

ТЕРМИЧЕСКАЯ ЭФФУЗИЯ ВОДОРОДА В ПЛЕНКАХ a -C : H, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

Абдулвагабов М. Ш., Байков Ю. М., Жданович Н. С.,
Косарев А. И., Цветков В. Ф.

Исследована термическая эффузия (ТЭ) водорода в пленках a -C : H, полученных из смеси 10 % $CH_4 + 90$ % Ag методом плазмохимического газофазного осаждения в ВЧ разряде. Обнаружено, что ТЭ водорода в исследованных пленках имеет одну характерную температуру для «алмазоподобных» и две — для «графитоподобных» пленок. Из сравнения результатов ТЭ и ИК спектроскопии оценено содержание водорода в исследованных пленках. Из кинетики ТЭ и изменения ИК поглощения пленок в процессе отжига делаются выводы о форме связывания водорода в них.

Структура и свойства пленок a -C : H зависят от содержания водорода и типа химических связей, которые он образует с решеткой. Исследование термической эффузии (ТЭ) водорода наряду с определением термической стабильности материала позволяет получить информацию о концентрации водорода в материале, а также судить о характере связи водорода с решеткой. ТЭ в пленках a -C : H изучалась в ряде работ. Так, Вилд и др. [1] измеряли ТЭ в пленках a -C : H в зависимости от потенциала смещения (V_b) и нашли, что с ростом V_b от 50 до 500 В пороговая температура ТЭ возрастает от 300 до 600 °C. Ваганабе и др. [2], исследуя термическую стабильность a -C : H, полученного в тлеющем разряде, установили, что при нагревании до 350 °C толщина пленок и оптическая ширина зоны уменьшаются не более чем на 10 %, при более высоких температурах происходит разложение пленок на летучие компоненты (CH_4 , C_2H_2 и др.). Надлер и др. [3] изучали влияние термического отжига на пленки, полученные разложением углеводородов; при $T_a = 500$ °C они наблюдали потерю водорода из состояний sp^3 и образование C=C-связей, сопровождающееся уменьшением прозрачности пленок.

Исследуя пленки a -C : H, полученные методом плазмохимического газофазного осаждения, мы наблюдали изменение в широких пределах структуры аморфной сетки, связи водорода с сеткой, а также электронных свойств таких пленок [4]. Можно было предположить, что ТЭ водорода происходит неодинаково для пленок a -C : H с разной структурой, и поэтому представляло интерес исследовать ТЭ водорода в таких пленках и сопровождающие ТЭ изменения в их структуре.

В данной работе исследовалась ТЭ водорода в пленках a -C : H, полученных разложением смеси 10 % $CH_4 + 90$ % Ag в плазме ВЧ разряда в реакторе емкостного типа. В зависимости от условий получения структура и свойства пленок a -C : H изменялись в широких пределах — от «графитоподобных» (обладающих сравнительно высокой электропроводностью, большой величиной оптического поглощения при $h\nu < 2.5$ эВ, наличием некоторого поглощения на 1600 см^{-1} в ИК спектре, приписываемого обычно присутствию в аморфной сетке C=C-связей) до «алмазоподобных» (с низкой электропроводностью, слабым поглощением при $h\nu < 2.5$ эВ, отсутствием поглощения на 1600 см^{-1}) [4]. Разумеется, это — условное разделение пленок a -C : H на графитоподобные и алмазоподобные и основано оно прежде всего на данных по структуре ближнего

порядка [5]; электрические, оптические и другие свойства дают лишь дополнительную информацию в пользу того или иного.

Измерение ТЭ проводилось следующим образом: температура образца, помещенного в реактор с известным объемом, соединенный с масс-спектрометром, ступенчато повышалась и выдерживалась на каждой ступеньке в течение определенного времени (~ 30 мин), при этом контролировались давление в реакторе и пик водорода в масс-спектре. Если наблюдалось выделение водорода, то температура не поднималась до выхода сигнала на насыщение; затем реактор откачивался до исходного давления и продолжалось повышение температуры. На рис. 1 представлены типичные результаты экспериментов по ТЭ в пленках a -C : H. Наблюдалось два типа термоэффузии: с двумя характерными температурами (рис. 1, а) и с одной (рис. 1, б). Первый тип ТЭ характерен для графито-

