

## Сравнение подвижности равновесных и неравновесных носителей заряда в пленках поликристаллического синтетического алмаза и аморфного алмазоподобного углерода

© Ю.В. Плесков, А.Р. Тамеев, В.П. Варнин\*, И.Г. Теремецкая\*, А.М. Баранов\*\*

Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук,  
117071 Москва, Россия

\* Институт физической химии Российской академии наук,  
117915 Москва, Россия

\*\* Научно-исследовательский институт вакуумной техники им. С.А.Векшинского,  
113105 Москва, Россия

(Получена 12 мая 1996 г. Принята к печати 1 апреля 1997 г.)

По времени пролета инжектированных носителей заряда сквозь пленки поликристаллического алмаза или алмазоподобного углерода определена подвижность неравновесных носителей порядка  $10^{-3}$  и  $3 \cdot 10^{-8}$   $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  соответственно. В поликристаллическом алмазе неравновесная подвижность дырок на 3 порядка величины ниже равновесной подвижности ( $0.1 \div 1$   $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ ), найденной из электропроводности пленок на постоянном токе, что можно объяснить влиянием на перенос неравновесных носителей процессов захвата их ловушками.

Синтетический полупроводниковый алмаз — перспективный материал для электроники, оптики и ряда других областей [1]; в последние годы он активно исследуется также в качестве возможного материала для неразрушающихся электродов в электрохимии [2]. В настоящей работе мы использовали сочетание электрических (кинетика переходного тока при инжекции неравновесных носителей тока в пленку) и электрохимических (спектроскопия импеданса контакта алмазная пленка–электролит [3]) измерений для определения подвижности дырок в алмазе, знание которой может быть полезно при описании процессов переноса в объеме алмаза и на межфазных границах. Мы сопоставили значения подвижности дырок в алмазе, измеренные в равновесных и неравновесных условиях.

### Методика эксперимента

*Образцы.* Поликристаллические алмазные пленки мы выращивали на вольфрамовой подложке методом химического газофазного осаждения из смеси метана с водородом, активированной с помощью раскаленной нити, как описано в работе [4]. Для измерений проводимости пленок методом спектроскопии импеданса электрохимического контакта мы использовали достаточно хорошо проводящие пленки, легированные В [4], с удельным сопротивлением порядка  $10^4$  Ом · см и концентрацией основных носителей  $10^{17} - 3 \cdot 10^{18}$   $\text{см}^{-3}$ ; измерения кинетики переходного тока проводились на диэлектрических (нелегированных) образцах с удельным сопротивлением  $10^9 \div 10^{10}$  Ом · см. Все пленки относительно мелкокристаллические: средний размер видимых кристаллитов на поверхности пленки до 1 мкм.

Алмазоподобные пленки *a-C:H* на молибденовой подложке были получены из газовой фазы циклогексана в плазме, возбуждаемой высокочастотным разрядом

(13.56 МГц) [5]. Перед нанесением пленки поверхность подложки была предварительно обработана в плазме  $\text{CF}_4$ . Нанесение пленок происходило при комнатной температуре. Толщина пленок около 100 нм.

*Измерение подвижности.* Перенос неравновесных носителей заряда в пленках алмаза был исследован время-пролетным методом [6]. Регистрировалась кинетика переходного тока, обусловленного униполярным дрейфом под действием приложенного постоянного электрического поля инжектированных в образец неравновесных носителей заряда в сэндвич-структуре металл–образец–металл. В нашем случае одним из металлических электродов служила подложка из W или подложка из Mo, другим — испаренный на поверхность исследуемой пленки слой Au. В исследуемую пленку алмаза инжектировался пакет носителей заряда в виде тонкого слоя с шириной много меньше толщины образца.

Избыточные носители заряда генерировались световым импульсом. Поскольку квантовый выход фотогенерации носителей заряда в собственно алмазной и алмазоподобной пленке на длине волны применявшегося лазера оказался недостаточно высоким (в алмазе — порядка  $10^{-4}$  [7]), в сэндвич-структуру был добавлен слой Se (между поверхностью пленки и золотым электродом), в котором и происходили фотогенерация и разделение носителей заряда и из которого носители инжектировались в исследуемую пленку. Толщина слоя селена ( $0.2 \div 0.5$  мкм) была много меньше толщины алмазной пленки, но сравнима с толщиной пленки *a-C:H*. Поэтому в 1-м случае падением напряжения в слое Se мы пренебрегали, а во 2-м случае при определении напряженности поля в пленке *a-C:H*, необходимой для вычисления подвижности, вносили приближенно поправку на фактическое распределение электрического поля в сэндвич-структуре.

