

УДК 621.315.592

## МОРФОЛОГИЯ, ПРОВОДИМОСТЬ И ЭФФЕКТ ПСЕВДОЛЕГИРОВАНИЯ В АМОРФНЫХ И АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ C : N

А. А. Данченков, В. А. Лигачев, А. И. Попов

Московский энергетический институт, 105835, Москва, Россия  
(Получена 11 июня 1992 г. Принята к печати 1 октября 1992 г.)

Представлены результаты исследований структуры, морфологии, электрических и оптических параметров, а также спектров плотности состояний в окрестности уровня Ферми аморфных и аморфно-кристаллических гидрогенизированных пленок углерода, полученных методом высокочастотного ионно-плазменного распыления твердой мишени в атмосфере аргон—водород при различных значениях температуры подложки  $T_s$ . Пленки, осажденные при  $T_s \leq 200$  °С, характеризуются аморфной структурой, глобулярным строением поверхности и относительно низкими значениями электропроводности и оптической ширины запрещенной зоны. По мере увеличения  $T_s$  до 400 °С наблюдаются исчезновение глобул на поверхности пленок, появление кристаллической фазы, увеличение электропроводности более чем на четыре порядка величины и оптической ширины запрещенной зоны до 3.5—3.7 эВ. В изученных пленках обнаружен и исследован эффект псевдолегирования, природа которого связывается с изменениями состава осаждаемого материала.

Повышенный интерес, проявляемый к пленкам аморфного углерода, объясняется их уникальными свойствами и возможностью варьирования этих свойств путем изменения условий и методов получения. Так, плотность пленок углерода изменяется в диапазоне  $1.6\text{—}2.2$  г·см<sup>-3</sup>, удельная электропроводность —  $10^2\text{—}10^{-16}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, оптическая ширина запрещенной зоны — 0.3—5.4 эВ, твердость по Виккерсу — от  $1.7 \cdot 10^3$  до  $104$  кг·мм<sup>-2</sup> [1]. Установление количественных зависимостей электрических, оптических и механических характеристик пленок от режимов их изготовления позволяет решить многие проблемы, стоящие перед разработчиками различных классов электронных, оптических и других приборов. В настоящей работе исследовалось влияние температуры подложки при получении пленок гидрогенизированного углерода на морфологию, спектры плотности состояний и положение уровня Ферми ( $E_f$ ) в щели подвижности материала.

Пленки углерода изготовлены методом высокочастотного ионно-плазменного распыления мишени из ядерно-чистого графита в аргонно-водородной атмосфере (объемное содержание водорода 15%) на установке УРМ-3.279.014 с генератором ВЧД-2.5113-СД-ЛО1 (номинальная частота 13.56 МГц). Во всех экспериментах давление в камере и мощность распыления поддерживались постоянными (7 мТор и 150 Вт соответственно), а температура подложки ( $T_s$ ) варьировалась в диапазоне от 150 до 400 °С. Расстояние подложка—мишень составляло 65 мм. Напыление углерода осуществлялось на поликорковые подложки с планарными никелевыми электродами (для исследования электрических свойств), на кристаллы NaCl (для контроля структуры и морфологии пленок методами электронной микроскопии и дифракций) и на стеклянные пластины размером 40 × 40 мм (для оптических измерений). Перед напылением проводилась стандартная очистка подложек и поверхности мишени. Для исследований морфологии полученных пленок с их поверхности были изготовлены коллоидные реплики. После оттене-

