

03,13

## Влияние толщины на удельное электросопротивление тонких покрытий из алмазоподобного углерода на кремнии

© И.А. Зур<sup>1,2</sup>, Е.Е. Шманай<sup>1,3</sup>, Ю.А. Федотова<sup>1</sup>, А.А. Харченко<sup>1</sup>, С.А. Мовчан<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

<sup>2</sup> Кафедра энергофизики Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

<sup>3</sup> Кафедра микро- и нанoeлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь

<sup>4</sup> Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

E-mail: zur.ilya01@gmail.com

Поступила в Редакцию 26 августа 2022 г.

В окончательной редакции 26 августа 2022 г.

Принята к публикации 3 сентября 2022 г.

Установлена взаимосвязь между соотношением  $sp^2/sp^3$ -гибридизаций связей атомов в алмазоподобном углероде (*DLC* — Diamond-Like Carbon) и его удельным электросопротивлением для покрытий толщиной в диапазоне от 22 до 70 nm, полученных вакуумно-дуговым методом, на подложках кремния марки КДБ-8.

Определено, что увеличение толщины покрытия от 22 до 70 nm сопровождается уменьшением удельного поперечного электросопротивления образцов от 17 до  $2 \text{ G}\Omega \cdot \text{m}$ . Этот эффект объясняется увеличением доли атомов углерода с  $sp^2$ -гибридизацией электронных орбиталей от 86 до 91%, что приводит к появлению дополнительного количества  $\pi$ -связей.

Методом конечных элементов получено распределение потенциала и плотности тока в образце при измерении поперечных ВАХ. Полученные результаты будут полезны при создании резистивных слоев на электродах газоразрядных детекторов заряженных частиц для ограничения величины тока в случае возникновения редких искровых разрядов в них, вызванных регистрацией случайных сильноионизирующих частиц.

**Ключевые слова:** алмазоподобные покрытия (*DLC*), электрические свойства тонких пленок, гибридизация электронных орбиталей, комбинационное рассеяние света, вольт-амперные характеристики (ВАХ).

DOI: 10.21883/FTT.2023.01.53922.457

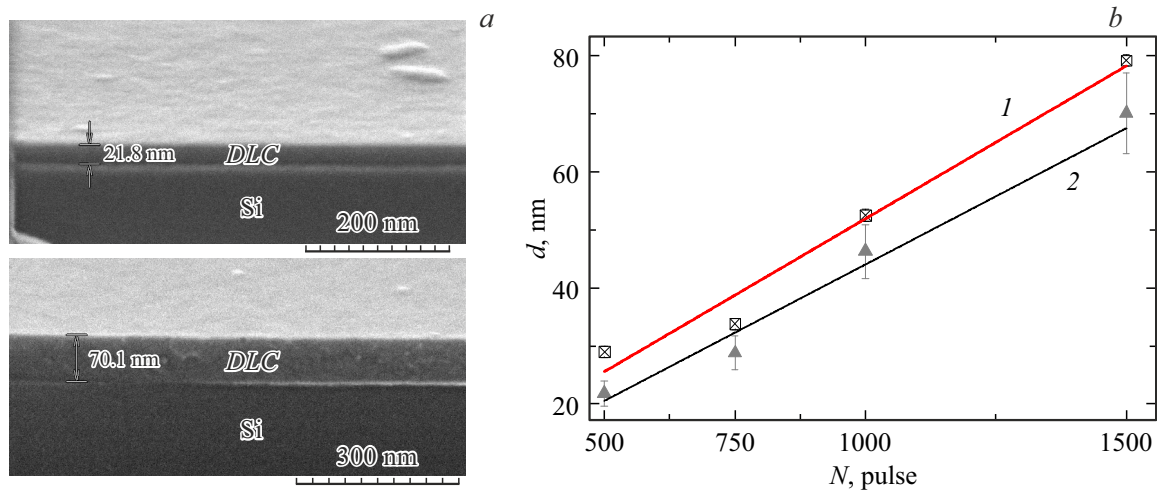
### 1. Введение

Совершенствование функциональных характеристик газоразрядных детекторов является важной задачей для различных областей науки и техники, в том числе в современной экспериментальной физике элементарных частиц, возрастание роли которой неразрывно связано с прогрессом в области детекторных технологий [1–2]. В связи с этим представляется актуальной задача повышения устойчивости газовых электронных умножителей к пробоям [3], возникающим при регистрации сильно ионизирующих частиц из-за превышения предела Рете-ра ( $10^7$ ) [4].

