

02:05;11;12

## **Влияние азота на оптические и механические свойства алмазоподобных углеродных пленок**

© Н.И. Клюй

Институт физики полупроводников НАН Украины, Киев

Поступило в Редакцию 3 декабря 1997 г.

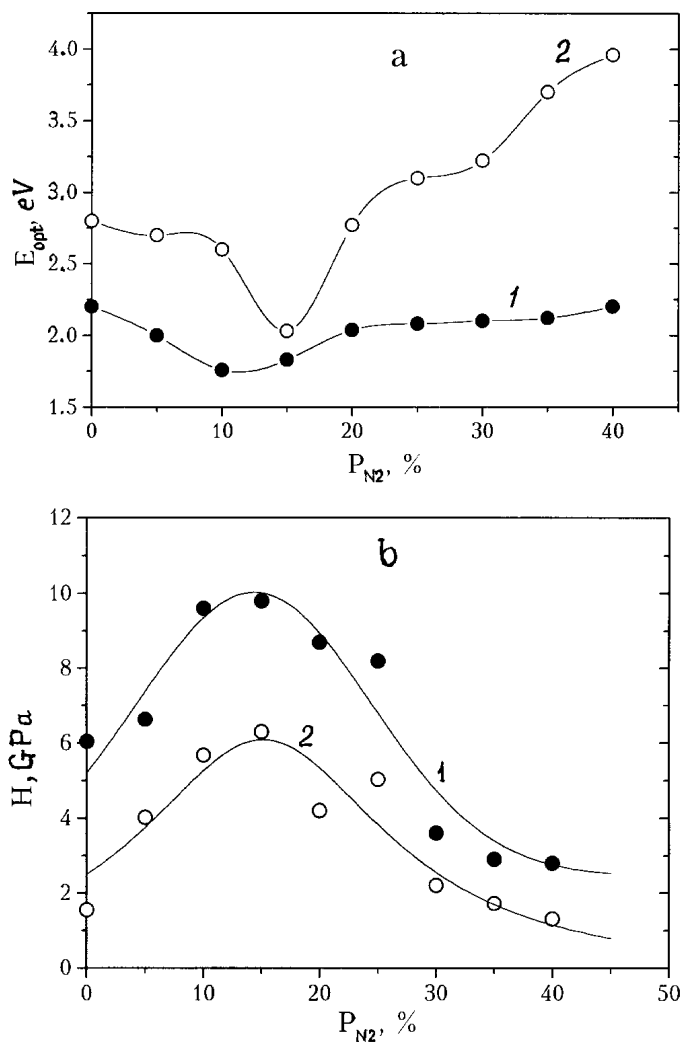
Исследованы оптические и механические свойства алмазоподобных углеродных пленок, полученных методом плазмохимического осаждения, в зависимости от содержания азота в газовой смеси. Немонотонный характер изменения оптической ширины запрещенной зоны и микротвердости пленок интерпретируется в рамках модели, учитывающей влияние азота на их структуру. Показана перспективность использования азотосодержащих алмазоподобных углеродных пленок в качестве защитных и просветляющих покрытий для кремниевых солнечных элементов.

Большой интерес исследованию алмазоподобных пленок углерода (АППУ) обусловлен их перспективностью для применения в качестве защитных и просветляющих покрытий в приборах современной оптоэлектроники [1,2]. С другой стороны, АППУ могут использоваться для снижения работы выхода полевых эмиттеров [3], разработки светоизлучающих структур [4], модификации свойств пористого кремния [5] и т.д. Свойства АППУ могут изменяться в широких пределах при изменении условий осаждения. В методе плазмохимического осаждения (CVD), наиболее широко используемом для нанесения АППУ, одним из таких параметров является состав газа в реакционной камере. При этом в ряде работ было показано, что существенное влияние на свойства АППУ оказывает азот при его добавлении в газовую смесь даже в небольших количествах [6,7]. В то же время вследствие использования различных методов и режимов осаждения механизм влияния азота на свойства АППУ однозначно не установлен, а полученные результаты зачастую противоречивы. В этой связи не вызывает сомнения актуальность изучения влияния азота на оптические и механические свойства АППУ, что и определяет цель настоящей работы. Кроме того, оптические и

механические свойства в основном и определяют области практического применения АППУ, например в качестве защитных и просветляющих покрытий для солнечных элементов (СЭ).

