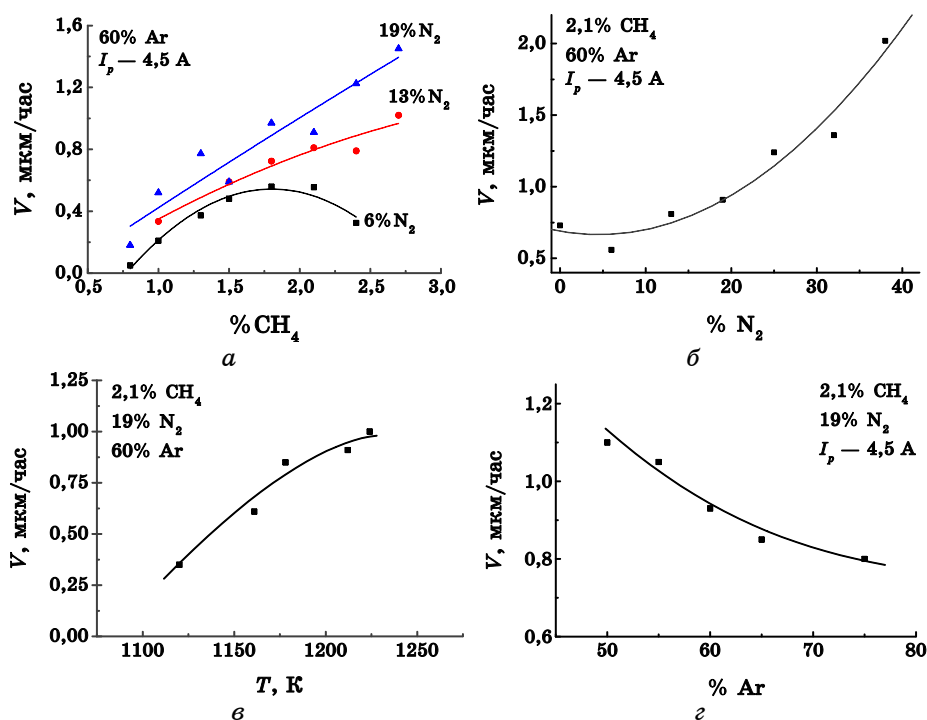


Рис. 4. Зависимость скорости роста наноструктурных алмазных покрытий, синтезированных из газовой смеси $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}/\text{N}_2$, от: *а*) концентрации метана, *б*) концентрации азота, *в*) концентрации аргона, *г*) температуры синтеза.

делах исследованных изменений концентрации метана насыщения на кривой зависимости скорости роста алмазного покрытия от концентрации метана не было достигнуто. В целом, подобные зависимости скорости роста алмазного покрытия от концентрации метана наблюдаются и в случае получения алмазных покрытий из метан-водородных смесей.

С ростом концентрации аргона в газовой смеси скорость роста покрытия уменьшается (рис. 4, *в*), а с ростом температуры синтеза увеличивается (рис. 4, *г*). Зависимость скорости роста наноструктурного алмазного покрытия от концентрации азота в газовой фазе имеет немонотонный характер. При концентрации азота в газовой фазе 6% скорость роста алмазного покрытия минимальна. Она становится сравнима со скоростью роста нелегированного азотом алмазного покрытия при возрастании концентрации азота до $\approx 13\%$, и заметно больше — при значениях концентрации азота более 20%. Это связано с изменением состава и концентрации активных частиц и радикалов в плазме под влиянием азота [4].

Существенное влияние введение азота в состав газовой фазы оказывает на микроструктуру получаемых покрытий. На рисунке 5 представлены микрофотографии поверхности алмазных покрытий в зависимости от концентрации азота в газовой фазе, полученных при токе тлеющего разряда 4,5 А из газовой смеси с содержанием аргона 60%, метана 2,1%, остальное — азот и водород.

