

11;12

Свойства низкорелрактивных пленок, полученных по методу близкого переноса при сублимации графита в квазизамкнутом объеме

© Н.В. Сопинский, В.С. Хомченко, О.С. Литвин, А.К. Савин,
Н.А. Семененко, А.А. Евтух, В.П. Соболевский, Г.П. Ольховик

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарёва НАН Украины,
03028 Киев, Украина
e-mail: sopinsky@isp.kiev.ua, vsk@isp.kiev.ua

(Поступило в Редакцию 28 февраля 2011 г.)

Представлены результаты исследований свойств низкорелрактивных углеродных пленок, нанесенных технологией близкого переноса при сублимации графита в закрытом объеме. При помощи метода монохроматической многоугловой эллипсометрии исследованы оптические свойства пленок, а по методу атомно-силовой микроскопии — морфология их поверхности. Установлено, что пленки имеют столбчатую структуру с базовой шероховатостью поверхности ~ 1 нм, кроме того, на поверхности пленки присутствуют отдельные островки сечением основы ~ 200 нм и высотой до 50 нм. Показано, что осаждение низкорелрактивной углеродной пленки по методу близкого переноса на поверхность кремниевых острий приводит к снижению порога электронной полевой эмиссии и резкому росту величины тока.

Введение

Аморфные углеродные пленки в последнее время находят практическое применение благодаря уникальным свойствам. Получен целый ряд аморфных углеродных пленок — от прозрачных, диэлектрических до непрозрачных черных пленок с различной электропроводностью, в том числе высокой [1,2]. Несмотря на большое количество теоретических и экспериментальных исследований, практический потенциал свойств этих пленок еще полностью не реализован [3,4]. Это обуславливает целесообразность проведения дополнительных технологических и электрофизических исследовательских работ с пленками на основе углерода и разработку новых методов получения пленок.

Чрезвычайно широкий спектр свойств углеродных материалов обусловлен полиморфизмом структурных конфигураций углерода как в кристаллическом, так и в аморфном состояниях. В аморфном состоянии в зависимости от условий синтеза может формироваться структура с разным характером ближнего порядка. Кроме относительного фазового состава (удельного содержания атомов углерода в той или иной гибридации), не менее важными факторами являются степень гидрогенизации (содержание водорода), наличие таких примесей, как кислород и азот, пористость пленок и др. Все эти факторы влияют на механизмы формирования и реконструкцию ближнего, среднего и дальнего порядков, на морфологию и подсистему дефектов пленок, а значит, и на функциональные свойства [5]. Вклад этих факторов структурного влияния различается в зависимости от метода и условий получения пленок. Новые методы изготовления пленок способны сформировать пленки с таким набором характеристик, который трудно получить другими методами.

Недавно нами было предложено получать углеродные пленки по методу сублимации графита с близкого расстояния в квазизамкнутом объеме при атмосферном давлении [6]. При таком способе одновременно происходят осаждение и отжиг пленки. Осаждение таким способом на кремниевые подложки позволило получить, в частности, пленки с относительно низким показателем преломления (~ 1.3), что свидетельствует о неплотном характере структуры таких пленок (их значительной пористости). Низкорелрактивные пленки представляют интерес не только с точки зрения их оптических свойств, но и для создания газовых сенсоров [7] и для электронной эмиссии [8]. Поэтому представляло интерес детально исследовать такие пленки.

Целью настоящей работы являются исследования эллипсометрических свойств, морфологии поверхности и электронно-эмиссионных характеристик низкорелрактивных пленок, изготовленных вышеуказанным методом, а также сопоставление полученных данных.

Методика эксперимента

В настоящей работе исследованы углеродные пленки, полученные при температуре 750°C , близкой к нижней границе температур ($\sim 700^\circ\text{C}$), пригодных для получения пленок указанным методом [6].

