

06.1

## Электрофизические свойства многослойных пленок алмазоподобного углерода с различным содержанием $sp^3$ -фазы

© А.И. Охалкин, С.А. Королев, С.А. Краев, П.А. Юнин, Е.А. Архипова

Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия  
E-mail: roa89@ipmras.ru

Поступило в Редакцию 9 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 14 мая 2024 г.

Принято к публикации 14 мая 2024 г.

Исследованы удельное сопротивление, диэлектрическая проницаемость и поле пробоя многослойных пленок алмазоподобного углерода с различным содержанием  $sp^3$ -фазы, полученных в индуктивно связанной плазме метана. Оказалось, что удельное сопротивление пленок сильно зависит от ростовых параметров, в то время как диэлектрическая проницаемость для всех образцов практически не меняется. В результате измерения зависимостей тока от напряжения и температуры установлен прыжковый тип проводимости, определены средняя длина и энергия активации прыжка. При напряжении выше 1 В происходит непрерывное увеличение тока вплоть до пробоя за счет модификации внутренней структуры пленок.

**Ключевые слова:** алмазоподобный углерод, многослойные пленки, электрофизические свойства, прыжковый механизм проводимости.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.17.58578.19948

В последнее время в связи с развитием алмазной микроэлектроники значительно усилился интерес к исследованию пленок на основе алмазоподобного углерода (diamond-like carbon, DLC). DLC обладает схожим с алмазом химическим составом и свойствами, при этом он значительно дешевле в изготовлении, а круг его возможных приложений достаточно широк: от защитных покрытий датчиков [1] до элементов мемристивной памяти [2] и изолирующих слоев [3]. Особый интерес представляют мультисистемы, состоящие из нескольких слоев DLC разного состава. Такие композиты в первую очередь применяются в качестве трибологических, износостойких и механически прочных покрытий [4–6], по многим параметрам превосходящих однослойные пленки DLC. В частности, в работе [4] показано, что четырехслойные и восьмислойные системы N-DLC/DLC обладают более высокой стойкостью к полировке, чем составляющие их монослои, а удельное сопротивление этих мультиструктур в 2–2.5 раза меньше, чем у нелегированной пленки DLC.

Известно, что свойства алмазоподобного углерода (в том числе диэлектрические характеристики) зависят от состава: содержания водорода [7,8] и  $sp^3$ -гибридизованного углерода [8,9]. Увеличение концентрации водорода приводит к росту удельного сопротивления пленок ( $\rho$ ), поскольку увеличивается ширина запрещенной зоны. К такому же эффекту приводит и повышение доли тетраэдрического углерода. В связи с этим возникла идея изготовления на основе многослойных пленок DLC мемристоров с повышенным быстродействием за счет создания между слоями градиента концентрации Н и  $sp^3$ -С по примеру оксидов переходных металлов [10,11]. Однако для этого на начальном этапе необходимо в целом исследовать электрофизические

свойства многослойных пленок с различным содержанием  $sp^3$ -фазы углерода и установить механизм проводимости в них. Этому и посвящена настоящая работа.

Использовалось оборудование ЦКП ИФМ РАН „Физика и технология микро- и наноструктур“. Пленки DLC были получены методом плазмохимического осаждения на кремнии в реакторе индуктивно связанной плазмы (частота генератора 13.56 МГц) установки Oxford Plasmalab 80. Химическим источником плазмы служил газообразный метан, подаваемый в камеру через газораспределительное кольцо. Предварительно подложки кремния  $p$ -типа марки КДБ (0.001–0.005  $\Omega$ ) отмывали от слоя оксида в плавиковой кислоте. Осажденные образцы представляли собой многослойные периодические структуры, состоящие из чередующихся слоев  $A$  и  $B$  (табл. 1) с различным содержанием  $sp^3$ -углерода и числом периодов, равным пяти. Условия осаждения отдельных слоев описаны в работе [12]. Их толщины ( $l_A$  и  $l_B$ ), как и общую толщину пленок ( $d$ ), определяли на дифрактометре Bruker D8 Discover методом малоугловой рентгеновской рефлектометрии (МУРР).