Одним из методов повышения устойчивости газоразрядных детекторов к пробоям является нанесение на электроды резистивных покрытий [5–11], которые препятствуют развитию дуговой стадии пробоя путем локального снижения напряжения в области газового усиления. В качестве таких покрытий различными научными группами исследованы углеродные резистивные пленки [5,7,10], *DLC*-покрытия [6–9,11], покрытия CuO и CrO [12].

Согласно результатам исследований в работах [6,12],  $\mu$ -WELL детекторы с резистивным *DLC*-покрытием анодного электрода с поверхностным сопротивлением в диапазоне от 10 до  $100 \text{ M}\Omega/\text{sq}$  продемонстрировали увеличение коэффициента усиления в стабильном режиме относительно детекторов без соответствующего покрытия.

В газоразрядных детекторах *DLC*-покрытия осаждают на полимерные подложки (лавсан, каптон), что делает невозможным применение спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) для изучения химических связей атомов в покрытиях (содержания атомов углерода с  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизацией  $\sigma$ -связей). Оптимальными для исследования структуры *DLC* являются покрытия, нанесенные на подложку кремния (Si), однако для подобных образцов, вследствие значительно большей электропроводности подложки, корректным будет только измерение поперечного электросопротивления *DLC*-покрытия, которое определяет важнейший параметр резистивных покрытий для детекторов — поверхностное электросопротивление.



**Рис. 1.** СЭМ-изображения поперечных сечений для образцов  $DLC/Si$ , полученных с использованием  $N = 500$  и  $N = 1500$  pulse (a); зависимости толщин  $d$  от количества импульсов  $N$ , измеренных на  $DLC$ -покрытиях методом (1) эллипсометрии и (2) СЭМ на поперечных сечениях (b).

Целью работы является определение удельного поперечного электросопротивления и установление влияния на него отношения долей атомов, находящихся в  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизованном состоянии в  $DLC$ -покрытиях.

## 2. Методика синтеза и исследований образцов

Образцы  $DLC$ -покрытий осаждались на подложки кремния марки КДБ-8 (далее  $DLC/Si$ ) на установке  $PVM-D$  вакуумно-дуговым методом [14] с импульсным электродуговым испарителем при частоте следования импульсов 3 Hz, рабочем давлении в камере  $\sim 10^{-3}$  Pa и температуре подложки около  $350 \pm 17$  K. Для улучшения адгезионной способности покрытия производилась очистка поверхности подложек ионами аргона со средней энергией 75 eV от нежелательных органических соединений длительностью 5 min. Для повышения однородности  $DLC$ -покрытия по толщине в процессе осаждения применялось вращение образцов относительно испарителя. Толщина образцов  $d$  контролировалась путем счета количества импульсов напряжения  $N$  на катодно-дуговом испарителе; для полученной серии образцов  $N$  составляло 500, 750, 1000 и 1500.

Для идентификации вида химических связей атомов углерода в образцах анализировались спектры КРС, полученные с помощью конфокального рамановского микроскопа HORIBA XploRA PLUS с длиной волны возбуждающего лазера 532 nm.

Свойства электропроводности  $DLC$ -покрытий характеризовались дифференциальным электрическим сопротивлением  $R = dE/dj$ , которое определялось из поперечных вольт-амперных характеристик (ВАХ), где  $j$  — плотность поперечного тока,  $E = U/d$  — напряженность поперечного поля смещения без учета изгиба зон на гра-

нице  $DLC$ -кремний. ВАХ записывались с применением анализатора параметров полупроводниковых приборов Agilent 4156 двухзондовым методом на постоянном токе. В качестве прижимных контактов использовались вольфрамовые иглы.

Для получения зависимости  $d(N)$  толщины  $DLC$ -покрытия от количества импульсов тока  $N$  в электродуговом испарителе анализировались изображения поперечных сечений образцов  $DLC/Si$ , полученные на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) HITACHI S-4800. Дополнительно, с целью верификации данных СЭМ, на установке ЛЭФ-3М-1 производилась оценка толщины покрытий методом эллипсометрии.

Система уравнений для математической модели, описывающей распределение плотности тока  $j$  по поперечному сечению образца при измерении ВАХ, решалась методом конечных элементов с использованием модуля AC/DC программного обеспечения COMSOL 5.6.