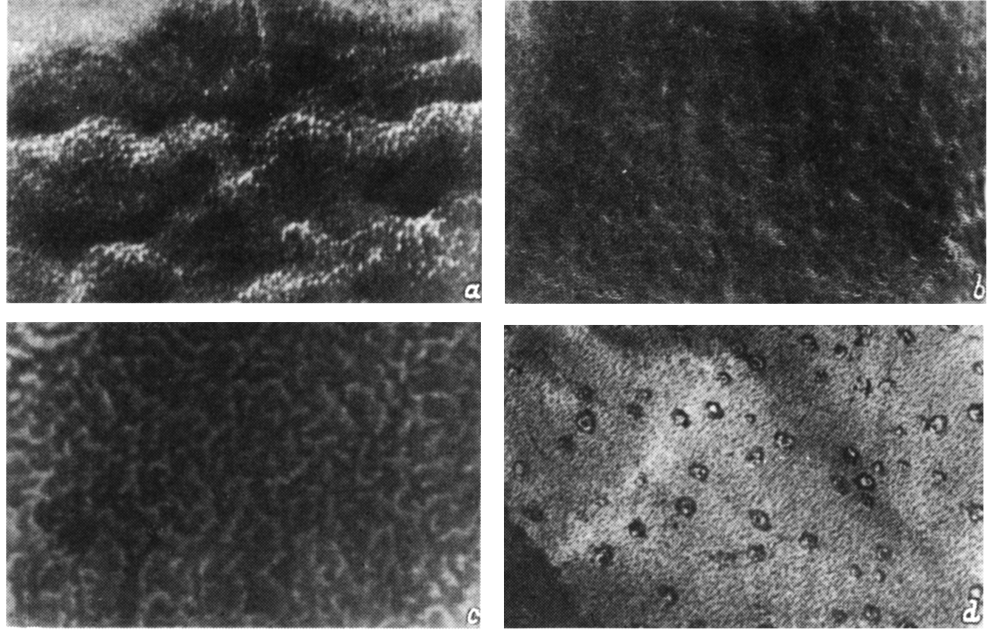


Рис. 1. Изображения реплик с поверхности пленок С : Н. Температуры подложки при получении образцов  $T_s$ , °C: *a* — 150, *b* — 200, *c* — 300, *d* — 400. Увеличение: *a*, *c* — 39 000, *b*, *d* — 15 000.

висмутом они исследовались «на просвет» в электронном микроскопе типа УЭМВ-100 К. Съемка объектов производилась при ускоряющем напряжении 75 кВ. Линейное увеличение изображения варьировалось в пределах  $(1.5 \div 4.0) \cdot 10^4$ .

Электронографические исследования полученных образцов на просвет показали, что пленки углерода, полученные при температурах подложки 150—300 °C, являются аморфными, дифракционная картина представляет собой несколько размытых (диффузных) гало. При увеличении температуры подложки выше 300 °C на фоне диффузных гало начинают формироваться тонкие кольца, характерные для поликристаллической фазы. Электронограммы образца, полученного при  $T_s = 400$  °C, уже представляют собой типичные для аморфно-поликристаллических образцов картины. Электроно-микроскопические исследования показали наличие в образце поликристаллической фазы с размерами поликристаллов 0.10—0.15 мкм (рис. 1, *d*). Морфология поверхности аморфных образцов зависит от температуры подложки, при которой изготовлен образец. Так, для образцов, полученных при  $T_s = 150$  °C, характерна глобулярная поверхность с размерами глобул от 0.2 мкм и более (рис. 1, *a*). С увеличением температуры подложки при осаждении пленки до 200—250 °C поверхность образца сглаживается, глобулы становятся менее выраженными (рис. 1, *b*) и при  $T_s = 250$  °C исчезают. Однако при дальнейшем увеличении температуры подложки до 300 °C морфология поверхности образцов существенно изменяется, появляется четкая структура протяженных канавок шириной 0.02—0.04 мкм (рис. 1, *c*, *d*).

Зависимость темновой электропроводности при комнатной температуре ( $\sigma_{300}$ ) исследованных углеродных пленок от температуры подложки при их изготовлении приведена на рис. 2. Как видно из рисунка, исследованные в работе образцы можно разделить на две группы. Первая группа соответствует образцам с аморфной структурой и характеризуется довольно широким диапазоном изменения значений электропроводности (от  $10^{-10}$ — $10^{-9}$  до  $10^{-5}$ — $10^{-4}$  Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ ). Как отмечалось выше, поверхность образцов, полученных при низких  $T_s$ , имеет