Как видно из приведённого рисунка, наноструктурные элементы

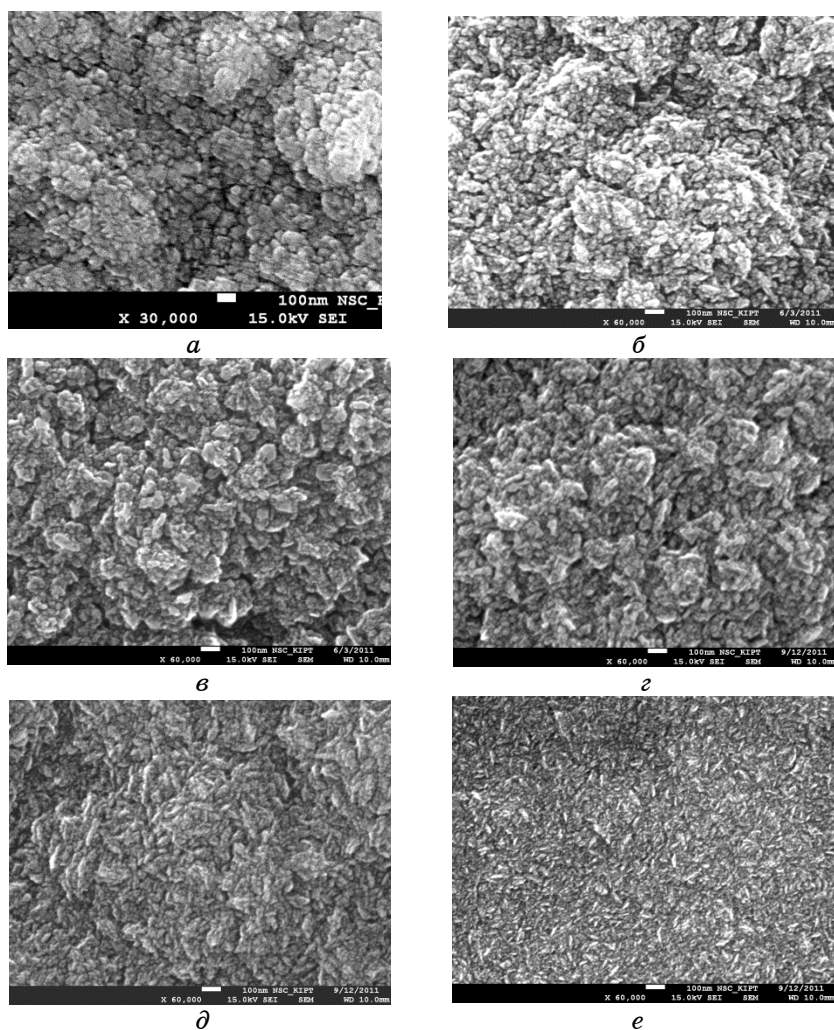


Рис. 5. Морфология поверхности наноструктурных алмазных покрытий, синтезированных при токе тлеющего разряда 4,5 А из газовой смеси $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}/\text{N}_2$ при концентрации аргона 60%, метана 2,1% и азота: а) 0%, б) 6%, в) 19%, г) 25%, д) 32%, е) 38%.

поверхности алмазного покрытия, полученного без введения в газовую фазу добавок азота, имеют вид глобул с размерами, которые лежат в диапазоне $\approx 30\text{--}100$ нм. Рентгеноструктурные исследования данного покрытия дали для величины ОКР значение 36 нм (рис. 6, а), которое в данном случае можно трактовать как среднюю величину размера нанозерен алмаза. Введение азота в газовую фазу при синтезе наноструктурных алмазных плёнок приводит к уменьшению величины ОКР до 20 нм и формированию наноразмерных образований пластинчатой формы, а при концентрации азота $\geq 32\%$ — к появлению образований игольчатого типа с ОКР порядка 10 нм.