Исследование пленок, нанесенных на поверхность плоских полированных кремниевых пластин КЭФ-4,5 (100), осуществлялось с помощью методов эллипсометрии и атомно-силовой микроскопии. Величины эллипсометрических параметров (углов) ψ и Δ измерялись при 11 углах падения φ_0 из диапазона $45-70^\circ$ на лазерном эллипсометре ЛЭФ-3М-1 ($\lambda = 632.8$ нм). Эллипсометрический анализ полученных угловых зависимостей осуществлялся как

на основе модели однородного изотропного слоя, так и на основе моделей, учитывающих неоднородность (как резкую, так и плавную) и анизотропию пленок. В рамках таких моделей минимизировалась целевая функция [9]

$$G(B) = \Sigma \left[\{ \psi_i^m - \psi_i^c(B, \varphi_{0i}) \}^2 + \{ \Delta_i^m - \Delta_i^c(B, \varphi_{0i}) \}^2 \right],$$

где ψ_i^m, Δ_i^m — поляризационные углы, измеренные при углах падения φ_{0i} , ψ_i^c, Δ_i^c — поляризационные углы, рассчитанные в рамках принятой модели, параметры которой являются компонентами вектора B . $G(B)$ вычисляется в $(\text{deg})^2$, но в тексте для краткости единица измерения опускается. Более детально использованная методика эллипсометрического анализа описана в работах [10,11].

Топометрия поверхности пленок выполнялась на атомно-силовом микроскопе (АСМ) NanoScope IIIa Dimension 3000™ фирмы Digital Instruments (подразделение Veeco Corp.) в режиме периодического контакта с использованием серийных кремниевых зондов NSG-11 с номинальным радиусом закругления острия до 10 nm (NT-MDT, Россия).

Для исследования электронной полевой эмиссии (ЭПЭ) с углеродных пленок пленки наносились на матрицу кремниевых острий, сформированных на поверхности кремния n -типа с ориентацией поверхности (100) и концентрацией легирующей примеси (фосфор) $N_d = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Плотность острий с основой $10 \times 4 \mu\text{m}$ составляла $10^5/\text{cm}^2$, радиус кривизны поверхности вершины острий составлял 10–20 nm. Детально технология формирования острий описана в [12].

Измерение эмиссионных вольт-амперных характеристик (ВАХ) образцов проводилось с использованием типичной схемы для измерений ВАХ-вакуумного диода в системе, которая откачивалась до стабильного давления остаточных газов 10^{-5} Па. Расстояние анод-катод составляло $12.7 \mu\text{m}$ и задавалось толщиной тефлоновой прокладки с отверстием посередине с диаметром 1.5 mm. Кремниевая подложка со сформированной структурой использовалась в качестве катода, роль анода выполняли плоские пластины кремния КЭФ-0.05, предварительно очищенные в 10%-ном водном растворе HF. Резистор $0.56 \text{ M}\Omega$ добавлен последовательно в цепь анода для защиты от короткого замыкания и пробоя образцов [12]. Эмиссионные ВАХ матрицы кремниевых острий до и после нанесения углеродной пленки на их поверхность строились в координатах Фаулера-Нордгейма (Ф-Н) для сравнения наклонов эмиссионных кривых. По измерению наклона эмиссионной кривой после покрытия острий углеродной пленкой проводилось определение работы выхода электронов из пленки в вакуум.

Результаты и обсуждение

При вычислении значений показателя преломления и толщины пленки в двухпараметрической модели непоглощающего однородного изотропного слоя (НОИС-модели) по значениям ψ и Δ для отдельно взятых

углов падения наблюдается изменение величины $n(\varphi_0)$, $d(\varphi_0)$ с изменением угла падения — при изменении φ_0 от 45 до 70° $n(\varphi_0)$ уменьшается от 1.365 до 1.319, а $d(\varphi_0)$ растет от 72.5 до 76.2 nm. Это говорит о неполной адекватности НОИС-модели. Для измерений при 11 углах из интервала $45\text{--}70^\circ$ минимум целевой функции в рамках НОИС-модели составил

$$G_{\min} = 5.84 \quad \text{при} \quad n = 1.337, h = 74.5 \text{ nm}.$$

Значение G_{\min} достаточно большое, оно, с одной стороны, еще раз подтверждает результаты одноугловых измерений, а с другой — служит реперным значением при сравнении работы других моделей.