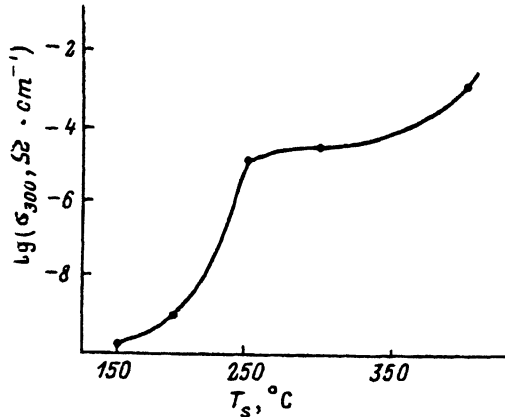


Рис. 2. Зависимость темновой проводимости в пленках при 300 К от температуры подложки при получении образцов.

глобулярное строение. Из рисунка видно, что с увеличением температуры подложки при изготовлении образцов их электропроводность монотонно возрастает от  $10^{-10}$  до  $10^{-3}$   $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Наименьшие значения электропроводности ( $10^{-10}$ — $10^{-9}$   $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) соответствуют образцам, полученным при низких температурах подложки, при которых наблюдалось глобулярное строение поверхности. Исчезновение глобул и сглаживание поверхности с увеличением  $T_s$  в диапазоне до  $250^\circ\text{C}$  ведет к росту электропроводности, который может быть связан с исчезновением потенциальных барьеров для носителей заряда на границах глобул. Дальнейшее увеличение температуры подложки до  $300^\circ\text{C}$  и изменение морфологии поверхности образцов при отсутствии кристаллизации мало влияет на электропроводность. И, наконец, появление в образцах кристаллической фазы при  $T_s > 300^\circ\text{C}$  вновь сопровождается некоторым ростом электропроводности.

Дальнейшие исследования показали, что изменение морфологии углеродных пленок не только сопровождается изменениями  $\sigma_{300}$ , но также приводит к изменению характера температурной зависимости темновой электропроводности. Указанные зависимости получены при изменении температуры образцов в пределах  $20$ — $200^\circ\text{C}$ . На рис. 3, 4 представлены зависимости  $\sigma(1/T)$  для аморфных пленок углерода с выраженным глобулярным строением ( $T_s = 150^\circ\text{C}$ ), со сглаженными глобулами ( $T_s = 200^\circ\text{C}$ ) и при отсутствии глобул на поверхности образца ( $T_s = 250^\circ\text{C}$ ). Очевидно, что общий вид зависимостей изменяется по мере увеличения температуры подложки, однако эти изменения выражены слабее по сравнению с тем, что наблюдалось при исследованиях аналогичных эффектов в аморфном гидрогенизированном кремнии ( $\alpha\text{-Si:H}$ ) [2, 3]. Следует отметить, что при увеличении  $T_s$  выше  $300^\circ\text{C}$ , приводящем к образованию кристаллической фазы в пленках, характер зависимости  $\sigma(1/T)$  не меняется по сравнению с аморфной пленкой, полученной при  $T_s = 250^\circ\text{C}$  (рис. 4). Последнее обстоятельство не позволяет непосредственно связывать наблюдаемые изменения характера зависимости  $\sigma(1/T)$  с переходом от аморфной структуры пленок к аморфно-кристаллической.

Для исследования взаимосвязи между условиями осаждения пленок C:H и характером зависимости  $\sigma(1/T)$  были проведены исследования плотности состояний  $N(E)$  в окрестности уровня Ферми  $E_f$ . Результативность подобного сочетания методов исследования электрических характеристик пленок была выявлена при исследованиях природы эффекта псевдолегирования в  $\alpha\text{-Si:H}$  [2, 3]. Для качественного анализа характера спектра плотности состояний использовался один

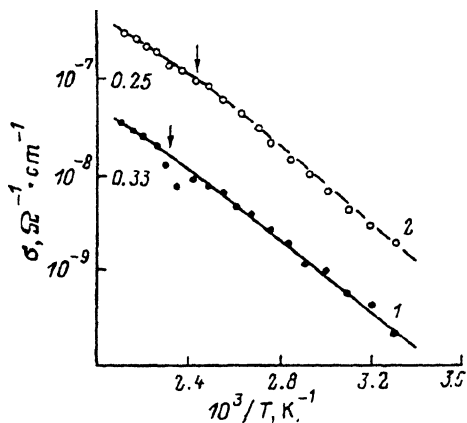


Рис. 3. Температурные зависимости темновой проводимости аморфных образцов С : Н в координатах Аррениуса. Температуры подложки при получении образцов  $T_s$ , °С: 1 — 150, 2 — 200. Указаны точки изменения наклона зависимостей (стрелками) и значения энергии активации проводимости (в эВ) на высокотемпературных участках, слева от стрелок.