## 3. Экспериментальная часть

### 3.1. Определение толщины покрытия $DLC$

На рис. 1, a, представлены примеры типичных СЭМ-изображений поперечных сечений у самого тонкого (полученного при  $N = 500$ ) и наиболее толстого ( $N = 1500$ ) образцов. Распределение контраста на СЭМ-изображениях указывает на увеличение толщины  $DLC$ -покрытия с ростом числа импульсов  $N$  в интервале от  $\sim 22$  nm до  $\sim 70$  nm (кривая на рис. 1, b). Данные эллипсометрии подтвердили характер изменения зависимости  $d(N)$ , показав рост толщин от 29 до 79 nm. Таким образом, независимые методы анализа толщин дали близкие значения  $d(N)$ , что свидетельствует о корректности их оценки. На рис. 1, b, представлены зависимости толщины  $DLC$ -покрытия, определенной из

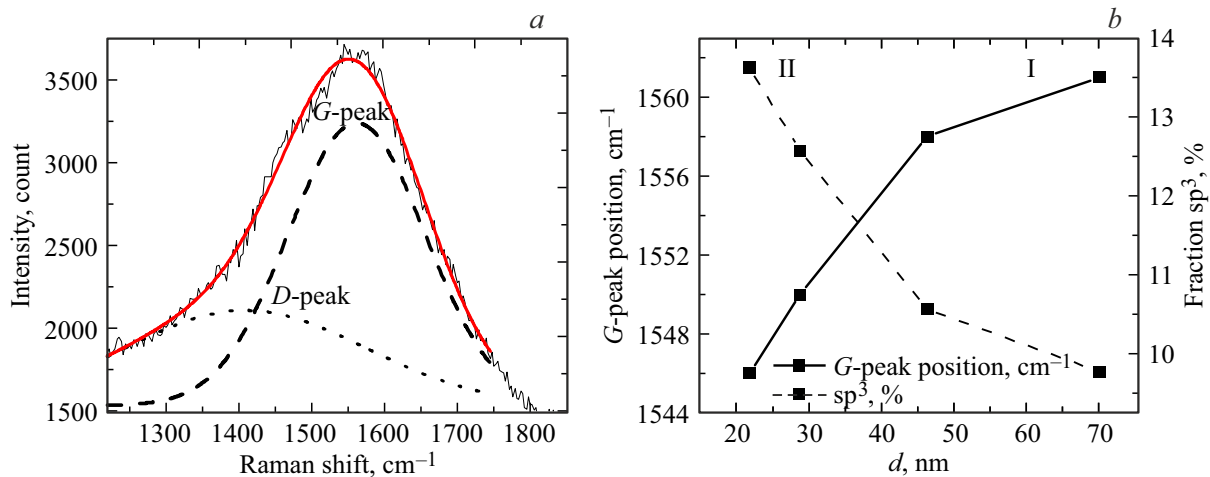


Рис. 2. *a* — спектр КРС и Фурье-подспектры для образца *DLC*//*Si* толщиной  $d = 70$  nm; *b* — зависимости положения *G* пика (I) и процентного содержания атомов углерода в  $sp^3$ -гибридизированном состоянии (II) от толщины пленки.

данных эллипсомерии (1) и СЭМ (2), от количества импульсов  $N$ , которая может быть с хорошей степенью точности аппроксимирована линейной функцией.

### 3.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света

При анализе доли  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизованных связей между атомами углерода в образцах *DLC*//*Si*, в соответствии с методом, изложенным в работе [15], исследовалось положение и отношение интенсивностей *G* (*Graphite-like*) и *D* (*Disordered*) пиков, которые обусловлены наличием в углеродном кольце растягивающих колебаний с  $E_{2g}$ -симметрией и „дыхательных“ колебаний с  $A_{1g}$ -симметрией соответственно. Характерный вид спектра КРС для образца с  $N = 1500$  pulse представлен на рисунке 2, *a*. Для определения позиций *G* и *D* пиков производилась деконволюция исходных спектров функцией Гаусса:

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} \exp\left[-2\frac{(x-x_c)^2}{w^2}\right], \quad (1)$$

где  $x_c$  и  $w$  — центроид и полная ширина пика на полувысоте,  $y_0$  и  $A$  — параметры распределения.

Установлено, что при увеличении толщины пленки от 22 до 70 nm положение *G*-пика монотонно смещается от 1546 до 1562  $\text{cm}^{-1}$ , что показано на рис. 2, *b*, кривая I. На рис. 2, *b*, кривая II, представлена оценка процентного содержания атомов углерода в  $sp^3$ -гибридизированном состоянии, сделанная на основе результатов работы [16]. Из кривой II видно, что увеличение толщины пленки  $d$  сопровождается уменьшением доли атомов углерода, находящихся в  $sp^3$ -гибридизированном состоянии, что, соответственно, приводит к увеличению количества  $\pi$ -связей, которые могут увеличивать удельную электрическую проводимость покрытий.