Отклонение от НОИС-модели может быть обусловлено наличием в пленке поглощения, анизотропии и неоднородности. Влияние этих факторов в первом приближении может быть оценено на основе решения обратной задачи эллипсометрии в рамках трехпараметрических моделей и одной четырехпараметрической модели: модели поглощающего однородного изотропного слоя (ПОИС-модель, искомые параметры n, k, h), модели непоглощающего однородного одноосно анизотропного слоя (НООАС-модель, искомые параметры n_o, n_e, h), модели непоглощающего линейно-неоднородного изотропного слоя для оценки плавной неоднородности пленки (НЛНИС-модель с линейным распределением диэлектрической проницаемости по глубине пленки, искомые параметры n_b, n_t, h), модели двух непоглощающих однородных изотропных слоев с резкой границей раздела (2-НОИС-модель, искомые параметры n_d, n_u, h_d, h_u) для оценки наличия резкой неоднородности в пленке.

Минимум G , полученный в рамках ПОИС-модели, является ошибочным, на что указывает отрицательное значение k :

$$G_{\min} = 0.0217 \quad \text{при} \quad n = 1.544, k = -0.16, h = 50 \text{ nm}.$$

Следовательно, не поглощение, а анизотропия и (или) неоднородность являются главным образом ответственными за отклонение от модели прозрачного однородного изотропного слоя. Для НЛНИС-модели, как и в случае ПОИС-модели, минимум G достигнут при нефизичном значении одного из искомых параметров (а именно при значении показателя преломления на верхней границе пленки меньшем единицы):

$$G_{\min} = 3.21 \quad \text{при} \quad n_b = 1.39, n_t = 0.884, h = 150 \text{ nm}.$$

В то же время модель, описывающая резкую неоднородность пленки (2-НОИС-модель), минимизирует G при вполне разумных значениях искомых параметров

$$G_{\min} = 4.58 \quad \text{при} \quad n_d = 1.36, n_u = 1.16,$$

$$h_d = 55, h_u = 30 \text{ nm}.$$

Значение показателя преломления нижнего слоя ($n_d = 1.36$) несколько выше, а такая величина для верхнего

слоя ($n_u = 1.16$) значительно ниже, чем значение показателя преломления пленки в НОИС-модели ($n = 1.337$). Этот результат указывает на значительную разницу в структуре нижней и верхней частей пленки. Малое значение G_{\min} при физически разумных значениях параметров модели получено в рамках НООАС-модели

$$G_{\min} = 0.116 \quad \text{при} \quad n_o = 1.164, n_e = 1.397,$$

$$h = 64 \text{ nm} \quad (n_{av} = 1.242),$$

что свидетельствует о наличии анизотропии в пленке. Как видно, пленка достаточно неплотная и имеет значительную положительную анизотропию ($n_e > n_o$).

Таким образом, проведенный эллипсометрический анализ позволяет утверждать, что оптические характеристики пленки обусловлены в первую очередь одноосной анизотропией, а также наличием резкой неоднородности по глубине пленки. Положительная оптическая анизотропия в пленках часто вызвана столбчато-пористой структурой пленки с преимущественной ориентацией столбцов и пор перпендикулярно подложке [13]. Низкие значения показателя преломления нижней и верхней частей пленок указывают на низкую плотность пленки.