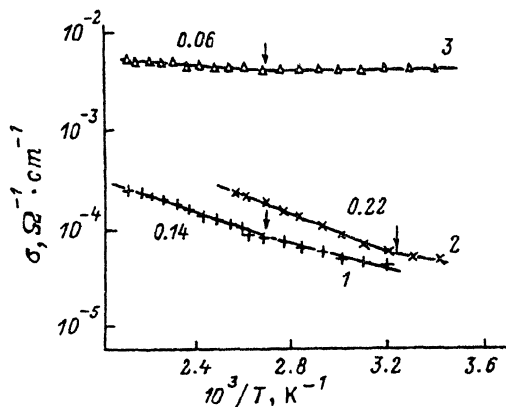


Рис. 4. Температурные зависимости темновой проводимости аморфных и аморфно-кристаллических образцов С : Н в координатах Аррениуса. Температуры подложки при получении образцов  $T_s$ , °С: 1 — 250, 2 — 300, 3 — 400. Указаны точки изменения наклона зависимостей (стрелками) и значения энергии активации проводимости (в эВ) на высокотемпературных участках, слева от стрелок.

из наиболее простых алгоритмов расчета  $N(E)$  по данным метода токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ), — процедура ден-Боера [4].

Исходными данными для расчета спектров плотности состояний по методике [4] являлись вольт-амперные характеристики планарных структур с никелевыми электродами. Экспериментальные точки  $(I_i V_i)$  вольт-амперных характеристик получены при температуре образцов  $T = 300$  К. В пошаговом варианте процедуры ден-Боера усредненная плотность состояний между положениями  $E_{f,i}$  и  $E_{f,i+1}$  уровня Ферми определяется соотношением

$$N(E) = \frac{2\epsilon\epsilon_0\Delta v}{ed^2\Delta E_f}, \quad (1)$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость материала,  $\epsilon_0$  — диэлектрическая постоянная,  $\Delta V = V_i - V_{i+1}$ ,  $e$  — заряд электрона,  $d$  — толщина пленки,  $\Delta E_f = E_{f,i} - E_{f,i+1} = kT \ln(I_{i+1}V_i/I_iV_{i+1})$ ,  $k$  — постоянная Больцмана. Вычислительный эксперимент показал, что разброс расчетных значений  $N(E)$  существенно уменьшается при дополнительном сглаживании исходных данных с помощью алгоритма, использующего принцип медианной фильтрации. Как и в работах [2, 3], энергетическое положение  $E_f$  по отношению к дну зоны проводимости определялось по величине энергии активации из высокотемпературного участка зависимости  $\sigma(1/T)$ , что обусловлено относительно небольшим влиянием статистического сдвига уровня Ферми на характер изменения темновой проводимости образцов на этом участке.

Результаты расчетов спектров плотности состояний сведены на рис. 5. Принимая во внимание влияние статистического сдвига уровня Ферми, нетрудно объяснить характер зависимостей  $\sigma(1/T)$  при различных значениях  $T_s$  (рис. 3, 4). В самом деле, в образцах, изготовленных при низких температурах подложки,  $E_f$  находится на падающем участке  $N(E)$ , так что при нагреве образцов вначале должен наблюдаться довольно резкий рост

