

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТЕТРАЭДРИЧЕСКОГО АМОРФНОГО УГЛЕРОДА

© О.И.Коньков, Е.И.Теруков, И.Н.Трапезникова

Физико-технический институт Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Получена 18 октября 1995 г. Принята к печати 26 октября 1995 г.)

Пленки высоко-тетраэдрического аморфного углерода были получены разложением смеси метана в аргоне/водороде в плазме тлеющего разряда при температурах около 300 К. Исследовались структурные и оптические свойства. В результате были получены оптически прозрачные пленки аморфного углерода с показателем преломления $1.5 \div 2.2$ и полностью $2.75 \div 2.80 \text{ г/см}^3$. Концентрация оптически активных водородных атомов находилась в диапазоне $21 \div 28 \text{ ат\%}$. Отношение sp^3 - и sp^2 -связей лежало в диапазоне $0.80 \div 0.85$. Ширина оптической запрещенной зоны составляла $3.0 \div 3.6 \text{ эВ}$, электронная подвижность $< 2 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, удельное сопротивление $0.01 \div 10^{16} \text{ Ом} \cdot \text{см}$. В спектрах фотолюминесценции обнаружена широкая полоса с максимумом на длинах волн $487 \div 493 \text{ нм}$ и полушириной $60 \div 80 \text{ нм}$.

Аморфные гидрированные материалы на основе углерода занимают широкий спектр в поле аморфных полупроводников. Это обусловлено различным типом связывания атомов углерода в аморфной сетке и различным соотношением sp^3 - и sp^2 -координированных углеродных атомов (sp^3/sp^2). Материал, обладающий высокой твердостью, высокой плотностью, оптически прозрачный и с высокой концентрацией sp^3 -связей принято называть алмазоподобным. Как правило, подобные пленки получают ионно-лучевыми методами с использованием твердых источников углерода [1]. Ряд авторов относят углеродные материалы с высокой долей sp^3 -связей, высокой плотностью, но с меньшей, чем у алмазоподобного углерода, твердостью к группе высокотетраэдрического аморфного углерода (*ht-a-C*) [2]. Такой материал является аналогом тетраэдрических аморфных кремния и германия и находит широкое применение в качестве покрытий и слоев микроэлектронных устройств.

В случае плазменного осаждения, наиболее распространенного способа получения аморфных полупроводников, формируется материал с меньшим количеством sp^3 -связей и с меньшей твердостью [3], что не позволяет его отнести к группе *ht-a-C*.

В настоящей работе представлены результаты по получению в условиях низкотемпературной плазмы и исследованию свойств тетраэдрического гидрированного аморфного углерода.

Пленки получены разложением смеси 12% метана с аргонном/водородом в плазме высокочастотного (ВЧ) тлеющего разряда. Для уменьшения загрязненности растущей пленки, увеличения степени ионизации молекул рабочего газа и усиления степени возбуждения получаемых радикалов и ионов, что необходимо для формирования структуры растущей пленки с большой долей sp^3 -связей и высокой плотностью нами использовались повышенная рабочая частота ВЧ генератора — 40 МГц и специальная модификация реактора, которая может быть названа «системой с квазизамкнутым рабочим объемом». В такой системе область горения разряда механически ограничивается потенциальными и заземленными электродами и цилиндром из диэлектрического материала (мы использовали оптическое кварцевое стекло), находящимся между ними. При этом прокачка рабочего газа осуществляется только через специальные системы отверстий в обоих электродах. Весь комплект из электродов и цилиндра помещается под колпак вакуумной установки, обеспечивающий во время процесса давление на уровне $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. Давление внутри реактора соответствует минимуму кривой Пашена и находится на уровне $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст. В качестве подложек использовался оптический кварц, монокристаллический кремний марки КДБ-20. Толщина пленок была $0.2 \div 0.5$ мкм.

Структурные свойства материала (тип связывания атомов углерода и водорода), количество связанного водорода оценивались с помощью инфракрасной (ИК) спектроскопии. Определялось оптическое пропускание пленок в области $200 \div 1200$ нм, исследовалась фотолюминесценция, измерялся показатель преломления эллипсометрическим методом. Плотность пленок оценивалась взвешиванием. Значения параметров, приближающиеся к соответствующим значениям для алмазоподобного углерода, относятся к пленкам, полученным при разбавлении метана водородом.