На рисунке 6 приведены графики зависимости величины ОКР наноструктурных алмазных покрытий от концентрации компонентов газовой фазы и температуры получения покрытий. Как и следовало ожидать, с ростом температуры размер ОКР увеличивается, а с увеличением концентрации аргона — уменьшается.

Измерения величины удельного сопротивления наноструктурных алмазных покрытий (рис. 7) показали, что имеется сложная связь между этой величиной, изменениями структуры покрытий и

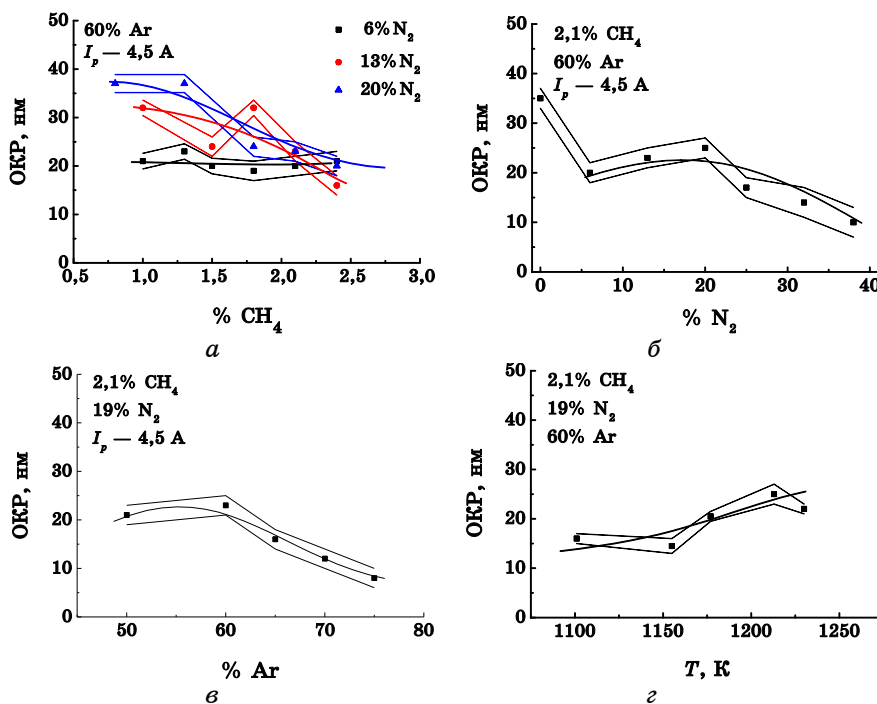


Рис. 6. Зависимость размера ОКР наноструктурных алмазных плёнок, синтезированных из газовой смеси $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}/\text{N}_2$, от: а) концентрации метана, б) концентрации азота, в) концентрации аргона, з) температуры синтеза.

концентрацией компонентов газовой фазы, из которой осуществлялся их синтез.

Зависимость величины удельного сопротивления наноструктурных алмазных покрытий от концентрации азота в газовой фазе имеет монотонный характер, уменьшаясь от значений $\cong 7 \cdot 10^6$ Ом·см (для нелегированного азотом алмазного покрытия) с выходом на плато при достижении концентрации азота 25–30% (рис. 7, б). Наиболее существенное уменьшение удельного сопротивления наноструктурных алмазных покрытий происходит при увеличении концентрации азота в газовой фазе до $\cong 15$ –20%. Зависимости величины удельного сопротивления наноструктурных алмазных покрытий от концентрации метана и аргона имеют более сложный характер, имея явные минимумы при содержании 1,5–2% метана (рис. 7, а) и 60–65% аргона (рис. 7, в).