Источником световых импульсов служил азотный лазер ИЛГИ-503 ( $t_{\text{имп}} = 10$  нс на полувисоте импульса,

Значения подвижности дырок и величины, использованные при вычислениях

№ образца	$d$ , мкм	$F$ , В/см	$t_T$ , мс	Неравновесная подвижность $\mu$ , см <sup>2</sup> /В·с	$\sigma$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	$N_A$ , см <sup>-3</sup>	Равновесная подвижность $\mu$ , см <sup>2</sup> /В·с
Полиалмаз							
475	26	$1.4 \cdot 10^4$	0.3	$6.2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-10}$	—	—
		$1.9 \cdot 10^4$	0.16	$8.4 \cdot 10^{-4}$			
508	8	$0.75 \cdot 10^4$	0.055	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-10}$	—	—
354	10	$0.09 \cdot 10^4$	1.1	$10^{-3}$	—	—	—
306	10	—	—	—	$0.9 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{17}$	1
559	6	—	—	—	$0.5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{18}$	0.1
419	2.5	—	—	—	$0.6 \cdot 10^{-4}$	$(0.6 \cdot 10^{17})$	(6)
420	2.3	—	—	—	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$(10^{17})$	(7)
<i>a</i> -C:H							
228	0.1	9	4	$3 \cdot 10^{-8}$	—	—	—

Примечание. В скобках указаны менее достоверные значения.

длина волны света — 337 нм). Кинетика переходного тока регистрировалась с помощью запоминающего осциллографа С9-8 с предусилителем (дифференциальный усилитель Я-40-1102), соединенного с компьютером для накопления и обработки данных. Постоянная времени измерительной цепи  $R_m C_m$  была меньше, чем время пролета носителей  $t_T$ . Для одновременного запуска лазерного импульса и осциллографа служил генератор электрических импульсов Г5-54. Все измерения выполнены при комнатной температуре.

## Полученные результаты и их обсуждение

Кинетические кривые переходных токов при инжекции электронов в пленку алмаза (типичная кривая показана на рисунке) имеют после начального спада, соответствующего разряду  $R_m C_m$ -цепи (участок *A*), характерное плато (участок *B*), за которым следует относительно быстрый спад тока (участок *C*). Момент времени начала этого спада  $t_T$  (он показан на рисунке стрелкой) соответствует приходу переднего фронта пакета носителей заряда к противоположному электроду через исследуемую алмазную пленку толщиной  $d$ .

Дрейфовую подвижность носителей заряда  $\mu$  мы рассчитывали по формуле  $\mu = d/Ft_T$ , где  $F = U/d$  — напряженность электрического поля,  $U$  — приложенное напряжение. Определенные таким образом значения подвижности приведены в таблице вместе с величинами "равновесной" подвижности, рассчитанной из удельной проводимости  $\sigma$  легированных В пленок по формуле  $\mu = \sigma/pe$ . Здесь

$$p = \left[ (N_A N_V)^{1/2} / \sqrt{2} \right] \exp(-E_A/2kT)$$

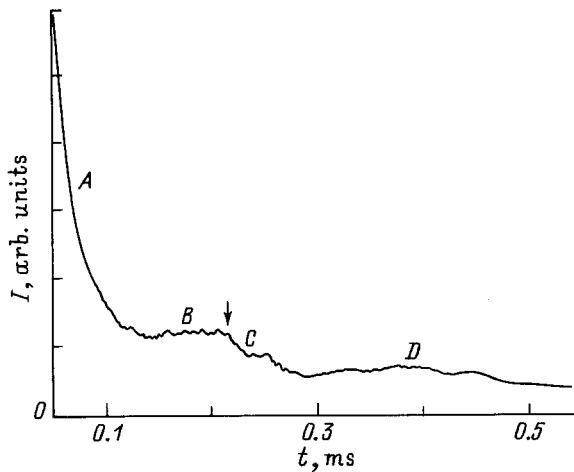
— концентрация основных носителей (дырок в легированном В алмазе, который является полупроводником