### 3.3. Вольт-амперные характеристики структуры *W*//*DLC*//*Si*//*W* при комнатной температуре

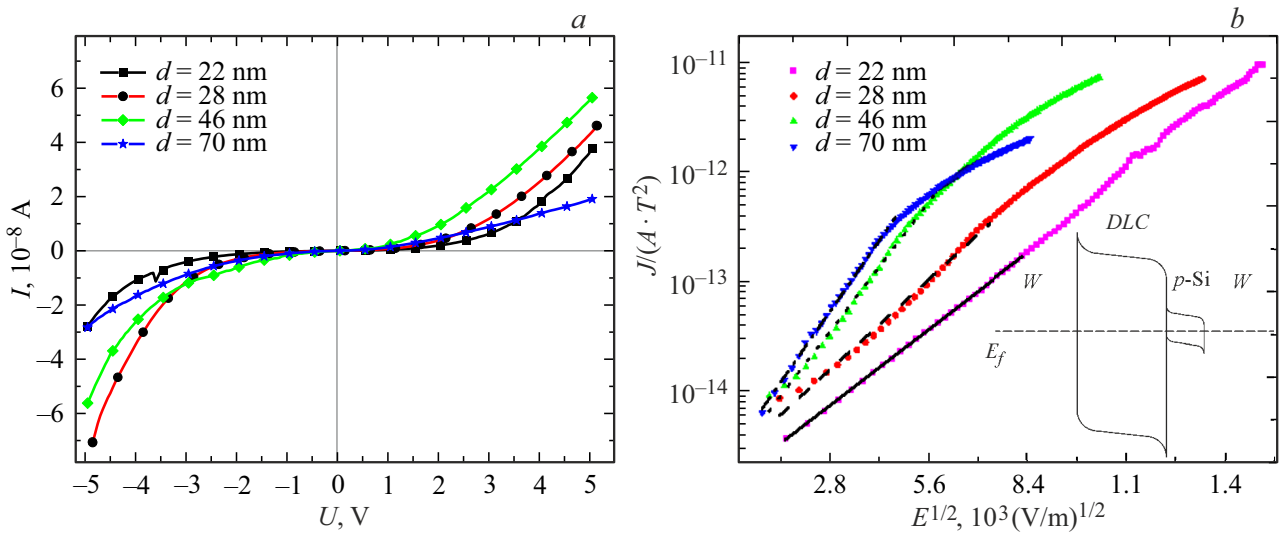
Вольт-амперные характеристики позволяют исследовать особенности транспорта носителей заряда в материалах. Как видно из рис. 3, *a*, поперечные ВАХ структуры *W*//*DLC*//*Si*//*W*, состоящей из образцов и вольфрамовых контактов (*W*), измеренные при напряжениях смещения в диапазоне от  $-5$  до  $5$  V, являются нелинейными и асимметричными. Кроме того, в ходе измерений наблюдалось некоторое смещение относительно нуля по шкале напряжений, не превышавшее 0.1 V, которое для корректности анализа было отцентрировано. Нелинейность и асимметричность ВАХ могут быть обусловлены формированием барьеров Шоттки на границах игла-кремний и игла-*DLC*: работа выхода электронов для вольфрама составляет 4.5 eV [17], для кремния, легированного бором  $\approx 4.3$  eV [17], для *DLC* работа выхода значительно меньше и имеет порядок величины 1 eV [18].

Высота потенциального барьера  $\phi_b$  определяет плотность носителей заряда, инжектируемых из металла в диэлектрик. Полевая зависимость плотности тока  $j$  прямой ветви ВАХ описывается моделью Ричардсона–Шоттки (2) и линейаризуется до значений корня квадратного из электрической напряженности  $E^{1/2} = 5 \cdot 10^3$  (V/m) $^{1/2}$  для самого тонкого образца  $d = 22$  nm и до  $11 \cdot 10^3$  (V/m) $^{1/2}$  для образца толщиной 70 nm, рис. 3, *b*.