Используемые в настоящей работе АППУ осаждались из плазмы ВЧ-разряда (13.56 МГц) емкостного типа при низком давлении газа в реакционной камере ( $P = 0.2\text{--}0.8$  Торг). В качестве рабочей смеси использовалась смесь газов  $\text{CH}_4:\text{H}_2:\text{N}_2$ , причем пленки с различным содержанием азота были получены постепенным замещением водорода азотом при фиксированном ВЧ-смещении на подложке (1990 В) и при комнатной температуре. Оптические свойства АППУ исследовались с помощью спектрального эллипсометра с вращающимся анализатором в спектральном интервале 1.5–5.5 eV. Из измеренных спектральных зависимостей оптических констант с помощью известного соотношения Тауца определялись значения оптической ширины запрещенной зоны ( $E_{opt}$ ). Значения показателя преломления ( $n$ ), коэффициента экстинкции ( $k$ ) и толщины пленок ( $d$ ) на длине волны  $\lambda = 632.8$  nm определялись на лазерном эллипсометре ЛЭФ-3М. Механические свойства пленок исследовались с помощью прибора "Nano Indenter-2" (Nano Instruments Inc., Ноксвилл США). Средние значения микротвердости ( $H$ ) определялись в результате усреднения по 10 измерениям. Для исследований использовался индентор Берковича при нагрузке 0.1 g. Все эксперименты выполнялись при комнатной температуре.

На рисунке, *a* представлены зависимости  $E_{opt}$  от содержания азота в газовой смеси ( $P_{\text{N}_2}$ ). Как видно из рисунка, при добавлении азота в газовую смесь в концентрациях до 10–15%  $E_{opt}$  уменьшается, а при дальнейшем увеличении  $P_{\text{N}_2}$  начинает расти и при  $P_{\text{N}_2} = 40\%$  достигает значения 3.96 и 2.2 eV для пленок, полученных при давлении газа в реакционной камере  $P = 0.8$  и  $P = 0.2$  Торг соответственно. При этом микротвердость пленок (см. рисунок, *b*), наоборот, вначале увеличивается (при  $P_{\text{N}_2} < 15\%$ ), а затем (при  $P_{\text{N}_2} > 15\%$ ) снова уменьшается. Такой немонотонный характер изменения  $E_{opt}$  и  $H$  обусловлен влиянием азота на структуру получаемых пленок и может быть объяснен в рамках следующей модели. При незначительном содержании азота в газовой смеси, а следовательно, и в пленке атомы азота встраиваются главным образом на границах  $sp^2$ -кластеров. В этом случае азот, нарушая симметрию графитных колец, приводит к увеличению содержания  $sp^2$ -разупорядоченной фазы в пленке [6,7]. Это в свою очередь должно вызывать уменьшение  $E_{opt}$  и увеличение микротвердости, что



Зависимости оптической ширины запрещенной зоны  $E_{opt}$  (a) и микротвердости  $H$  (b) пленок a-C:H:N от содержания азота в газовой смеси  $P_{N_2}$ . 1 —  $P = 0.2$  Торр; 2 —  $P = 0.8$  Торр.

Параметры АППУ, значения кпд кремниевых СЭ до и после нанесения АППУ

№ образца	АППУ					кпд СЭ, %
	$d$ , nm	$n$	$k$	$E_{opt}$ , eV	$H$ , GPa	
1	—	—	—	—	—	10.4
1a	67	2.07	0.12	1.77	9.6	14.0
1b*	67	2.07	0.12	1.77	9.6	14.0
2	—	—	—	—	—	11.2
2a	1500	1.65	0.005	3.96	1.32	10.3
2b**	1500	1.66	0.006	3.93	1.32	10.2
2c***	—	—	—	—	—	4.3

\* Образец 1a после отжига 350°C в течение 1 h в атмосфере азота.

\*\* Образец 2a после мультиэнергетической имплантации ионов  $H^+$  с энергиями 50 и 100 keV и дозами  $3.3 \cdot 10^{15} + 3.3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ .

\*\*\* Образец 2 после мультиэнергетической имплантации ионов  $H^+$  с энергиями 50 и 100 keV и дозами  $3.3 \cdot 10^{15} + 3.3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ .

и наблюдается в эксперименте. Данный вывод также подтверждается увеличением  $n$  и  $k$  пленок при увеличении  $P_{N_2}$  до 15–20% (результаты не представлены). При дальнейшем увеличении  $P_{N_2}$  избыточный азот начинает встраиваться между  $sp^2$ -кластерами, приводя к уменьшению внутренних механических напряжений и стимулируя формирование  $sp^3$ -координированных связей углерод–водород. В этом случае пленки становятся менее плотными и более прозрачными, что проявляется в росте  $E_{opt}$  (см. рисунок, *a*) и уменьшении  $n$  и  $k$ . Естественно, микротвердость пленок также должна уменьшаться (см. рисунок, *b*). В случае  $P = 0.8 \text{ Torr}$  и  $P_{N_2} = 40\%$  значения  $E_{opt}$  и  $H$  свидетельствуют о формировании полимероподобной пленки с высоким содержанием водорода. Влияние давления в камере на свойства углеродных пленок обусловлено изменением кинетической энергии ионов в плазме и обсуждалось ранее [7,8].