Сделанные на основе эллипсометрического исследования выводы согласуются с результатами топографического исследования поверхности пленки, представленными на рис. 1. Основной рельеф поверхности гладкий, упорядоченный, с перепадом высот $Z_{\text{range}} \approx 6 \text{ nm}$ на фрагменте $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ и $\text{RMS} = 1.12 \text{ nm}$, на нем более-менее однородно присутствуют отдельные холмоподобные островки с диаметром основы в среднем $\sim 200 \text{ nm}$ и высотой $\sim 30\text{--}50 \text{ nm}$. Вершины островков куполоподобные, радиус кривизны закругления которых лежит в границах $40\text{--}120 \text{ nm}$ и, как правило, не зависит от высоты островков. Площадь их основы в среднем $S \sim 0.03 \mu\text{m}^2$, а их количество составляет $4\text{--}5$ на $1 \mu\text{m}^2$. Эти островки покрывают $\sim 12\text{--}15\%$ площади плоской поверхности нижней базисной пленки. Важно, что средняя высота островков ($\sim 40 \text{ nm}$) довольно близка к значению толщины верхнего слоя в 2-НОИС-модели ($h_u = 30 \text{ nm}$). Это свидетельствует о том, что верхний слой 2-НОИС-модели в приближении „эффективного слоя“ описывает именно этот ансамбль островков на плоской поверхности основной нижней части пленки.

Опираясь на данные АСМ-исследований, можем уточнить эллипсометрическую модель пленки, т.е. получить дополнительную информацию об оптических свойствах пленок с большей достоверностью. В частности, из данных АСМ следует, что в оптической модели пленки ее верхнюю часть (собственно ансамбль отдельных островков) корректнее описывать не однородным, а линейно-неоднородным слоем. Это было сделано в рамках модели двух непоглощающих изотропных слоев, где нижний слой считался однородным (с искомыми параметрами n_1, h_1), а верхний слой имел линейное по толщине распределение диэлектрической проницаемости. При описании верхнего слоя его толщина была взята постоянной и равной $h_2 = 40 \text{ nm}$.

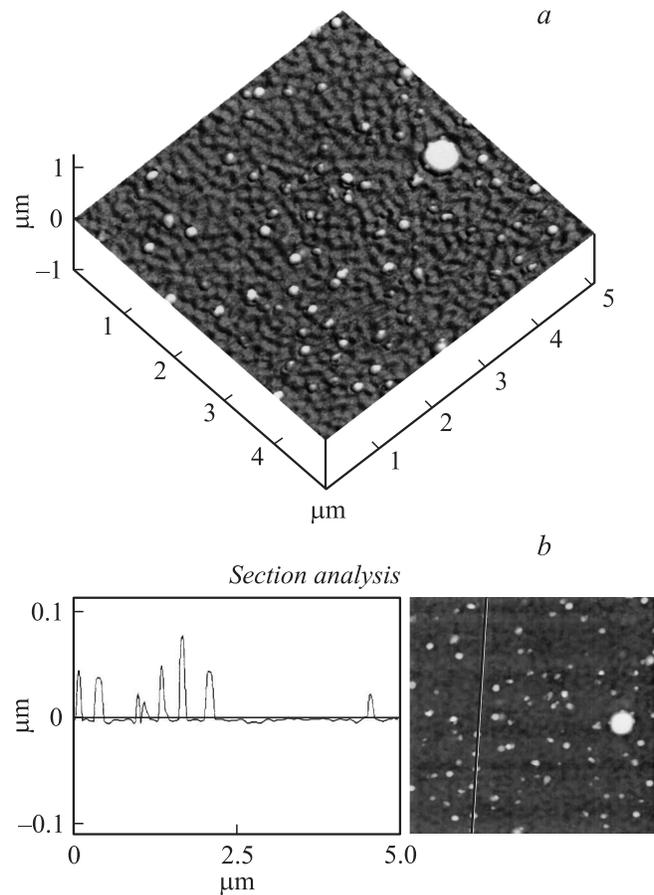


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности углеродной пленки на плоской кремниевой пластине (а) и сечение поверхности углеродной пленки (б).