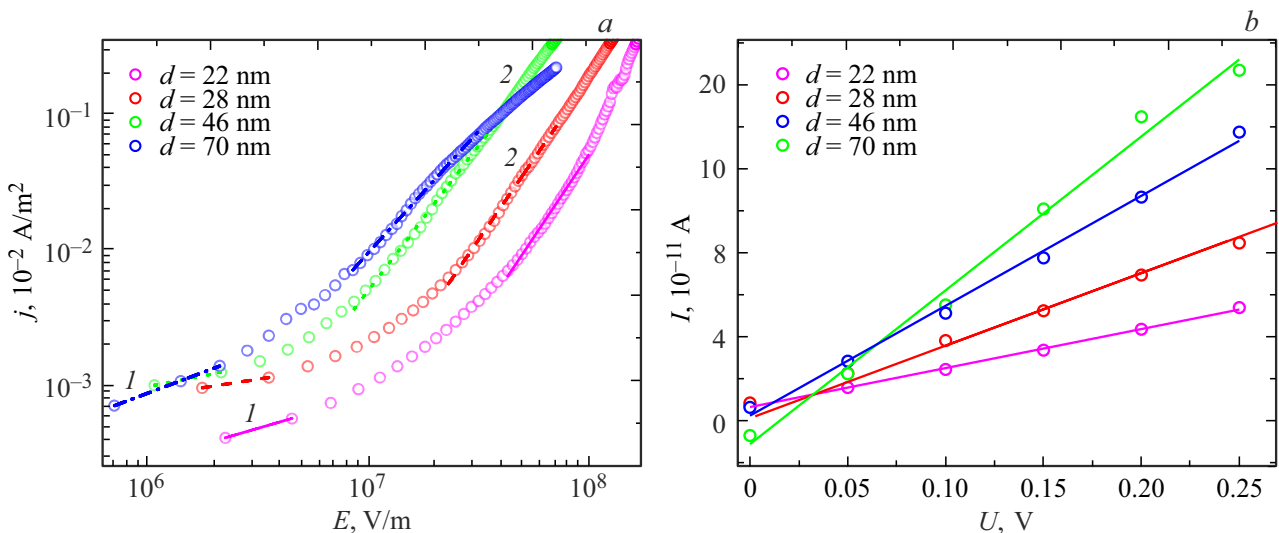
$$j = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_b - \beta E^{1/2}}{kT}\right) \quad (2)$$

$$\beta = (e^3/q\pi\epsilon\epsilon_0d)^{1/2}, \quad (3)$$

где  $A$  — константа Ричардсона–Дешмана,  $T$  — температура образца при измерении,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость, равная для *DLC* 2,2,  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума,  $k$  — постоянная Больц-



**Рис. 3.** Поперечные ВАХ структуры W//DLC//Si//W для образцов DLC толщиной  $d$  в диапазоне от 22 до 70 нм при температуре  $T = 300$  К:  $a$  — для прямой и обратной ветви;  $b$  — для прямой ветви в координатах  $\ln(j/A \cdot T^2) - E^{1/2}$ . На вставке — схематическое изображение зонной диаграммы структуры W//DLC//Si//W не в масштабе.



**Рис. 4.** Поперечные ВАХ структуры W//DLC//Si//W для образцов DLC толщиной  $d$  в диапазоне от 22 до 70 нм при температуре  $T = 300$  К:  $a$  — обратная ветвь ВАХ в двойном логарифмическом масштабе;  $b$  — линейризация прямых ветвей ВАХ для диапазона напряжений от 0 до 0.25 В.

Величина барьера  $\phi_b$  образцов DLC//Si для количества импульсов  $N$ , равного 500, 750, 1000 и 1500

| Образец                   | 22 nm    | 28 nm    | 46 nm    | 70 nm    |
|---------------------------|----------|----------|----------|----------|
| Величина барьера $\phi_b$ | 34.07 кТ | 33.61 кТ | 33.62 кТ | 33.46 кТ |

мана,  $e$  — заряд электрона,  $d$  — толщина DLC,  $a$  — коэффициент, равный 4 для модели Ричардсона–Шоттки.

Величина потенциального барьера  $\phi_b$  для изученных образцов, оцененная по модели Ричардсона–Шоттки,

имеет значения порядка  $33 \text{ кТ} \sim 0.8 \text{ eV}$  (таблица). Такие значения  $\phi_b$  близки к барьеру Шоттки для контактов W/Si [19].

Перестроение обратной ветви ВАХ в координатах  $\ln(j/AT^2) - E^{1/2}$  не приводит к их линейризации в области полей  $E < 1.1 \cdot 10^4 \text{ (V/m)}^{1/2}$ . Однако перестроение  $j(E)$  в двойных логарифмических координатах, рис. 4,  $a$ , приводит к двум линейным участкам с разными наклонами (1 при низких  $E$  и 2 при более высоких  $E$ ). Последнее указывает на возможность описания обратной ВАХ моделью тока, ограниченного объемным зарядом (идеальная модель Мотта–Гурни) [20].