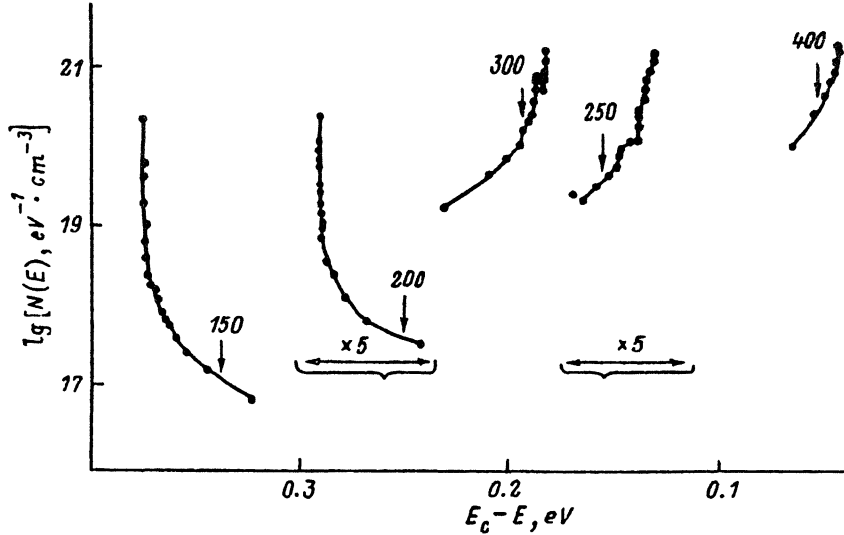


Рис. 5. Результаты расчетов  $N(E)$  по данным метода ТОПЗ. Указаны положения уровней Ферми (стрелками) и соответствующие температуры подложки  $T_s$  (в  $^{\circ}\text{C}$ ) при осаждении пленок С:Н. Горизонтальный масштаб для двух спектров увеличен в 5 раз по отношению к масштабу основного рисунка.

темновой проводимости, который замедляется после достижения уровнем Ферми минимума  $N(E)$ . Такое поведение  $\sigma(T)$  вызвано тем, что при указанном взаимном расположении  $E_f$  и минимуме  $N(E)$  проводимость увеличивается при нагреве не только по активационному механизму, но и вследствие статистического сдвига  $E_f$  в сторону дна зоны проводимости. После достижения уровнем Ферми минимума  $N(E)$  влияние статистического сдвига прекращается, и наклон зависимостей  $\sigma(1/T)$  (рис. 3) уменьшается. Для образцов, полученных при высоких  $T_s$ , наоборот, статистический сдвиг  $E_f$  вначале препятствует росту  $\sigma(T)$ , и лишь после достижения «дна»  $N(E)$  уровнем Ферми наклон зависимости  $\sigma(1/T)$  (рис. 4) возрастает, поскольку теперь он определяется только активационным механизмом.

Итак, увеличение  $T_s$  приводит к смещению  $E_f$  к дну зоны проводимости, т. е. в исследованных образцах наблюдается эффект псевдолегирования. При исследованиях аналогичного эффекта в  $\alpha\text{-Si:H}$  движение уровня Ферми связывалось с появлением в пленках комплексов  $\text{SiH}_n$  ( $n=1, 2$ ), т. е. с изменением состава материала. В настоящей работе исследования состава пленок методами колебательной спектроскопии не проводились. Однако анализ результатов измерений оптических параметров пленок не оставляет сомнений в кардинальном изменении их состава при увеличении  $T_s$  от 200 до 250  $^{\circ}\text{C}$ . С помощью спектрофотометра Specord M-40 были получены спектры пропускания и отражения систем «пленка С:Н—стеклянная подложка» в диапазоне длин волн 200—900 нм с шагом 5 нм. Далее по методике [5] рассчитывались спектральные зависимости компонентов комплексного показателя преломления пленок в указанном диапазоне. Затем вычислялись зависящие от энергии фотона  $\hbar\omega$  значения коэффициента оптического поглощения  $\alpha(\hbar\omega)$ . Наконец, для линейной зависимости  $[\alpha(\hbar\omega)\hbar\omega]^{1/2}$  от  $\hbar\omega$  в области края поглощения определялся тангенс угла наклона  $V$  и с помощью экстраполяции прямой находилась оптическая ширина запрещенной зоны материала  $E_g$  [6]. Полученные результаты представлены на рис. 6. Более чем двукратное увеличение  $E_g$  и четырехкратное увеличение