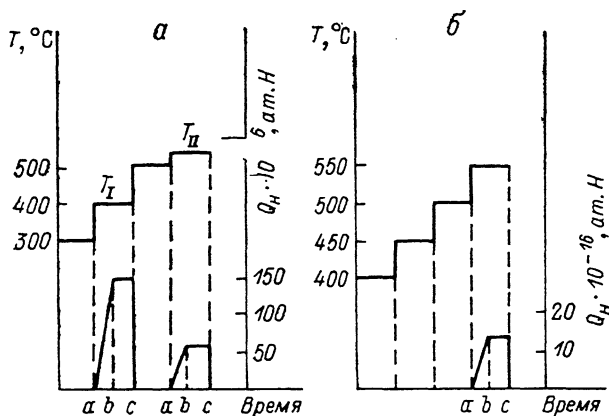


Рис. 1. Схематическое изображение ТЭ водорода в пленках a -C : H в случае двух (а) и одной (б) стадий.

a — начало ТЭ, b — окончание ТЭ, c — откачка выделившегося газа. Q_H — количество выделившегося водорода.

подобных пленок, а также пленок «полимерного типа» (широкозонных, но, например, полученных при сравнительно низкой температуре). Второй тип ТЭ наблюдался в алмазоподобных пленках a -C : H. Структура ближнего порядка была в них исследована ([5]) и наблюдалась корреляция данных по ТЭ со структурой. Выделение водорода во всех случаях происходило по линейному закону (рис. 2) (реакция нулевого порядка [6]). При давлениях, использованных в экспериментах, эта реакция необратима. Поэтому такой закон, по-видимому, свидетельствует о том, что скорость ТЭ не зависит от концентрации водорода в твердой фазе, а определяется скоростью процессов на границе, которая включает внутренние поверхности (столбы или поры, например), имеющие выход наружу.

Изменение химической связи водорода с решеткой после разных стадий ТЭ исследовалось с помощью ИК спектроскопии. На рис. 3 приведены типичные ИК спектры в области валентных колебаний связей C—H после ТЭ при T_I и T_{II} (рис. 1, а) для пленки со структурой, приближающейся к алмазоподобной, но еще имеющей две стадии ТЭ.

В случае алмазоподобных пленок ТЭ имеет один пик при $T=520$ — 540 °C. В этих пленках в исходном ИК спектре имеется сильное поглощение на валентных колебаниях связей C—H в группах CH_n в sp^3 -конфигурации (2800 — 3000 cm^{-1}) и полосы поглощения на деформационных колебаниях этих же связей (1375 и 1450 cm^{-1}). О наличии некоторого количества углерода в sp^2 -конфигурации говорит лишь слабое поглощение в области 3050 cm^{-1} , проявляющееся в виде «плеча» на коротковолновом крыле полосы поглощения 2800 — 3000 cm^{-1} (рис. 3). Никаких следов поглощения на 1600 cm^{-1} , обусловленного наличием двойных связей C=C, в спектрах таких пленок не обнаружено. Заметного поглощения на 1600 cm^{-1} нет в спектрах таких пленок и после термообработок (ТО) (использовались температуры до 600 °C).

В исходных спектрах графитоподобных пленок поглощение в области $2800-3000 \text{ см}^{-1}$ обычно слабее, чем для алмазоподобных, а плечо у 3050 см^{-1} более выражено. В спектрах таких пленок и до отжига наблюдается слабая полоса у 1600 см^{-1} , причем ее интенсивность сильно увеличивается после первой же стадии ТЭ водорода. ТЭ водорода в графитоподобных пленках происходит при более низких температурах, чем в алмазоподобных. Самые низкие температуры для ТЭ в графитоподобных пленках составляют $300 (T_I)$ и $430 \text{ }^\circ\text{C} (T_{II})$ в исследованных образцах.

После каждой стадии ТЭ в исследованных пленках $a\text{-C} : \text{H}$ наблюдается уменьшение поглощения в области $2800-3000$ и на 1375 и 1450 см^{-1} , т. е. происходит уход водорода из групп CN_n в sp^3 -конфигурации. Поглощение в области 3050 см^{-1} во всех исследованных пленках при отжиге до $600 \text{ }^\circ\text{C}$ сохраняется

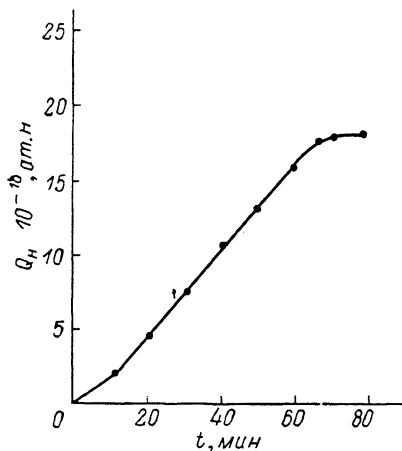


Рис. 2. Зависимость количества водорода, выделяющегося при данной температуре из пленки $a\text{-C} : \text{H}$, от времени отжига.