Для иллюстрации возможностей практического применения полученных пленок  $a\text{-C:H:N}$  в качестве защитных и просветляющих покрытий они наносились на кремниевые СЭ. Параметры пленок и значения коэффициента полезного действия (кпд) СЭ до и после нанесения пленок представлены в таблице. Отметим, что использовались пленки двух типов. В качестве просветляющих покрытий использовались пленки,

полученные при  $P = 0.2 \text{ Torr}$  и  $P_{N_2} = 10\%$  (см. образцы серии 1 в таблице). В этом случае значение показателя преломления пленки  $n = 2.07$  хорошо соответствует условию оптимального просветления:  $n_{film} = (n_{Si})^{1/2}$  [9] для однослойного покрытия. Достаточно большое значение  $k$  и малое  $E_{opt}$  не играют определяющей роли, так как при использованных толщинах пленки потери на поглощение света незначительны. Как видно из таблицы, нанесение просветляющей пленки  $a\text{-C:H:N}$  позволяет увеличить КПД СЭ почти в 1.4 раза (обр. 1 *a*). При этом пленки характеризуются достаточно высокой термостабильностью, так как термический отжиг не повлиял ни на оптические свойства пленок, ни на характеристики СЭ (обр. 1 *b*). Достаточно высокие значения твердости пленок серии 1 важны для наземного применения СЭ. Пленки  $a\text{-C:H:N}$  могут использоваться в качестве защитных покрытий, например, для СЭ космического применения. В этом случае для защиты от протонов солнечного ветра и ультрафиолетового излучения необходимо нанесение толстых пленок. Для этой цели наиболее подходят пленки, полученные при  $P = 0.8 \text{ Torr}$  и  $P_{N_2} = 40\%$  (см. образцы серии 2 в таблице), характеризующиеся малыми значениями  $k$  и большими значениями  $E_{opt}$ . В этом случае потери на поглощение света в пленке толщиной  $1.5 \mu\text{m}$  приводят к уменьшению КПД СЭ с таким покрытием не более чем на 1% (обр. 2 *a*). Облучение протонами структуры  $a\text{-C:H:N} + \text{СЭ}$  не приводит к ухудшению характеристик СЭ (обр. 2 *b*), что свидетельствует о высокой радиационной стойкости использованных пленок. В то же время КПД незащищенного СЭ после облучения катастрофически падает (обр. 2 *c*).

Таким образом, как следует из полученных результатов, изменение содержания азота при фиксированных остальных параметрах осаждения существенным образом влияет на структуру АППУ углерода и позволяет в широких пределах изменять их оптические и механические свойства. Использование АППУ в качестве просветляющих или защитных покрытий позволяет существенно повысить КПД и радиационную стойкость кремниевых СЭ.

Работа выполнена при поддержке Миннауки Украины (проект № 4.4/406) и Украинского научно-технологического центра (проект № 382).

## Список литературы

- [1] *Semenovich V.A., Klyui N.I., Kostylyov V.P.* et al. // Journal of CVD. 1997. V. 5. N 3. P. 213–219.
- [2] *Allon-Alaluf M., Appelbaum J., Maharizi M.* et al. // Thin Solid Films. 1997. V. 303. N 8. P. 273–276.
- [3] *Evtukh A.A., Litovchenko V.G., Marchenko R.I.* et al. // J. Vac. Sci. Technol. 1996. V. B14. N 3. P. 2130–2134.
- [4] *Kim S.B., Wager J.F.* // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. N 19. P. 1880–1881.
- [5] *Piryatinskii Yu.P., Semenovich V.A., Klyui N.I.* et al. // Journal of CVD. 1997. V. 5. N 3. P. 207–212.
- [6] *Mendoza D., Aguilar-Hernandez J., Contreras-Puente G.* // Solid State Comm. 1992. V. 84. N 11. P. 1025–1027.
- [7] *Demichelis F., Rong X.F., Schreiter S.* et al. // Diamond and Related Materials. 1995. V. 4. N 4. P. 361–365.
- [8] *Bubbenzer A., Dishler B., Brandt G.* et al. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. N 10. P. 4590–4594.
- [9] *Физика тонких пленок. Т. II / Под ред. Г. Хасса и Р.Э. Туна. М.: Мир, 1967. 396 с.*