В результате экспериментов были получены оптически прозрачные пленки гидрированного аморфного углерода с показателем преломления в интервале $1.5 \div 2.2$. Плотность пленок находилась в пределах $2.75 \div 2.80$ г/см³, что соответствовало значениям плотности алмазоподобных углеродных пленок [2].

В спектрах ИК пропускания образцов обнаруживалась широкая полоса поглощения в области $2800 \div 3000$ см⁻¹, соответствующая модам растяжения CN_n -связей. Согласно предложенной в [4] методике, полоса разлагалась на ряд составляющих полос с максимумами 2870 см⁻¹ ($sp^3 - CH_3$), 2925 см⁻¹ ($sp^3 - CH_2$), 2960 см⁻¹ ($sp^3 - CH_3$), 3050 см⁻¹ ($sp^2 - CH$) и анализировалась относительная гибридизация углеродных атомов как отношение sp^3/sp^2 . Так, после разложения было получено отношение sp^3/sp^2 порядка $0.90 \div 0.85$, координационное число углерода 3.78, количество оптически активного водорода $21 \div 28$ ат% (рис. 1).

Поскольку мы пользовались методиками, позволяющими учитывать только оптически связанный водород и оптически активные комплексы ($C-N_n$), то можно допустить, что часть несвязанных атомов

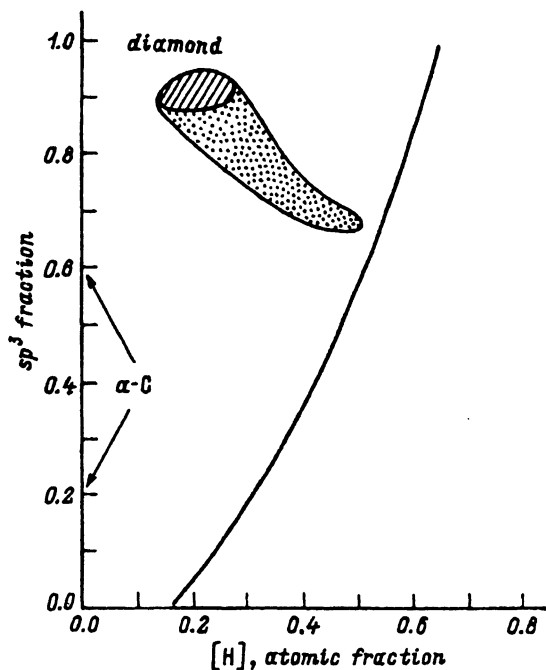


Рис. 1. Зависимость доли sp^3 -гибридизированных атомов углерода от содержания водорода (диаграмма Ангуса): область результатов для пленок α -C:H (точки), ht - α -C (штриховка), полученных в данной работе.

углерода (как правило межузельного типа) может изменить соотношение sp^3 - и sp^2 -связей. Во избежание неточностей при характеристике материала мы учитывали также форму оже-спектра углерода, которая, как известно, различается в случаях преобладания sp^3 - или sp^2 -фазы (алмаз или графит) [5].

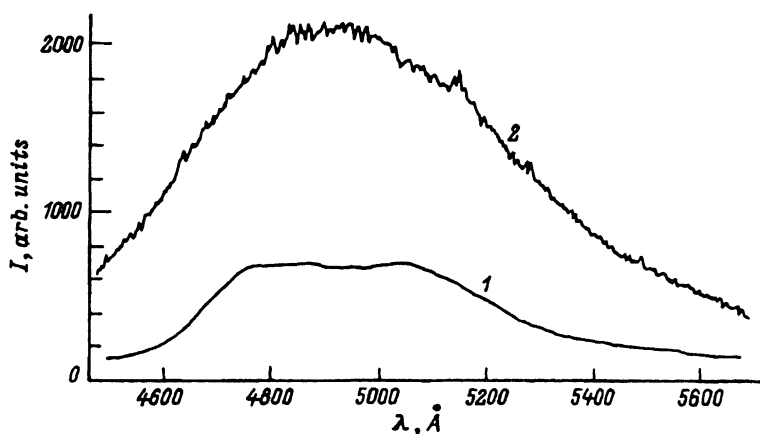


Рис. 2. Характерные спектры фотолюминесценции пленок ht - α -C, выращенных при разбавлении метана водородом (1) и аргоном (2). Возбуждение излучением He-Cd-лазера (длина волны 4416 Å).