Касательно показателя преломления верхнего слоя были рассмотрены два варианта. В первом случае показатель преломления самих островков n_i взят равным показателю преломления основной (нижней) части пленки, а n_{2b} связан с n_1 как $n_{2b} = 0.15n_1 + 0.85$. Во втором варианте показатель преломления островков считался не связанным с показателем преломления основной части пленки. Значение показателя преломления на верхней границе верхнего слоя в обоих случаях составляло $n_{2t} = 1$. Для первого случая получено

$$G_{\min} = 5.27 \quad \text{при} \quad n_1 = 1.347, n_{2b} = 1.052,$$

$$h_1 = 69.1 \text{ nm} \quad (n_{2av} = 1.026),$$

для второго

$$G_{\min} = 4.34 \quad \text{при} \quad n_1 = 1.358, h_1 = 52.5 \text{ nm},$$

$$n_{2b} = 1.283 \quad (n_{2av} = 1.14).$$

Видим значительную разницу в полученных значениях n_{2b} в моделировании для этих двух вариантов неоднородностей. Отметим, что в первом варианте значения показателя преломления и толщины основной (нижней)

части пленки ближе к соответствующим значениям, полученным в НОИС-модели, тогда как во втором варианте — к значениям, полученным в 2-НОИС-модели. Также во втором варианте значение n_{2av} близко к значениям n_i в 2-НОИС-модели. Это, а также то, что G_{min} во втором варианте меньше, позволяет считать его более достоверным. Учитывая, что показатель преломления островков-холмиков n_i в другом случае связан с n_{2b} как $n_i = (n_{2b} - 0.85)/0.15$, получаем оценку показателя преломления островков $n_i \sim 2.9$. Хотя сделанная таким образом оценка величины показателя преломления островков довольно груба, однако она позволяет утверждать, что островки имеют плотную внутреннюю структуру и могут состоять из графитоподобной и/или алмазоподобной фаз.

Вместе с тем полученные в рамках разных моделей значения показателя преломления нижней (основной) части пленки, которые находятся в среднем около величины 1.3, позволяют говорить о неплотном (пористом) характере ее внутреннего строения, поскольку такие значения показателя преломления слишком низки для плотных пленок. Как видно из рис. 1, основная поверхность состоит из зерен с нечеткими границами, размер зерен порядка 200 нм. Такая морфология поверхности может отображать столбчатый (колоннообразный) характер макроструктурного строения нижней части пленки с достаточно компактно упакованными колоннами. Однако такая упаковка колонн (столбцов) при плотном характере внутреннего строения самих столбцов не может обеспечить настолько низкое значение показателя преломления нижнего слоя и настолько значительную анизотропию в нем. Поэтому величина показателя преломления 1.3 скорее свидетельствует о том, что пористость свойственна самим колоннам (зернам), т.е. речь должна идти о нанопористости этой пленки. Поэтому следует допускать наличие пористости на наноразмерном масштабе строения пленки, т.е. ее наноструктурированность. Поскольку непористые аморфные углеродные пленки имеют значение показателя преломления ≥ 1.6 , то, приняв 1.6 за значение показателя преломления материала столбцов, получаем нижнюю оценку объема пор нижнего слоя пленки в $\sim 50\%$ от объема слоя. Значительная положительная анизотропия свидетельствует о вытянутости пор и углеродной фазы в направлении, перпендикулярном подложке, и о большом аспектном отношении для нанокластеров.

Зависимости величины тока ЭПЭ от приложенного напряжения для чистых и покрытых углеродной пленкой катодов представлены на рис. 2. Как видно, покрытие острий пленкой приводит к улучшению эффективности ЭПЭ, а именно ток эмиссии увеличивается, пороговое напряжение эмиссии уменьшается. Плотность тока эмиссии достигает значения $3 \cdot 10^{-4}$ А/см², пороговое поле начала эмиссии составляет $2 \cdot 10^5$ В/см (против $4 \cdot 10^5$ В/см для непокрытых кремниевых острий). Из рис. 2 также видно, что для покрытых пленкой острий наблюдались пики тока, наиболее четко — при напряжении ~ 240 В. Это может быть обусловлено