Для изучения электрофизических свойств многослойных пленок DLC с помощью фотолитографии (установка экспонирования SUSS MJB4) и электронно-лучевого напыления (установка Amod 206) на поверхности образцов были сформированы металлические контакты из алюминия. Омический контакт к проводящей подложке был выполнен путем вжигания индия. Проведены измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) DLC с использованием параметрического анализатора Keithley 4200A-SCS и вольт-фарадных характеристик (ВФХ) с использованием прецизионного LCR-измерителя Agilent E4980A. На основе ВФХ в рамках модели плоского конденсатора определяли диэлектрическую проницаемость

**Таблица 1.** Ростовые параметры многослойных пленок DLC

| Образец | Номер слоя A [12] | Номер слоя B [12] | $t_A$ , s | $t_B$ , s | $d$ , nm ( $\pm 0.5$ ) | $l_A$ , nm ( $\pm 0.5$ ) | $l_B$ , nm ( $\pm 0.5$ ) |
|---------|-------------------|-------------------|-----------|-----------|------------------------|--------------------------|--------------------------|
| DLC-1   | 6                 | 2                 | 50        | 120       | 100                    | 8                        | 12                       |
| DLC-2   | 3                 | 2                 | 120       | 120       | 95                     | 8                        | 11                       |
| DLC-3   | Эталон            | 2                 | 90        | 120       | 90                     | 6                        | 12                       |

Примечание.  $t_A$  и  $t_B$  — времена осаждения слоев A и B соответственно. Концентрация водорода в пленках  $30 \pm 10\%$  [12].

**Таблица 2.** Электрофизические характеристики многослойных пленок DLC

| Образец | $\rho$ , $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ ( $\pm 1\%$ ) |               | $E_{br}$ , $10^6 \text{ V/cm}$ ( $\pm 5\%$ ) | $\epsilon$ ( $\pm 5\%$ ) | $l$ , nm ( $\pm 20\%$ ) | $E_a$ , meV ( $\pm 2\%$ ) |
|---------|---|---------------|--|--------------------------|-------------------------|---------------------------|
|         | До нагрева  | После нагрева |  |                          |                         |                           |
| DLC-1   | 0.161   | 0.217         | 3.6  | 4.3                      | 12.6                    | 508                       |
| DLC-2   | 2.51  | 6.04          | 4.0  | 4.1                      | 15.5                    | 553                       |
| DLC-3   | 0.00869   | 0.00861       | 3.0  | 4.5                      | 11.8                    | 433                       |

( $\epsilon$ ) по формуле

$$C = \epsilon_0 \epsilon S / d, \quad (1)$$

где  $C$  — емкость,  $d$  — толщина пленки,  $S$  — площадь контакта,  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная. Полученные значения диэлектрической проницаемости являются средними величинами, описывающими слоистую структуру как единое целое.

На основе кривых ВАХ на линейном участке вблизи нулевого напряжения ( $V$ ) рассчитывали удельное контактное сопротивление пленок ( $\rho_{cont}$ ). Измерения проводились для контактов разного диаметра (от 50 до  $500 \mu\text{m}$ ). На завершающем этапе измерялось напряжение пробоя ( $U_{br}$ ). Данные занесены в табл. 2. В ней приведены значения удельного сопротивления и поля пробоя ( $E_{br}$ ), являющиеся производными величинами от  $\rho_{cont}$  и  $U_{br}$ , нормированными на толщину пленки.

Оказалось, что выращенные покрытия обладают близкими значениями диэлектрической проницаемости. Это объясняется схожим химическим составом пленок. В то же время удельное сопротивление образцов различается существенно. Наибольшее удельное сопротивление имел образец DLC-2, полностью выращенный в индуктивно связанной плазме. У пленки DLC-1, полученной при большом потоке метана и в условиях повышенного давления, значение  $\rho$  было на порядок меньше. Самым низким сопротивлением обладал образец DLC-3 (на три порядка меньше, чем у DLC-2).

Были выполнены измерения зависимостей тока от напряжения в диапазоне температур от 27 до  $150^\circ\text{C}$ . На рис. 1 приведены ВАХ для контакта диаметром  $50 \mu\text{m}$  образца DLC-1, а также ВФХ (для других образцов ВАХ и ВФХ имеют похожий вид).

После нагрева и остывания до комнатной температуры удельное сопротивление пленок увеличилось, причем тем значительнее, чем более высокое значение оно

имело изначально. Так, у образца DLC-2 наблюдалось увеличение  $\rho$  в 2.4 раза, у DLC-1 — в 1.3 раза, а у DLC-3 удельное сопротивление практически не изменилось (табл. 2). Поскольку, как установлено методом вторично-ионной масс-спектрометрии [13], при низких температурах отжига не происходит изменение структурного состава пленок DLC, увеличение  $\rho$ , по мнению авторов, связано с внутренней миграцией водорода.