Для характеризованных подобным образом материалов снимался край оптического пропускания. При этом наблюдалась обычная для углерода форма края оптического поглощения, свидетельствующая о наличии широких хвостов плотности состояний [6]. Оптическая ширина запрещенной зоны E_g^{opt} , определенная экстраполяцией зависимости коэффициента поглощения света α от энергии фотонов в виде $\alpha(\hbar\omega)^{1/2} - (\hbar\omega - E_g^{opt})$ к $\alpha = 0$, составляла $3.0 \div 3.6$ эВ.

В спектрах фотolumинесценции (ФЛ) пленок наблюдалась широкая бесструктурная полоса с максимумом на длинах волн $\lambda = 487 \div 492$ нм и шириной $60 \div 80$ нм (рис. 2). При этом интенсивность ФЛ (I) пленок, выращенных в присутствии аргона, значительно выше, чем пленок, полученных при добавлении водорода, что согласуется с результатами работы [6] и находится в рамках предлагаемой там модели структурного строения аморфного углерода. Так, понятно, что в случае присутствия при росте пленки аргона материал содержит большее количество светоизлучающих наногранул графитовой фазы, которые обеспечивают большую интенсивность ФЛ. Исследования ФЛ в широком диапазоне температур, $4.2 \div 300$ К, показали, что форма спектра, полуширина и положение максимума в a -C:H не изменяются, наблюдается перекрытие высокоэнергетического спектра ФЛ с урбаховским краем поглощения [7].

Характеристики полученных пленок были исследованы нами ранее [8]: проводимость менее 10^{-12} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ при 300 К, энергия активации проводимости $1.6 \div 2$ эВ, электронная дрейфовая подвижность порядка 2 см 2 /В·с. Представление полученных нами результатов на диаграмме, предложенной Ангусом для характеристики углеродных материалов [9] (рис. 1), позволяет сделать заключение о том, что плазменным методом разложения метана при комнатной температуре возможно получение пленок ht - a -C.

Работа выполнена при частичной поддержке Аризонского университета и Российского Фонда фундаментальных исследований (грант № 96-02-16851-а).

Список литературы

- [1] D.R. Mc Kenzie. Phys. Rev. Lett., **67**, 773 (1991).
- [2] D.R. Mc Kenzie, D. Muller, B.A. Pailthorpe, Z.H. Wang, E. Kravtchinskaja, D. Segal. Diam. Rel. Mater., **1**, 51 (1991).
- [3] M.A. Tamor. Appl. Phys. Lett., **58**, 592 (1991).
- [4] B. Dischler, A. Bubenzer, P. Koidl. Sol. St. Commun., **48**, 105 (1983).
- [5] С.Н. Михайлов, И.Н. Трапезникова, Е.И. Теруков. В сб.: Тезисы Всесоюзного семинара по аморфным полупроводникам и их применениям (Л., 1991) с. 72.
- [6] S.V. Chernyshov, E.I. Terukov, V.A. Vassilyev, A.S. Volkov. J. Non-Cryst. Sol., **134**, 218 (1991).
- [7] А.А. Бабаев, М.Ш. Абдулвагабов, И.Н. Трапезникова, Е.И. Теруков. Неорг. матер., **27**, 2205 (1991).
- [8] О.И. Коньков, И.Н. Трапезникова, Е.И. Теруков. ФТП, **28**, 1406 (1994).
- [9] J.C. Angus. Diam. Rel. Mater., **1**, 61 (1991).

Редактор Л.В. Шаронова

Producing and properties of low-temperature tetrahedral carbon films

O.I. Kon'kov, I.N. Trapeznikova, E.I. Terukov

Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St.Petersburg, Russia

The films of high-tetrahedral amorphous carbon were produced by decomposition of methane in Ar/H₂ glow discharge plasma at the temperatures about 300 K. Structural and optical properties of deposited films were investigated.

As a result optical transparent amorphous carbon films with refractive index $1.5 \div 2.2$ and density $2.75 \div 2.80 \text{ g/cm}^3$ were obtained. The concentration of optically active hydrogen atoms was about $21 \div 28 \text{ at.}\%$. The sp^3/sp^2 ratio laid in the range $0.80 \div 0.85$. The optical bandgap was $3.0 \div 3.6 \text{ eV}$, electron mobility $\sim 2 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, conductivity $10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Photoluminescence spectra had a wide intensive band with maximum at $487 \div 493 \text{ nm}$ and width of $60 \div 80 \text{ nm}$.
