

ПАРАМАГНЕТИЗМ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ CVD АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК, ВЫРАЩЕННЫХ В ЭЛЕКТРОДУГОВОМ ПЛАЗМОТРОНЕ

А. В. Хомич¹, Т. М. Лапчук², Н. М. Лапчук²,
А. Н. Олешкевич², О. Н. Поклонская², И. В. Боженков²

¹Институт радиотехники и электроники
им. В.А. Котельникова РАН, alex-khomich@yandex.ru
²Белорусский государственный университет, lapchuk@bsu.by

В поликристаллических алмазных пленках, выращенных методом химического газо-фазного осаждения из реакционной смеси метана, аргона и водорода в электродуговом плазмотроне, обнаружен парамагнитный центр, обусловленный СН- радикалами и установлена зависимость мощности СВЧ-излучения, при которой происходит инверсия сигнала ЭПР P1-центра, от концентрации N₂ и СН в исследуемых пленках.

ВВЕДЕНИЕ

Особенностью синтетических алмазов, полученных методом химического газо-фазного осаждения (CVD), является обязательное присутствие в них водорода, как сопутствующей технологическому процессу примеси. В отличие от синтезированных при высоких температурах в камере высокого давления (НТНР) кристаллов алмаза в CVD пленках отсутствует примесь металлов-катализаторов. В обоих типах алмаза методом ЭПР регистрируется парамагнитный центр примеси азота в С-форме (P1-центр), который может использоваться в качестве внутренней структурно-чувствительной спин-метки, отражающей на наноуровне состояние кристаллов и пленок алмаза при любых условиях обработки. Установление оптимального количества примеси водорода и азота в CVD пленках, соответствующее высокому качеству алмаза, актуально как для совершенствования технологии получения пленок, так и для полупроводниковой электроники [1].

Цель работы – исследовать парамагнитные свойства CVD-пленок алмаза, выращенных в электродуговом плазмотроне и содержащих различную концентрацию азота и водорода.

ОБРАЗЦЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Спектры ЭПР поликристаллических алмазных CVD пленок регистрировались на спектрометре «RadioPan SE/X-2543» с резонатором H₁₀₂ в X-диапазоне при комнатной температуре. Максимальная мощность сверхвысокочастотного электромагнитного (СВЧ) излучения в резонаторе – 70 мВт. Частота модуляции магнитного поля 100 кГц и амплитуда 0,1 мТл. Для контроля добротности измерительного резонатора, настройки фазы модуляции магнитного поля и калибровки магнитной компоненты СВЧ-излучения использовался кристалл рубина, закрепленный на стенке резонатора. Чувствительность ЭПР-спектрометра составляла 3·10¹² спин/мТл. Технология получения алмазных пленок представлена в [2]. Концентрации связанного водорода [СН] и примесного азота замещения N_c^o определялись по методике, описанной в [3].

Исследованные поликристаллические алмазные CVD плёнки имели толщину *d*: #1 – 310 мкм, #2 – 408 мкм; #3 – 425 мкм и #4 – 522 мкм. Концентрация азота и водорода в пленках составляла соответственно: 23 ppm и 230 ppm (#1), 32 ppm и 490 ppm (#2), 5 ppm и 85 ppm (#3), 5,4 ppm и 40 ppm (#4). Спектр ЭПР пленки #1 представлен

на рисунке 1а. Он состоит из следующих линий: инвертированный сигнал $P1$ -центра (3 компоненты) с параметрами центральной компоненты $g = 2,00229$ и шириной линии $\Delta H = 0,048$ мТл, которая накладывается на линию с $g = 2,00288$ и шириной $\Delta H = 0,125$ мТл (принадлежащую, как выяснилось далее, $H1$ -центру – нейтральный комплекс водорода и одиночной вакансии [4]). Спектр ЭПР пленки #4, изображенный на рисунке 1б, представляет собой инвертированный сигнал, принадлежащий $P1$ -центру. Параметры центральной компоненты этой линии: $g = 2,00234$, ширина линии $\Delta H = 0,046$ мТл. $H1$ -центр также регистрируется в данной пленке, но амплитуда его сигнала меньше, чем в пленках # 1 – 3.