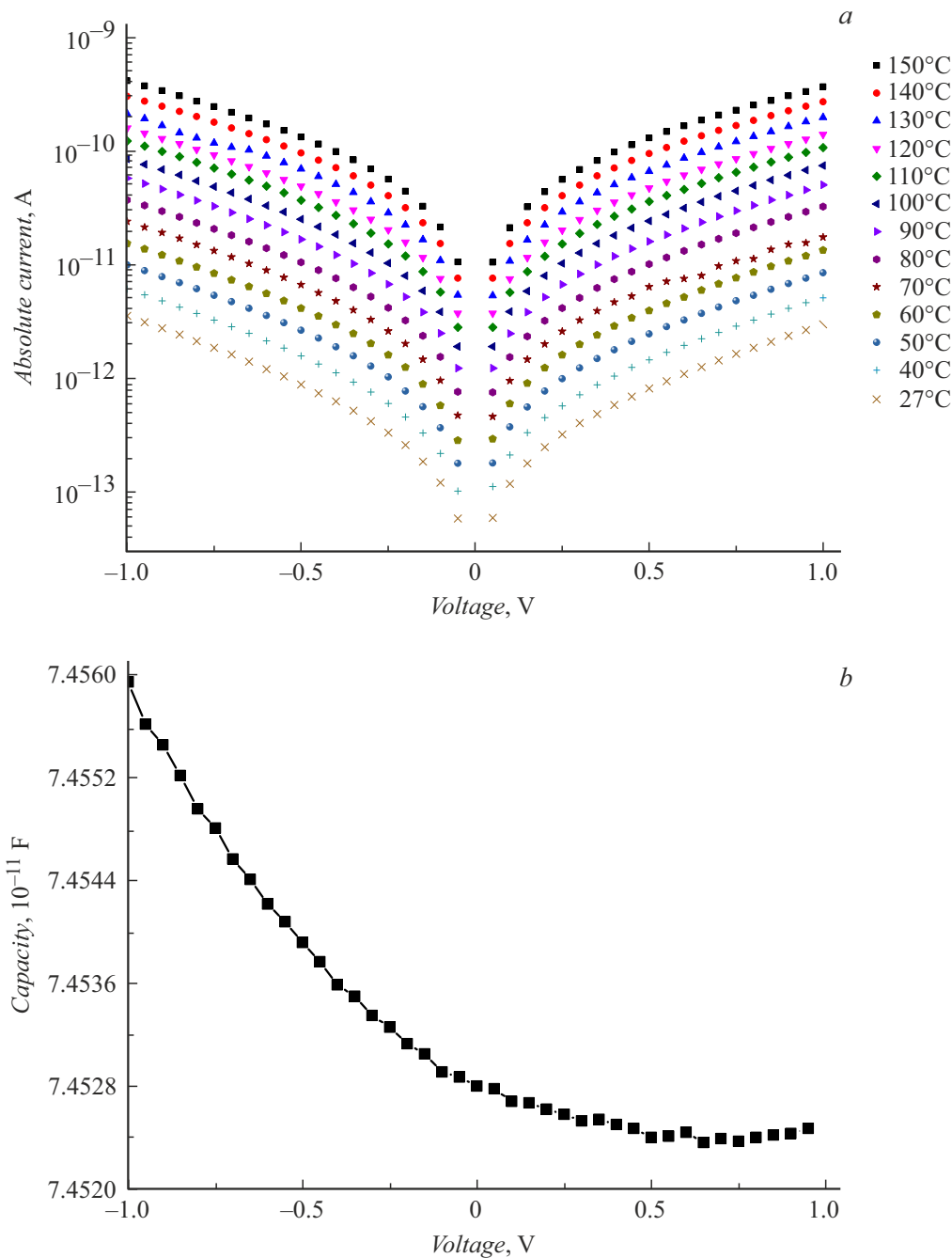
На основании измеренных зависимостей плотности тока ( $J$ ) от напряжения и температуры было установлено, что проводимость в пленках имеет прыжковый характер и осуществляется путем переноса заряда между кластерами графита через цепочки  $sp^3$ -связей углерода [2]. При таком механизме проводимости справедлива формула

$$J = qNl\nu_0 \exp(-q\phi_T/kT) \exp(qlV/2dkT), \quad (2)$$

где  $V$  — напряжение,  $T$  — температура,  $q$  — заряд,  $N$  — плотность пространственного заряда,  $l$  — средняя длина прыжка,  $\phi_T$  — высота барьера,  $\nu_0$  — собственная частота колебаний,  $d$  — толщина пленки,  $k$  — постоянная Больцмана.