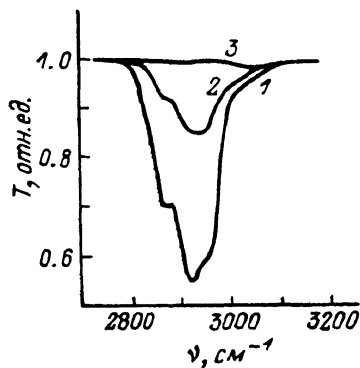


Рис. 3. ИК-пропускание пленки $a\text{-C} : \text{H}$ в области валентных колебаний групп CN_n . 1 — до отжига, 2 — после ТЭ при T_I , 3 — после ТЭ при T_{II} .

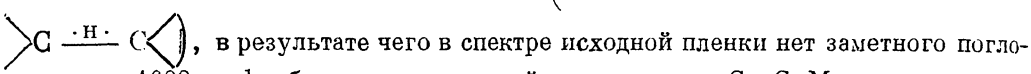
(рис. 3). Пленки с алмазоподобной сеткой после таких ТО сохраняют значительную прозрачность для ИК-излучения.

Большинство исследованных пленок является [скорее промежуточным, чем обладающим чисто алмазоподобной или графитоподобной сеткой]. В промежуточных пленках со структурой, приближающейся к графитоподобной, основная эффузия водорода может происходить при 400 , а выделение H при $300 \text{ }^\circ\text{C}$ быть слабо выраженным. В таких пленках можно иногда наблюдать выделение некоторого количества водорода и при температуре выше $500 \text{ }^\circ\text{C}$. В пленках промежуточного типа, приближающихся к алмазоподобным, наблюдаются обычно две стадии ТЭ: низкотемпературная фаза при температуре ~ 400 , а высокотемпературная — при $\sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$ (спектр именно такой пленки приведен на рис. 3). Пленки, выращенные на разных подложках в одном технологическом режиме, могут иметь разную степень графитизации — пленки на кристаллическом кремнии ближе к алмазоподобным, чем выращенные на кварце.

Оказалось, что для оценки содержания водорода в исследованных пленках по интегральному поглощению в полосе валентных колебаний связей $\text{C}-\text{H}$ нельзя воспользоваться взятыми из литературы коэффициентами пропорциональности, так как при этом получается явно завышенное содержание H , особенно в алмазоподобных пленках, не согласующееся с ТЭ и другими данными. Сравнение результатов ТЭ и ИК-спектроскопии позволило оценить содержание водорода в исследованных алмазоподобных пленках в $\sim 10 \text{ ат}\%$, а в графитоподобных — $\sim 25 \text{ ат}\%$. Оценки эти не претендуют на высокую точность, ибо некоторое количество H после проведенных термообработок еще остается в пленках. С другой стороны, в ТЭ дает вклад не только химически связанный водород, который регистрирует ИК-спектроскопия, но также водород, сорбированный на поверхности. Анализ данных по ТЭ водорода говорит о том, что

прогрева до $\sim 600^\circ\text{C}$ примерно 20 % от первоначального содержания водорода остается в пленках.

Следует также обратить внимание на изменения в интенсивности поглощения на 1600 см^{-1} в процессе ТО в графитоподобных пленках. В таких пленках следы поглощения в этой области, как отмечалось выше, наблюдаются и до отжига, а при первой же ТО это поглощение заметно возрастает. Все следующие ТО мало влияют на его интенсивность, хотя продолжается уменьшение интенсивности поглощения на $2800\text{—}3000\text{ см}^{-1}$. Наблюдаемое поведение полосы 1600 см^{-1} можно объяснить, если предположить, что кроме обычных CN_n -групп в пленках есть еще некоторое количество водорода в состоянии, «разрыхляющем» двойные углеродные связи (это могут быть конфигурации типа



в результате чего в спектре исходной пленки нет заметного поглощения на 1600 см^{-1} , обусловленного двойными связями $\text{C}=\text{C}$. Можно предположить также, что в этом случае на низкотемпературной стадии ТЭ уход атомов Н из подобных состояний ведет к «восстановлению» двойных связей $\text{C}=\text{C}$ (т. е.