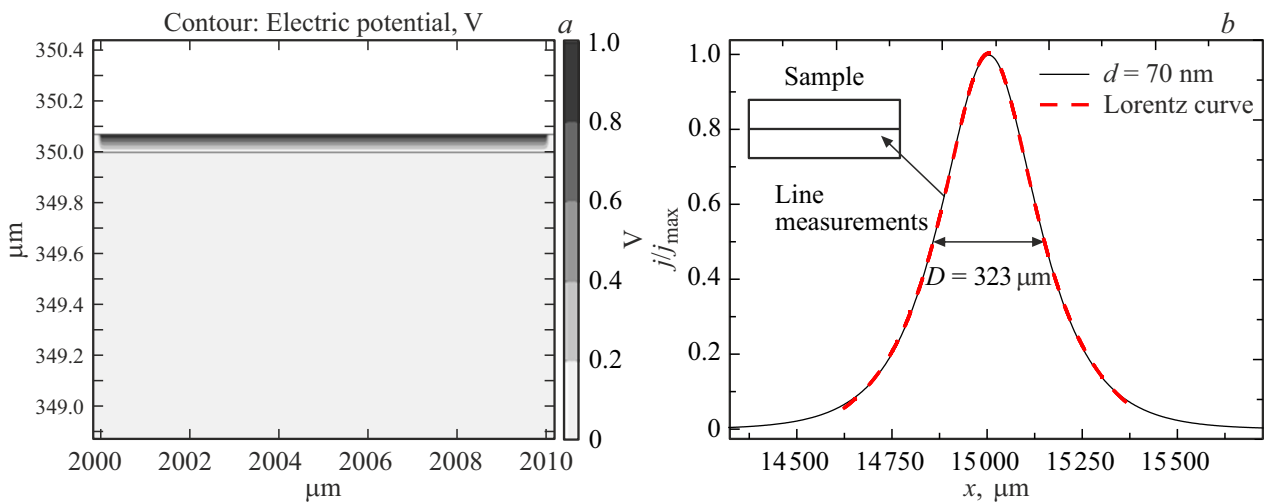


Рис. 5. Результаты численного эксперимента для единичной разности потенциалов для образца *DLC*//*Si*: *a* — распределение потенциала в образце; *b* — нормированный на максимум профиль плотности тока в срединном сечении образца.

#### 4. Численное определение сечения токового канала и зависимости удельного электросопротивления от толщины *DLC*-покрытий

Удельное электросопротивление *DLC*-покрытий оценивалось из формулы сопротивления цилиндрического образца

$$\rho = \frac{RS}{d}, \quad (4)$$

где *R* и *d* — абсолютное сопротивление и толщина *DLC*-покрытия, *S* — площадь сечения токового канала.

Прижимные контакты, которые используются при записи ВАХ, имеют номинальный линейный размер порядка 10 μm, что позволяет рассматривать контакты как точечные источники электрического потенциала, тогда для оценки площади токового канала *S* достаточно знать распределение токов в образце.

Математическая модель (5), описывающая распределение плотности тока *j* в образце, состоит из дифференциального закона Ома и уравнения неразрывности для плотности электрического заряда *q*, с граничными условиями Дирихле для единичного и нулевого потенциала для первого и второго контактов соответственно.

$$\begin{cases} j = \sigma E \\ E = -\nabla\phi \\ \nabla \cdot j = -\frac{\partial q}{\partial t} \end{cases}, \quad (5)$$

где  $\sigma$  — удельная электропроводность ( $\rho^{-1}$ ) *DLC*-покрытия,  $\phi$  и *E* — электростатический потенциал и напряженность электрического поля смещения.