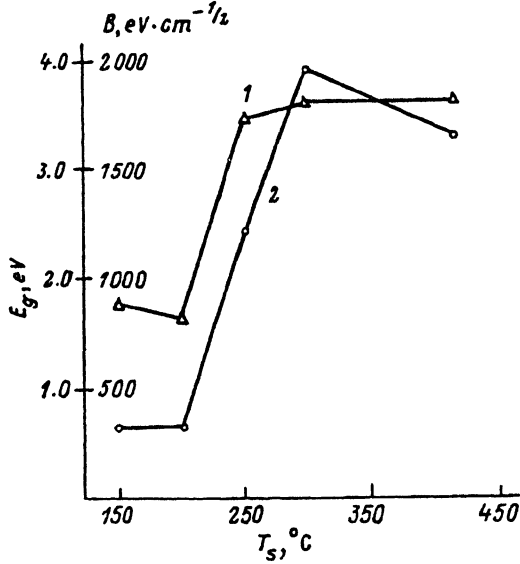


Рис. 6. Зависимости оптических параметров пленок С : Н от температуры подложки, при которой они получены: 1 —  $E_g$ ; 2 —  $B$ .

$B$  в пленках С : Н при изменении  $T_s$  от 200 до 250 °С подтверждает наше предположение о резком изменении состава исследуемых пленок при изменении в указанных пределах температуры подложки. Отметим, что оптическая ширина запрещенной зоны для исследованного нами материала увеличивается при появлении в нем кристаллической фазы, в то время как для большинства известных материалов переход от аморфной модификации к кристаллической сопровождается уменьшением оптической ширины запрещенной зоны. При этом проводимость пленок также изменяется необычно: наблюдается ее рост при увеличении  $E_g$ . Такие особенности С : Н могут быть связаны с изменением аллотропической модификации углерода в составе материала при варьировании  $T_s$ . Кроме того, результаты электронографии свидетельствуют о трансформации структуры исследованных пленок от аморфной к аморфно-кристаллической, что в широком смысле слова также можно отнести к изменению состава пленок. Продолжая аналогию с данными исследований псевдолегирования в  $\alpha$ -Si : Н, следует также отметить еще одну универсальную особенность этого эффекта: уровень Ферми проходит через глубокий минимум плотности состояний при значениях технологических параметров, близких к «критическим». Иными словами, минимум  $N(E_f)$  достигается, как правило, при таком составе пленок, который может быть охарактеризован как промежуточный, пограничный между существенно различающимися составами, формирующимися при крайних значениях технологических параметров из исследованного диапазона. При изменении состава пленок весьма значительным изменениям подвержены также характеристики самих спектров  $N(E)$  (рис. 5).

Приведенные в настоящей работе экспериментальные данные также могут быть существенно дополнены данными количественного анализа результатов электронографических экспериментов, исследований колебательных спектров пленок С : Н, однако такие исследования выходят за рамки этой работы.

Авторы выражают признательность Н. Д. Васильевой за содействие при проведении электронографических исследований пленок С : Н.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] H. Tsai, D. B. Bogy. J. Vac. Sci. Techn. A, **5**, 3287 (1987).
- [2] V. A. Ligachov, V. A. Filikov, V. N. Gordeev. Proc. VII Int. Conf. Thin Film Phys. Appl. Shanghai, SPIE. **1519**. pt. I, 214 (1991).
- [3] В. А. Лигачев, В. Н. Гордеев, В. А. Филиков, Х. Сулеман. ФТП, **25**, 1536 (1991).
- [4] W. den Boer. J. de Phys.: Colloq. **4**, **42**, 451 (1981).
- [5] А. В. Раков. Спектрофотометрия тонкопленочных полупроводниковых структур. М. (1975).
- [6] Л. Лей. В кн.: Физика гидрогенизированного аморфного кремния. Вып. 2 (под ред. Дж. Джоунупулоса, Дж. Люковски). М. (1988).

Редактор Л. В. Шаронова

---