*p*-типа),  $N_A$  — концентрация акцепторов (точнее, концентрация нескомпенсированных акцепторов  $N_A - N_D$ ),  $N_V \cong 2 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> — плотность состояний в валентной зоне,  $E_A = 0.37$  эВ — энергия ионизации акцептора В. Значения  $\sigma$  и  $N_A$ , приведенные в таблице, взяты из работ [2,3]. В этих работах электрическое сопротивление пленок мы определяли, экстраполируя действительную составляющую импеданса электродов, представленного в комплексной плоскости, на бесконечную частоту, а концентрацию нескомпенсированных акцепторов — по наклону графиков Мотта–Шоттки, снятых на контакте алмаз–(раствор электролита).

При инжекции в алмазную пленку дырок форма кривой переходного тока, время пролета и вычисленная подвижность близки к рассмотренному выше случаю инжекции электронов. Зависимость неравновесной подвижности от электрического поля, если и существует реально, то она весьма слабая (в исследуемом нами интервале значений напряженности —  $10^3 \div 10^4$  В/см). Природа этой зависимости нами не исследовалась.

Кривая спада тока в пленке *a*-C:H после инжекции дырок качественно напоминает кривую, приведенную на рисунке. Однако значения неравновесной подвижности носителей тока в *a*-C:H на 4–5 порядков величины ниже, чем в поликристаллическом алмазе, как для дырок (см. таблицу), так и для электронов, что значительно ниже, чем получено в работе [8] для пленок, выращенных в плазме CH<sub>4</sub> + Ag. Как и в случае поликристаллического алмаза, в *a*-C:H подвижность электронов и дырок приблизительно одинаковы.

Благодаря фактически униполярному характеру наведенной проводимости в алмазе при данной постановке эксперимента инжектированные носители заряда не испытывают рекомбинации (хотя время жизни электронно-дырочных пар в алмазе весьма мало), так как в образце практически нет носителей другого знака. Но неравновесные носители могут захватываться ловушками. Если



Кривая переходного тока при инъекции дырок в поликристаллическом алмазе. Образец 475 (см. таблицу). Электрическое поле  $F = 1.9 \cdot 10^4$  В/см. Время пролета  $t_f$  показано стрелкой.

время освобождения из ловушек намного больше времени пролета основной массы инжектированных носителей  $t_f$ , то величина наблюдаемого сигнала тока уменьшается, но на измеряемой величине подвижности захват не должен сказываться. Незначительный остаточный ток на конечном, пологом участке кривой *D* (см. рисунок) обусловлен, вероятно, подходом к электроду-коллектору носителей, захваченных ловушками в объеме пленки, а затем освобожденных из них. Если же за время пролета носители заряда успевают захватываться ловушками и освобождаться из них, то это должно приводить к замедлению пролета пакета, т. е. к уменьшению эффективной подвижности.

Измеренные нами в поликристаллических алмазных пленках значения подвижностей (как равновесной, так и неравновесной) на несколько порядков величины ниже дрейфовой подвижности электронов и дырок в монокристаллах алмаза (соответственно 2500 и 2100 см<sup>2</sup>/В·см [9]). Это и не удивительно, если принять во внимание затруднения, создаваемые переносу свободных носителей межкристаллитными границами, а также другими дефектами кристаллической структуры поликристаллического алмаза. Подтверждением этому может служить измеренная нами очень низкая подвижность носителей заряда в *a*-C:H, который может приближенно служить моделью материала межкристаллитных границ в поликристаллическом алмазе.

Из сопоставления данных таблицы можно сделать вывод о том, что равновесная подвижность дырок в исследованных нами алмазных пленках на 3 порядка величины выше, чем неравновесная. Это различие можно объяснить тем, что равновесные дырки (в легированных В пленках) и неравновесные дырки и электроны, инжектированные в нелегированные ("диэлектрические") алмазные пленки, переносятся по двум различным механизмам.