При исследовании влияния температуры получения легированных нанокристаллических алмазных покрытий на величину их проводимости были выбраны составы газовых смесей для синтеза покрытий, соответствующие области минимумов величины их со-

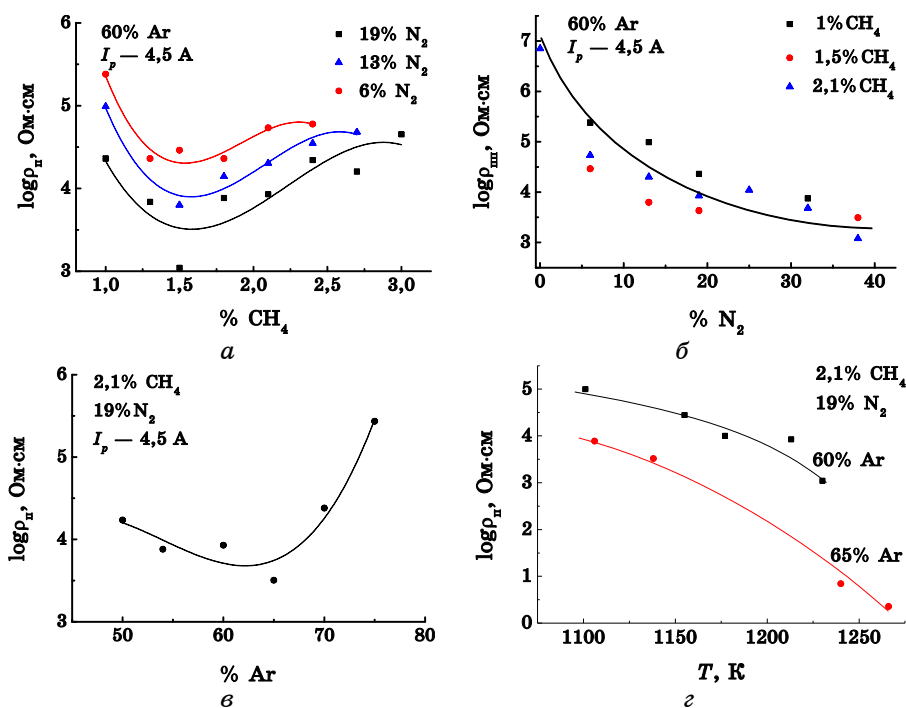


Рис. 7. Зависимость величины удельного сопротивления наноструктурных алмазных покрытий, синтезированных из газовой смеси CH₄/H₂/Ar/N₂: а) от концентрации азота, б) от концентрации метана, в) от концентрации аргона, г) от температуры синтеза.

противления. На рисунке 7, *г* представлены результаты этих экспериментов, которые показали, что удельное сопротивление нанокристаллических алмазных покрытий очень сильно зависит от температуры их синтеза, уменьшаясь с увеличением температуры в исследованном интервале температур.

Сравнение графиков зависимости удельного сопротивления алмазных покрытий с зависимостью размеров ОКР этих покрытий от условий получения показывает, что не наблюдается корреляция, как между значениями рассматриваемых величин, так и характером их изменений. Это показывает, что изменения электропроводности наноструктурных алмазных плёнок при легировании их азотом связаны, прежде всего, не с изменением размеров зёрен алмазной фазы, а с изменениями электропроводности межзёренных прослоек. В свою очередь на проводимость межзёренных прослоек легированных азотом наноструктурных алмазных покрытий, как следует из результатов выполненных исследований покрытий, оказывает большое влияние температура синтеза покрытий и содержание всех компонентов газовой смеси, а не только азота. Оптимизация условий синтеза легированных азотом наноструктурных алмазных покрытий в данной работе позволила уменьшить их удельное сопротивление на 7 порядков по сравнению с сопротивлением нелегированных наноструктурных алмазных покрытий, доведя его до значений на уровне 10^{-1} Ом·см.

Были выполнены также исследования влияния концентрации азота в газовой фазе при синтезе нанокристаллических алмазных покрытий на величину их микротвёрдости. Исследование микротвёрдости выполняли на установке «Микрон-гамма» при комнатной температуре при нагрузке $P = 0,5$ Н алмазной пирамидой Берковича ($\alpha' = 65^\circ$) с автоматически выполняемым нагружением и разгрузением. Определение твердости (H_{IT}) и контактного модуля упругости (E_r) выполняли в соответствии с ISO14577-2002. Эти исследования показали, что при введении азота в газовую фазу до $\cong 25\%$ сохраняется высокая твёрдость, присущая алмазным покрытиям (табл.).