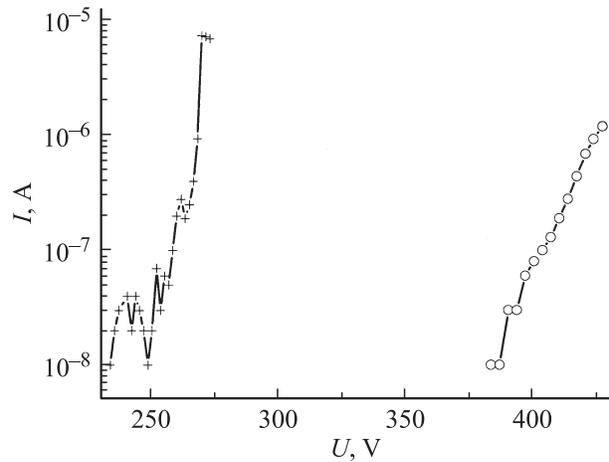


Рис. 2. Эмиссионные ВАХ кремниевых острий, покрытых (крестики) и непокрытых (кружки) углеродной пленкой.

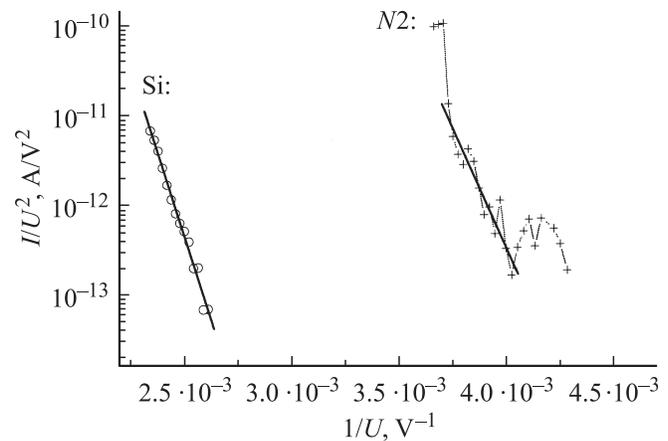


Рис. 3. Эмиссионные ВАХ кремниевых острий, покрытых (крестики) и непокрытых (кружки) углеродной пленкой, построенные в координатах Фаулера–Нордгейма.

квантоворазмерным эффектом [14] при наноструктурированном строении пленки (см. эллипсометрические и АСМ-измерения).

Для расчета работы выхода, эффективной площади эмиссии и коэффициента локального усиления электрического поля данные рис. 2 были построены в координатах Фаулера-Нордгейма (рис. 3). Как видно из рис. 3, на всех кривых наблюдаются прямолинейные участки. Наличие линейных участков в этих координатах указывает на то, что эмиссионные ВАХ описываются процессом туннелирования.

Следующие результаты были получены при расчете параметров ЭПЭ по методике, описанной в [12], принимая значение работы выхода исходных кремниевых острий равным 4.15 eV. После покрытия поверхности острий пленкой это значение снизилось до 3.32 eV. Коэффициент локального усиления электрического поля, который для острий составлял ≈ 40 , после нанесения пленки увеличился до ≈ 245 , т.е. в 6 раз.

Интересно отметить наличие некоторых схожих черт в структуре и свойствах исследованных нами пленок и углеродных структурированных пленок, полученных по методу высокоскоростного электронно-лучевого испарения графита в вакууме на подложки, подогретые до температур $\sim 700\text{--}800^\circ\text{C}$ [15,16]. На поверхности последних пленок, как и в нашем случае, присутствует большое количество микро- и нановыступов. И те, и другие пленки характеризуются интенсивной ЭПЭ, но слабой фотолюминесценцией. Спектры комбинационного рассеяния обоих типов пленок являются бесструктурными, типичными для аморфного состояния углерода.