К переносу носителей в относительно неупорядоченной среде, каковой является пленка поликристаллического алмаза, можно применить модель перескоков (прыжков) по центрам. При измерениях подвижности в неравновесных условиях, т. е. в диэлектрических образцах, инжектированные в образец носители попадают в расположенные глубже центры захвата (ловушки), которые до этого были не заполнены. Переходные токи определяются носителями заряда, испытавшими захват в ловушки и освобожденными из них. Вероятно, описанный выше механизм является преобладающим для неравновесных дырок и электронов в нелегированных алмазных пленках, и ему отвечают сравнительно низкие значения подвижности. При измерении же в "равновесном" режиме — на легированных образцах — ловушки заполнены, и проводимость пленки определяется свободными носителями заряда. Этот 2-й, параллельный, механизм проводимости, связанный с движением свободных дырок в зоне проводимости, становится заметным лишь при достаточно высокой равновесной концентрации дырок, которая обеспечивается введением в алмаз легирующей примеси В. При этом механизме проводимости подвижность выше.

Приносим глубокую благодарность В.И.Полякову и А.В.Ванникову за обсуждение полученных результатов.

Настоящее исследование в части, относящейся к поликристаллическому алмазу, выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-03-34133а).

## Список литературы

- [1] *Properties of Natural and Synthetic Diamond*, Ed. by J. Field, (London-N.Y., Academic Press, 1992).
- [2] А.Д. Модестов, Ю.В. Плесков, В.П. Варнин, И.Г. Теремецкая. *Электрохимия*, **33**, № 1 (1997).
- [3] Yu.V. Pleskov, V.Ya. Mishuk, M.A. Abatur, V.V. Elkin, M.D. Krotova, V.P. Varnin, I.G. Teremetskaya. *J. Electroanal. Chem.*, **396**, 227 (1995).
- [4] А.Я. Сахарова, Ю.В. Плесков, Ф. Ди Кварто, С. Пьяцца, К. Сунсери, И.Г. Теремецкая, В.П. Варнин. *Электрохимия*, **31**, 188 (1995).
- [5] V.V. Sleptsov, A.A. Kuzin, G.F. Ivanovsky, V.M. Elinson, S.S. Gerasimovich, A.M. Baranov, P.E. Kondrashov. *J. Non-Cryst. Sol.*, **136**, 53 (1991).
- [6] А.В. Ванников, В.К. Матвеев, В.П. Сичкар, А.П. Тютнев. *Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства* (М., Наука, 1982) гл. 1.
- [7] Ю.В. Плесков, А.Я. Сахарова, А.В. Чуриков, В.П. Варнин, И.Г. Теремецкая. *Электрохимия*, **32**, № 10 (1996).
- [8] О.И. Коньков, И.Н. Трапезникова, Е.И. Теруков. *ФТП*, **47**, 1406 (1994).
- [9] В.С. Вавилов, А.А. Гиппиус, Е.А. Конорова. *Электронные и оптические процессы в алмазе* (М., Наука, 1985).

Редактор Т.А.Полянская

## Comparison of the equilibrium and nonequilibrium charge carrier mobility in polycrystalline synthetic diamond and amorphous diamondlike carbon films

Yu.V. Pleskov, A.R. Tameev, V.P. Varnin\*,  
I.G. Teremetskaya\*, A.M. Baranov\*\*

A.N. Frumkin Institute of Electrochemistry,  
Russian Academy of Sciences,  
117071 Moscow, Russian

\* Institute of Physical Chemistry,  
Russian Academy of Sciences,  
117915 Moscow, Russia

\*\* S.A. Vekshinsky Research Institute  
of Vacuum Techniques,  
113105 Moscow, Russia

**Abstract** Mobility of nonequilibrium charge carriers in polycrystalline diamond and *a*-C:H films was determined, by measurements of the injected carriers transit time across the film, as  $10^{-3}$  and  $3 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/V·s respectively. In polycrystalline diamond films the nonequilibrium hole mobility is three orders of magnitude lower than the equilibrium mobility (0.1–1 cm<sup>2</sup>/V·s) determined from the films' dc-conductivity. This can be explained by the effects of trapping of the nonequilibrium charge carriers on their transport in polycrystalline diamond.

Fax: (095)9520846 (Pleskov)

E-mail: chrush@elchem.rc.ac.ru (Pleskov)