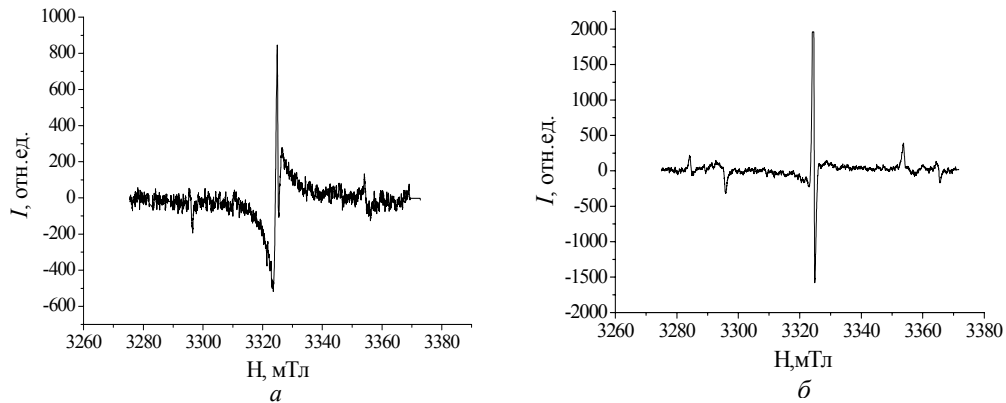


Рис. 1. Обзорные спектры ЭПР поликристаллических алмазных CVD пленок с толщиной:
а – 310 мкм; б – 522 мкм

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучалась зависимость основных параметров спектров ЭПР алмазных пленок (АП) от мощности СВЧ-излучения. Это позволило разделить парамагнитные центры по временам парамагнитной релаксации и по характеру насыщения. Зависимости, представленные на рисунке 2, показали, что регистрируемая линия ЭПР с $g = 2,00288$ и шириной линии $\Delta H = 0,125$ мТл. принадлежит радикалам с участием водорода. Впервые удалось выделить $H1$ -центр именно в поликристаллических CVD плёнках, где, в отличие от других видов алмазного сырья, водород входит в кристаллическую решетку в процессе получения пленок. Спектр ЭПР с такими же значениями g -фактора и ширины линии наблюдается в углеродсодержащих материалах и принадлежит $S1$ -центру. Природа данного центра обусловлена неспаренным электроном, локализованном на оборванной углеродной связи [5]. Однако, амплитуда сигнала ЭПР $S1$ -центра не насыщается с увеличением мощности СВЧ до 70 мВт, а g -фактор и ширина линии остаются при этом неизменными. В исследованных нами алмазных поликристаллических CVD пленках, как видно из рисунка 2, амплитуда наблюдаемого сигнала с $g = 2,00288$ и шириной линии $\Delta H = 0,125$ мТл уменьшается с возрастанием мощности СВЧ, а величина g -фактора возрастает от 2,0026 до 2,0029. Ширина линии изменяется нелинейно. Такое же изменение g -фактора и ширины линии ЭПР наблюдалось после обработки нанопористой алмазной пленки в водородной плазме с

последующим отжигом на воздухе при 100–300 °С [6]. Это служит косвенным подтверждением принадлежности наблюдаемого нами сигнала водородсодержащему центру.

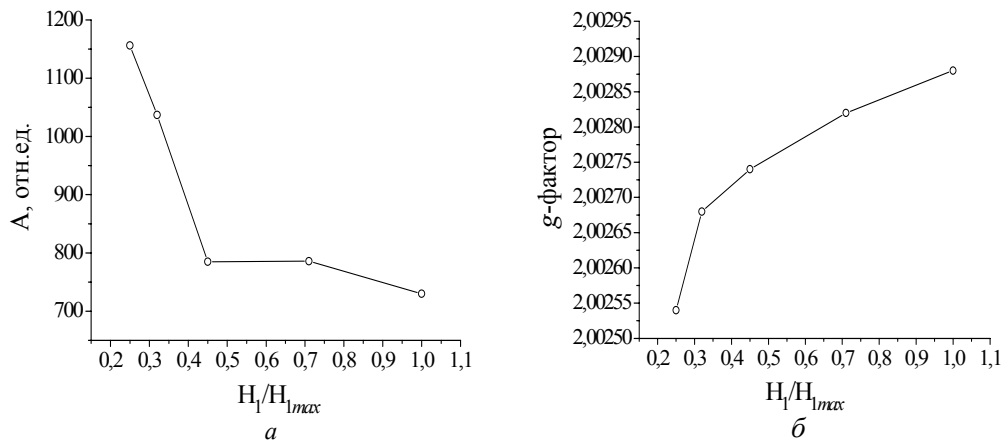


Рис. 2. Зависимость амплитуды (а) и *g*-фактора (б) сигнала ЭПР *H*₁-центра в АП #1 от мощности СВЧ излучения. *H*_{1max} соответствует СВЧ-мощности 70 мВт

При увеличении СВЧ-мощности, подаваемой на поликристаллические алмазные CVD-пленки, наблюдалось инвертирование всех компонент синфазного ЭПР сигнала *P*₁-центра. При этом синфазный сигнал поглощения сначала возрастал, затем в состоянии насыщения уменьшался, и, достигнув минимального значения при определенной мощности, инвертировался. При дальнейшем увеличении мощности амплитуда сигнала и его ширина увеличивались. Значение мощности СВЧ, при которой происходило инвертирование сигнала, отличалось для всех образцов исследованных алмазных пленок. Для *P*₁-центра, регистрируемого в пленке # 1, зависимость амплитуды сигнала ЭПР от мощности СВЧ излучения представлены на рисунке 3. Инверсия сигнала ЭПР происходит при мощности ~4,4 мВт, что соответствует ослаблению поля в резонаторе 12 дБ. Для образца #4 инверсия сигнала наблюдается при мощности ~0,7 мВт (ослабление 20 дБ). При инверсии сигнала ЭПР *P*₁-центра наблюдается резкий скачок в значениях ширины линии и *g*-фактора. Отметим, что регистрируемый в идентичных условиях одновременно с *P*₁-центром сигнал ЭПР водородсодержащего центра не инвертировался.