Расчетная область состоит из подложки толщиной 350 μm и покрытия *DLC* с толщинами *d* от 22 до 70 nm. Область контакта измерительной иглы и образца имеет

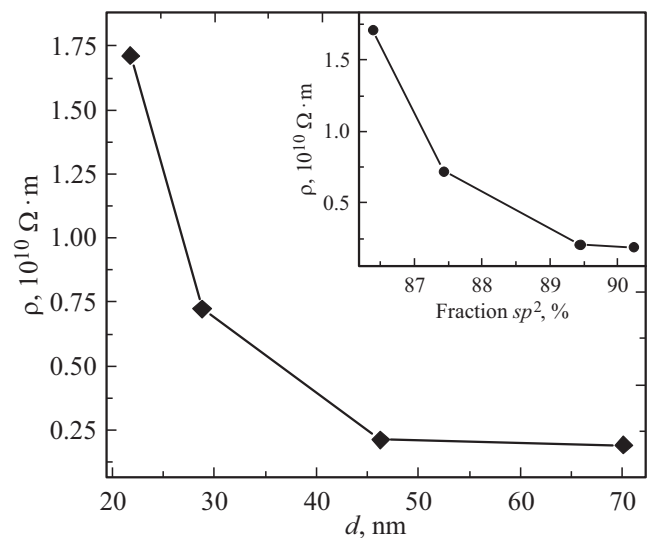


Рис. 6. Зависимость удельного поперечного электросопротивления  $\rho$  от толщины *d* *DLC*-покрытия. На вставке — зависимость удельного электросопротивления  $\rho$  *DLC*-покрытия от доли  $sp^2$ -гибридизированных связей.

линейный размер 10 μm. На рис. 5, *a*, представлена карта распределения потенциала в образце при единичной межэлектродной разности потенциалов. Диаметр токового канала *D* оценивался как ширина на полувысоте лоренцевского контура, которым аппроксимировались исходные значения плотности тока в срединном сечении образца, рис. 5, *b*.

Зная диаметр канала *D* с соответствующей ему площадью *S* и поперечное дифференциальное электросопротивление *R*, можно построить зависимость удельного электросопротивления *DLC*-покрытия  $\rho$  от толщины *d*, которая представлена на рис. 6.

Как видно, полученные экспериментальные значения удельного электросопротивления  $DLC$  находятся в диапазоне от 2 до  $17 \text{ G}\Omega \cdot \text{m}$ . Согласно литературным данным [21] диапазон значений удельного электросопротивления  $DLC$ -покрытий составляет  $1 \cdot 10^3 \dots 10^{14} \Omega \cdot \text{m}$  для различных условий осаждения, которые влияют на соотношение  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизованных  $\sigma$ -связей. Тенденция уменьшения удельного электросопротивления  $DLC$  с увеличением толщины коррелирует с его зависимостью от доли  $sp^2$ -гибридизованных связей между атомами углерода.

## 5. Заключение

Подтверждена взаимосвязь доли  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизованных связей между атомами углерода и величиной удельного электросопротивления  $DLC$ -покрытий, полученных вакуумно-дуговым методом на подложках кремния марки КДБ-8.

По данным эллипсометрии и изображений СЭМ поперечных сечений образцов  $DLC/Si$  доказано увеличение толщины пленки  $DLC$  от 22 до 70 nm с ростом числа импульсов тока  $N$  от 500 до 1500 в электродуговом испарителе при осаждении.

Анализ спектров комбинационного рассеяния света выявил, что содержание химических связей между атомами углерода в  $sp^3$ -гибридизованном состоянии уменьшается от 14 до 9% при увеличении толщины покрытия от 22 до 70 nm, что приводит к увеличению количества  $\pi$ -связей и, как следствие, уменьшению удельного электрического сопротивления от 17 до  $2 \text{ G}\Omega \cdot \text{m}$ .

Методом конечных элементов получено распределение потенциала и плотности тока в образце при измерении поперечных ВАХ. Полученные результаты показывают, что посредством контроля толщины покрытия  $DLC$ , определяющей долю атомов углерода в  $sp^3$ -гибридизованном состоянии, можно эффективно подстраивать величину электросопротивления покрытия для гашения пробоев в газоразрядных детекторах заряженных частиц.

## Благодарности

Авторы выражают благодарность проф. А.К. Федотову, канд. физ.-мат. наук А.С. Федотову и научному сотруднику НИЛ энергоэффективных материалов и технологи БГУ А.В. Баглову за плодотворные научные дискуссии и помощь в проведении экспериментов.

## Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках контракта „Отработка технологии контролируемого нанесения  $DLC$  на диэлектрические подложки для  $GEM$ -детекторов“ № 08626319/211293539-74 с ОИЯИ (Дубна, Россия).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] D. Pierroutsakou. EPJ Web Conf. **184**, 1015 (2018).
- [2] M. Musacci, G. Bigongiari, P. Brogi, C. Checchia, G. Collazuol, G.F. Dalla Betta, A. Ficorella, P.S. Marrocchesi, S. Mattiazzo, F. Morsani, S. Noli, L. Pancheri, L. Ratti, A. Savoy Navarro, L. Silvestrin, F. Stolzi, J. Suh, A. Sulaj, C. Vacchi, M. Zarghami. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Sect. Accel. Spectromet. Detect. Assoc. Equip. **936**, 695 (2019).
- [3] A. Breskin D, Mormann, A. Lyashenko, R. Chechik, F.D. Amaro, J.M. Maia J.F.C.A. Veloso, J.M.F. dos Santos. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Sect. Accel. Spectromet. Detect. Assoc. Equip. **553**, 46 (2005).
- [4] H. Raether. Electron avalanches and breakdown in gases. Butterworths, Washington (1964).
- [5] T. Alexopoulos, J. Burnens, R. de Oliveira, G. Glonti, O. Pizzirusso, V. Polychronakos, G. Sekhniadze, G. Tsipolitis, J. Wotschack. Nucl Instrum. Meth. A **640**, 110 (2011).
- [6] J. Manjarres, T. Alexopoulos, D. Attie, M. Boyer, J. Derre, G. Fanourakis, E. Ferrer-Ribas, J. Galan, E. Gazis, T. Geralis, A. Giganon, I. Giomataris, S. Herlant, F. Jeanneau, Ph. Schune, M. Titova, G. Tsipolitis. J. Instrum. **7**, 12071 (2012).
- [7] G. Bencivenn, R. de Oliveira, G. Felici, M. Gatta, M. Giovannetti, G. Morello, A. Ochi, M. Poli Lenera, E. Tskhadadze. J. Instrum. **14**, 5014 (2019).
- [8] A. Kashchuk, V. Akulich, K. Afanaciev, V. Bayev, A. Churakov, N. Kravchuk, N. Kuchinskiy, O. Levitskaya, A.V. Solin, A.A. Solin, S. Movchan, V. Tchekhovski. J. Instrum. **15**, 9, 9041 (2020).
- [9] M. Iodic, M. Alviggi, M.T. Camerlingo, V. Canale, M. Della Pietra, C. DiDonato, P. Iengo, F. Petrucci, G. Sekhniadze. J. Phys. Conf. Ser. **1498**, 1, 12028 (2020).
- [10] V. Peskov, P. Fonte, P. Martinengo, E. Nappi, R. Oliveira, F. Pietropaolo, P. Picchi. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Sect. Accel. Spectromet. Detect. Assoc. Equip. **661**, 153 (2012).
- [11] V.G. Bayev, K.G. Afanaciev, S.A. Movchan, A. Gongadze, V.V. Akulich, A.O. Kolesnikov, N. Koviagina, L. Gongadze, R. Sotenskii, I. Minashvili. Nucl. Instrum. Meth. A **1031**, 166528 (2022).
- [12] V. Peskov, B. Baibussinov, S. Centro, A. DiMauro, B. Lund-Jensen, P. Martinengo, E. Nappi, R. Oliveira, F. Pietropaolo, P. Picchi, L. Periale, I. Rodionov, S. Ventura. IEEE Trans. Nucl. Sci. **54**, 5, 1784 (2007).
- [13] И. Ванков. Письма в ЭЧАЯ **10**, 7, 1274 (2013).
- [14] Н.Н. Коваль, О.В. Крысина, В.В. Шугуров. Минск **25**, 1, 403 (2015).
- [15] С.В. Михайлова. Структура и электронные свойства пленок аморфного алмазоподобного углерода (a-C:H), модифицированного нанокристаллами металлов. Казахский нац. ун-т им. аль-Фараби, Алматы (2017).
- [16] A. Ferrari, J. Robertson. Phil. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Eng. Sci. **362**, 2477 (2004).
- [17] W.M. Haynes. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 97th ed. CRC Press, (2016).

- [18] A. Evtukh, V.G. Litovchenko, M. Strikha, A. Kurchak, O. Yilmazoglu, H. Hartnagel. Ukr. J. Phys., **62**, 526 (2017).
- [19] M.O. Aboelfotoh. Solid State Electron. **34**, 1, 51 (1991).
- [20] S. Pal, R. Kumar Tiwari, D. Chandra Gupta, A. Singh Verma. J. Mater. Phys. Chem. **2**, 2, 20 (2014).
- [21] S. Miyagawa, S. Nakao, J. Choi, M. Ikeyama, Y. Miyagawa. New Diam. Front. Carbon Technol. **16**, 1, 6 (2006).

*Редактор Ю.Э. Китаев*