в результате получают конфигурации $\text{>C}=\text{C}<$) и резкому усилению поглощения на 1600 см^{-1} . Этот процесс, по-видимому, и имеет место в графитоподобных пленках при 300°C . Образование дополнительных двойных углеродных связей ведет к уплотнению таких пленок и уменьшению их толщины на несколько процентов, что и наблюдается в исследованных графитоподобных образцах.

Следующие, более высокотемпературные, стадии ТЭ мало влияют на интенсивность полосы 1600 см^{-1} и уменьшают (в конечном итоге до нуля) поглощение на $2800\text{—}3000\text{ см}^{-1}$, т. е. на этих стадиях водород уходит в основном из групп CN_n , заканчивающих углеродные цепочки. Интенсивного образования двойных связей $\text{C}=\text{C}$ может при этом и не происходить, поскольку водород в группах CN_3 и CN_2 локализован преимущественно на внутренних поверхностях, а не в объеме тетраэдрической углеродной сетки. Существование нескольких характерных температур ТЭ в пленках $a\text{-C}:\text{H}$ отражает различия в структуре пленок разного типа и в первую очередь, на наш взгляд, различия в характере внутренних границ. Этот вывод подтверждается и тем, что в исследованных пленках уменьшение поглощения на $2800\text{—}3000\text{ см}^{-1}$ происходит в результате ТЭ таким образом, что нельзя связать разные температурные стадии ТЭ с уходом водорода из различных групп — CN_2 или CN_3 , поскольку полоса поглощения, состоящая из нескольких мод, соответствующих колебаниям связей C—H в CN_2 - и CN_3 -группах, уменьшается как целое, не меняя существенно своей формы (рис. 3).

Таким образом, экспериментальные результаты, включая кинетику ТЭ, могут быть объяснены в предположении, что водород находится в пленках $a\text{-C}:\text{H}$ в нескольких состояниях. В исследованном интервале температур при ТЭ из пленок выделяется водород, находящийся: 1) на внешних и внутренних поверхностях и границах в группах CN_2 и CN_3 в sp^3 -конфигурации, уходящий из графитоподобных пленок при $\sim 400^\circ\text{C}$, а из алмазоподобных — при $\sim 550^\circ\text{C}$ и дающий основной вклад в ТЭ (при 300°C выделяется лишь небольшая часть общего количества водорода); 2) в состоянии, разрыхляющем углеродные двойные связи. В этом случае низкотемпературная стадия ТЭ ведет к образованию $\text{C}=\text{C}$ -связей в графитоподобных пленках. В исследованной области спектра мы не обнаружили полос поглощения, которые можно было бы приписать этому гипотетическому состоянию Н. Это модель, которая, на наш взгляд, хорошо объясняет образование и кинетику полосы поглощения 1600 см^{-1} , появляющейся в результате ТЭ в графитоподобных пленках, но для окончательного вывода необходимы, конечно, дополнительные исследования. Некоторое количество водорода после отжига при использованных температурах (до 600°C) остается в аморфной сетке, обуславливая сохранение слабой полосы поглощения 3050 см^{-1} и прозрачности материала в ИК области. Наблюдаемое уменьшение толщины в результате ТЭ в исследованных графитоподобных пленках составляет менее 10 %.

- [1] Wild Ch., Koidl P. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. N 19. P. 1506—1508.
- [2] Watanabe I., Okumura T. // Japan J. Appl. Phys. Pt I. 1986. V. 25. N 12. P. 1851—1854.
- [3] Nadler M. P., Donovan T. M., Green A. K. // Thin Sol. Films. 1984. V. 116. N 1-3. P. 241—247.
- [4] Косарев А. И., Абдулвагабов М. Ш., Байков Ю. М., Жданович Н. С., Андреев А. А., Лихолетов Ю. В., Цветков В. Ф. // Тез. докл. семинара «Аморфные полупроводники и диэлектрики на основе кремния в микроэлектронике». Одесса, 1989. С. 60.
- [5] Абдулвагабов М. Ш., Косарев А. И., Лихолетов Ю. В., Цветков В. Ф. // Тр. IX Межд. конф. «Некристаллические полупроводники-89». Ужгород, 1989. Т. 3. С. 123—125.
- [6] Захарьевский М. С. Кинетика и катализ. Л., 1963.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Получена 3.01.1990
Принята к печати 10.09.1990