Таким образом, выбирая оптимальные параметры синтеза легированных азотом нанокристаллических алмазных покрытий можно получать покрытия, сочетающие в себе уникальные свойства ал-

ТАБЛИЦА. Микротвёрдость наноструктурных алмазных покрытий, синтезированных из газовой смеси $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}/\text{N}_2$ при концентрации метана 2,1%, концентрации аргона 60% и различной концентрации азота в газовой фазе.

$\text{N}_2, \%$	0	6	13	19	25	32	38
ОКР, нм	37	19	16	23	16	11	6
$H, \text{ГПа}$	56	54	64	46	64	28	25

мазного материала и достаточно высокую электропроводимость.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлена область параметров синтеза алмазных покрытий, легированных азотом в плазме тлеющего разряда постоянного тока, стабилизированного магнитным полем, при которых формируется наноструктура.

Определены зависимости скорости роста легированных азотом наноструктурных алмазных покрытий, средних размеров нанозерен алмаза и величины удельного сопротивления от параметров синтеза покрытий в широком диапазоне их изменения.

Совокупность полученных данных указывает на то, что изменение электропроводимости наноструктурных алмазных плёнок при легировании их азотом связано, прежде всего, с изменениями электропроводности межзёрненных прослоек, а не с изменением размеров зёрен алмазной фазы.

Отработаны условия получения легированных азотом наноструктурных алмазных покрытий, которые обеспечили снижение сопротивления покрытий со значения $\cong 7 \cdot 10^6$ Ом·см (для нелегированного покрытия) до уровня 10^{-1} Ом·см.

Результаты по исследованию кинетики роста легированных азотом наноструктурных алмазных покрытий в плазме тлеющего разряда, влияния параметров синтеза на их структуру и электропроводимость могут служить основой для оптимизации процесса получения легированных азотом проводящих наноструктурных покрытий в плазме тлеющего разряда.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. O. A. Williams, *Diamond & Related Materials*, **20**: 621 (2011).
2. И. И. Выровец, В. И. Грицына, С. Ф. Дудник, О. А. Опалев, Е. Н. Решетняк, В. Е. Стрельницкий, *Материалы 21 Международного симпозиума «Тонкие плёнки в электронике»*. (Москва: ОАО «ЦНИТИ ТЕХНОМАШ»: 2008), с. 377.
3. A. F. Azevedo, S. C. Ramos, M. R. Baldan, N. G. Ferreira, *Diamond & Related Materials*, **17**: 1137 (2008).
4. В. И. Грицына, С. Ф. Дудник, К. И. Кошевой, О. А. Опалев, В. Е. Стрельницкий, *Физическая инженерия поверхности*, **10**, № 4: 308 (2012).

REFERENCES

1. O. A. Williams, *Diamond & Related Materials*, **20**: 621 (2011).
2. I. I. Vyrovets, V. I. Gritsyna, S. F. Dudnik, O. A. Opalev, E. N. Reshetnyak, V. E. Strel'nickij, *Materialy 21 Mezhdunarodnogo Simpoziuma 'Tonkie Plyon-*

ki v Ehlektronike' (Moscow: OJSC 'CSRTI TEKhnOMASH': 2008), p. 377 (in Russian).

3. A. F. Azevedo, S. C. Ramos, M. R. Baldan, N. G. Ferreira, *Diamond & Related Materials*, **17**: 1137 (2008).
4. V. I. Gricyna, S. F. Dudnik, K. I. Koshevoj, O. A. Opalev, V. E. Strel'nickij, *Fizicheskaya Inzheneriya Poverkhnosti*, **10**, No. 4: 308 (2012) (in Russian).