Усиление ЭПЭ может быть обусловлено, как и в случае „алмазоподобных“ пленок, сосуществованием хорошо проводящих графитоподобных нитей с sp^2 гибридной структурой и наноразмерных включений алмазоподобной sp^3 -конфигурации, которая имеет низкую проводимость, но малую работу выхода электронов; благодаря ей и осуществляется автоэмиссия электронов, которые поступают в эти включения из графитоподобной сетки. Дополнительную эмиссию могут давать заостренные поверхностные структуры. Установление относительной роли в полевой эмиссии этих альтернативных механизмов требует отдельных исследований.

Заключение

В результате сублимации на поверхность матрицы кремниевых острий углеродной пленки простым безвакуумным методом близкого переноса получены структуры, характеризующиеся относительно низким порогом полевой эмиссии $\approx 20\text{ V}/\mu\text{m}$ и током ЭПЭ $3 \cdot 10^{-4}\text{ A}/\text{cm}^2$, что указывает на их перспективность для применения в вакуумной микроэлектронике. Анализ совокупности данных ЭПЭ, АСМ и эллипсометрии указывает на нанопористый и макронеоднородный характер строения пленок и позволяет допускать, что области неоднородности, в которых находятся эмиссионные центры, могут располагаться как в середине пленок, так и на их поверхности.

Авторы выражают благодарность члену-корреспонденту НАН Украины В.Г. Литовченко за интерес к настоящей работе, полезные обсуждения ее результатов и критические замечания.

Список литературы

- [1] Lifshitz Y. // *Diamond Relat. Mater.* 1996. Vol. 5. N 3–5. P. 388–400.
- [2] Camino D., Jones A.H.S., Mercs D., Teer D.G. // *Vacuum.* 1999. Vol. 52. P. 125–131.
- [3] Литовченко В.Г. // *Фізика і хімія твердого тіла.* 2004. Т. 5. № 1. С. 9–15.
- [4] Семикина Т.В. // *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника (Киев).* 2006. Вып. 41. С. 121–129.
- [5] Попов А.И., Воронцов В.А. // *ФТП.* 2001. Т. 35. Вып. 6. С. 665–670.
- [6] Хомченко В.С., Сопинский Н.В., Савин А.К., Литвин О.С., Заяц Н.С., Хачатрян В.Б., Корчевой А.А. // *ЖТФ.* 2008. Т. 78. Вып. 6. С. 84–89.
- [7] Siegal M.P., Overmyer D.L., Provencio P.P. // *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 80. N 5. P. 2171–2173.
- [8] Satyanarayana B.S., Robertson J., Milne W.I. // *J. Appl. Phys.* 2000. Vol. 87. N 6. P. 3126–3131.
- [9] Аззам Р., Баушара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981. 582 с.
- [10] Сопинский Н.В. // *Микроэлектроника.* 2001. Т. 30. Вып. 1. С. 41–46.
- [11] Sopinsky M.V., Shepelyavyy P.E., Stronski A.V., Venger E.F. // *J. Opt. Adv. Mater.* 2005. Vol. 7. N 5. P. 2255–2266.
- [12] Семеновко Н.А. Эмиссионные свойства кремниевых и углеродных наноконкомпозитных пленок. Автореф. канд. дис. Киев, 2008. 148 с.
- [13] Головань Л.А., Кашкаров П.К., Тимошенко В.Ю. // *Кристаллография.* 2007. Т. 52. Вып. 4. С. 697–710.
- [14] Litovchenko V., Evtukh A., Kryuchenko Yu., Goncharuk N., Yilmazoglu O., Mutamba K., Hartnagel H.L., Pavlidis D. // *J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 96. N 1. P. 866–877.
- [15] Евтух А.А., Клюй Н.И., Литовченко В.Г., Лукьянов А.Н., Мовчан Б.О., Пирятинский Ю.П. // *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника (Киев).* 2006. Вып. 41. С. 100–107.
- [16] Евтух А.А., Клюй М.И., Крушинська Л.А., Курапов Ю.А., Литовченко В.Г., Лукьянов А.М., Мовчан Б.О., Семеновко М.О. // *Укр. фіз. журн.* 2008. Т. 53. N 2. С. 179–186.