Одной из основных особенностей, выявленных в спектрах ЭПР поликристаллических алмазных CVD пленок, является изменение порогового значения подводимой к образцу мощности СВЧ, выше которого наблюдалось инвертирование синфазного сигнала *P*₁-центра после насыщения спиновой системы СВЧ-излучением. Обнаружено также, что для исследованных образцов величина мощности СВЧ, при которой наступает инверсия сигнала *P*₁-центра, зависит от размерного параметра – толщины пленки, что показано на рисунке 4. Полученная зависимость коррелирует с содержанием *C-H*-радикалов и примесного азота в пленках алмаза.

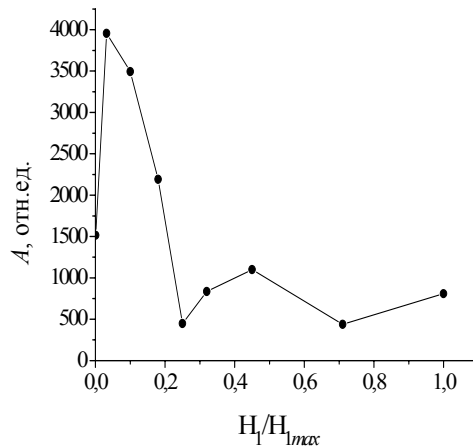


Рис. 3. Зависимость амплитуды сигнала ЭПР P1-центра в АП #1 от мощности СВЧ излучения. H_{1max} соответствует СВЧ-мощности 70 мВт

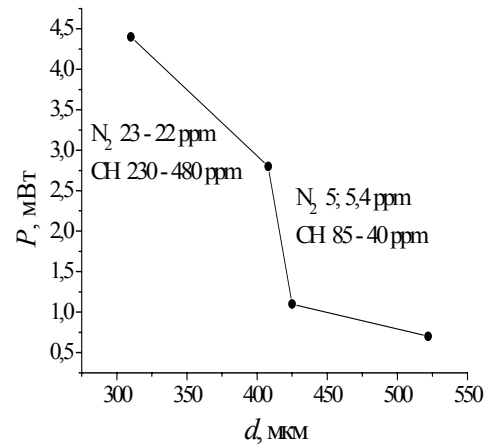


Рис.4. Зависимость СВЧ-мощности, при которой наступает инверсия сигнала ЭПР P1-центра, от толщины алмазных CVD пленок

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлена зависимость величины мощности СВЧ, при которой происходит инверсия сигнала P1-центра в поликристаллических алмазных пленках, от количества примесного азота и водорода в них.

Обнаружен парамагнитный центр с $g = 2,00288$ и шириной линии $\Delta H = 0,125$ мТл, обусловленный присутствием водорода в поликристаллических алмазных CVD пленках, интенсивность сигнала ЭПР которого коррелирует с концентрацией CH-радикалов в пленках.

Работа выполнена в рамках договора с БРФФИ № Т09МН-004 и грантами 07-03-00956 и 07-02-00575 РФФИ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ральченко, В. CVD алмазы: применение в электронике / В. Ральченко, В. Конов // Электроника: Наука, технологии, бизнес. 2007. № 4. С. 58.
2. Zhu, H.-X. Influence of Methane Concentration on Crystal Growing Process in CVD Free Standing Diamond Films / H.-X. Zhu // Journal of Inorganic Materials. 2007. V. 22. P. 570.
3. Nistor, S. V. Nitrogen and hydrogen in thick diamond films grown by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition a variable H_2 flow rates / S. V. Nistor [et al.] // Journal of Applied Physics. 2000. V. 87. P. 8741.
4. Iakubovskii, K. Characterization of Hydrogen and Silicon-Related Defects in CVD Diamond by Electron Spin Resonance / K. Iakubovskii, A. Stesmans // Physical Review. B. 2002. V. 66. P. 195.
5. Show, Y. Structural Characterization of CVD Diamond Film Using the ESR Method / Y. Show, M. Iwase, T. Izumi // Thin Solid Films. 1996. V. 274. № 1. P. 50.
6. Хомич, А. В. Гидрогенизированные нанопористые алмазные пленки / А. В. Хомич [и др.] // Неорганические материалы. 2005. Т. 41. № 8. С. 928.