Формула (2) предполагает начиная с некоторого значения напряжения линейную зависимость логарифма тока ( $I$ ) от  $V$ , а также линейную зависимость  $\ln I$  от  $T^{-1}$  (рис. 2).

Из соотношения (2) путем аппроксимации экспериментальных зависимостей тока от температуры при  $V = 1 \text{ V}$  определяли энергию активации прыжка ( $E_a$ ), которая по своему физическому смыслу является высотой барьера при нулевом напряжении. Величину  $l$  также рассчитывали по формуле (2) путем аппроксимации ВАХ при комнатной температуре. Оказалось, что средняя длина прыжка в образцах находится в диапазоне 11–16 nm, что сопоставимо с толщинами слоев, ранее



**Рис. 1.** Зависимости тока от напряжения при различных температурах (a) и ВФХ (b) для многослойной пленки DLC-1 в диапазоне от  $-1$  до  $1$  V.

определенными методом МУРР (табл. 1). Вероятно, в исследуемых пленках DLC имеет место перенос заряда через отдельные слои с рассчитанной энергией активации порядка  $500$  meV. Это почти в 5 раз выше значения  $E_a$  для однослойной углеродной пленки, приведенного в работе [2].

При напряжениях от  $1$  V и выше пленки начинают модифицироваться, что приводит к необратимому изменению ВАХ (рис. 3). Такая модификация связана с перегруппировкой и концентрированием графитовых

кластеров, в результате чего происходит непрерывное увеличение тока с увеличением напряжения. Такое поведение пленок отличает их от „классических“ диэлектриков:  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiN}_x$  [14],  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [15], для которых сохраняется низкое значение тока вплоть до пробоя.

Таким образом, показано, что для исследуемых многослойных пленок DLC характерен прыжковый тип проводимости со средней длиной прыжка порядка  $13$  nm и энергий активации около  $500$  meV. При этом перенос заряда осуществляется через отдельные слои. Удельное со-

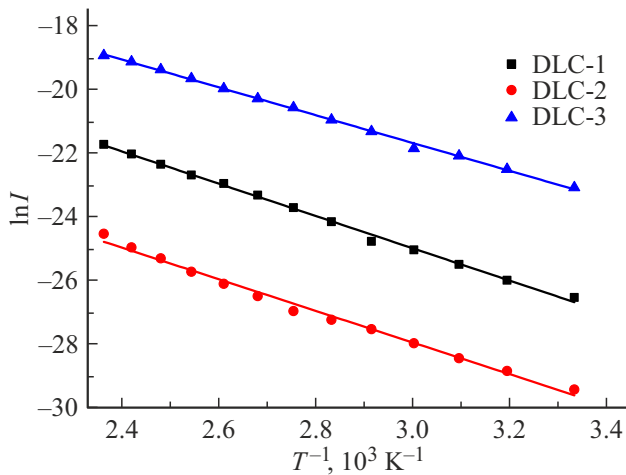


Рис. 2. Зависимости  $\ln I$  от  $T^{-1}$  при напряжении 1 В для многослойных пленок DLC.

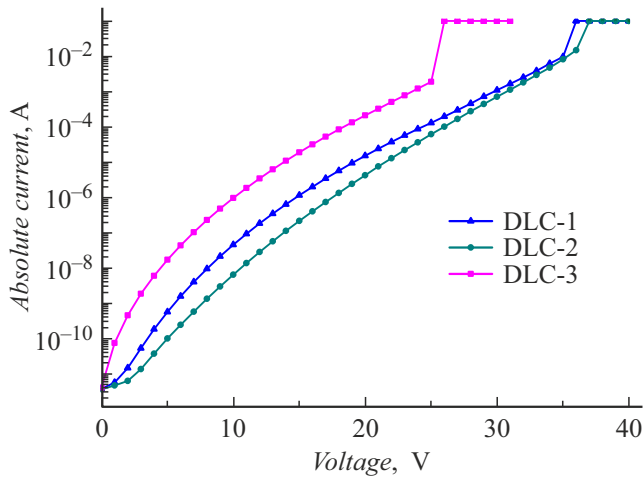


Рис. 3. ВАХ многослойных пленок DLC при напряжении до 40 В.

противление пленок находится в диапазоне от  $8.7 \cdot 10^{10}$  до  $2.5 \cdot 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  и зависит от параметров осаждения: потока метана, давления, наличия индуктивно связанной плазмы. В то же время диэлектрическая проницаемость образцов существенно не различается. Все пленки имеют довольно высокое поле пробоя ( $(3-4) \cdot 10^6 \text{ V/cm}$ ), однако в качестве защитного диэлектрического слоя не подходят по причине внутренней модификации при напряжении свыше  $\sim 1 \text{ V}$ .

### Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00021 (<https://rscf.ru/project/22-79-00021/>).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] S.A. Smallwood, K.C. Eapen, S.T. Patton, J.S. Zabinski, *Wear*, **260** (11-12), 1179 (2006). DOI: 10.1016/j.wear.2005.07.019
- [2] Y.-J. Chen, K.-C. Chang, T.-C. Chang, H.-L. Chen, T.-F. Young, T.-M. Tsai, R. Zhang, T.-J. Chu, J.-F. Ciou, J.-C. Lou, K.-H. Chen, J.-H. Chen, J.-C. Zheng, S.M. Sze, *IEEE Electron Dev. Lett.*, **35** (10), 1016 (2014). DOI: 10.1109/LED.2014.2343331
- [3] D. Nakajima, H. Kuwabara, S. Annaka, S. Fujii, Y. Tanaka, K. Hirakuri, *Diam. Relat. Mater.*, **103**, 107731 (2020). DOI: 10.1016/j.diamond.2020.107731
- [4] Y. Lu, G. Huang, L. Xi, *Diam. Relat. Mater.*, **94**, 21 (2019). DOI: 10.1016/j.diamond.2019.02.019
- [5] Y. Iijima, T. Harigai, R. Isono, S. Degai, T. Tanimoto, Y. Suda, H. Takikawa, H. Yasui, S. Kaneko, S. Kunitsugu, M. Kamiya, M. Taki, *AIP Conf. Proc.*, **1929**, 020024 (2018). DOI: 10.1063/1.5021937
- [6] Y. Li, J. Enomoto, Y. Hirata, H. Akasaka, N. Ohtake, *Materials*, **14**, 2300 (2021). DOI: 10.3390/ma14092300
- [7] M. Massi, H.S. Maciel, C. Otani, R.D. Mansano, P. Verdonck, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **12** (4-6), 343 (2001). DOI: 10.1023/A:1011252629646
- [8] Md.K. Hassan, B.K. Pramanik, A. Hatta, *New Diam. Front. Carbon Technol.*, **16** (4), 211 (2006). [https://myukk.xsrv.jp/free\\_journal/download.php?fn=NDFCT518\\_full.pdf](https://myukk.xsrv.jp/free_journal/download.php?fn=NDFCT518_full.pdf)
- [9] E. Staryga, G.W. Bak, M. Dłuśniewski, *Vacuum*, **74** (2), 325 (2004). DOI: 10.1016/j.vacuum.2003.12.150
- [10] S.H. Lee, J. Moon, Y.J. Jeong, J. Lee, X. Li, H. Wu, W.D. Lu, *ACS Appl. Electron. Mater.*, **2** (3), 701 (2020). DOI: 10.1021/acsaem.9b00792
- [11] W. He, H. Sun, Y. Zhou, K. Lu, K. Xue, X. Miao, *Sci. Rep.*, **7**, 10070 (2017). DOI: 10.1038/s41598-017-09413-9
- [12] А.И. Охупкин, М.Н. Дроздов, П.А. Юнин, С.А. Краев, Д.Б. Радишев, *ФТП*, **57** (5), 309 (2023). DOI: 10.21883/FTP.2023.05.56195.09k [A.I. Okhapkin, M.N. Drozdov, P.A. Yunin, S.A. Kraev, D.B. Radishev, *Semiconductors*, **57** (5), 303 (2023). <https://journals.ioffe.ru/articles/57145>].
- [13] А.И. Охупкин, П.А. Юнин, Е.А. Архипова, С.А. Краев, С.А. Корольев, М.Н. Дроздов, В.И. Шашкин, *ФТП*, **54** (9), 865 (2020). DOI: 10.21883/FTP.2020.09.49822.14 [A.I. Okhapkin, P.A. Yunin, E.A. Arkhipova, S.A. Kraev, S.A. Korolyov, M.N. Drozdov, V.I. Shashkin, *Semiconductors*, **54** (9), 1056 (2020). DOI: 10.1134/S1063782620090213].
- [14] S. Chander, S. Gupta, Ajay, M. Gupta, *Superlatt. Microstruct.*, **120**, 217 (2018). DOI: 10.1016/j.spmi.2018.05.039
- [15] S. Maikap, R. Panja, D. Jana, *Nanoscale Res. Lett.*, **9** (1), 366 (2014). DOI: 10.1186/1556-276X-9-366