

Получение и свойства пленок аморфного гидрогенизированного карбида бора

© А.С. Ананьев, О.И. Коньков, В.М. Лебедев*, А.Н. Новохацкий, Е.И. Теруков, И.Н. Трапезникова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Санкт-Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Российской академии наук,
188850 Гатчина, Россия

(Получена 5 декабря 2001 г. Принята к печати 11 февраля 2002 г.)

Пленки карбида бора получены разложением в плазме высокочастотного тлеющего разряда продуктов сублимации порошка $C_2B_{10}H_{12}$. Состав пленок исследовался с помощью методов ядерных реакций и инфракрасной спектроскопии. Показано, что состав пленок слабо изменялся в зависимости от типа рабочего газа (Ar, He) и температуры подложки (20–100°C) и определялся формулой $a-B_{0.52}C_{0.48}:H$. Оптическая ширина запрещенной зоны составляла ~ 3.8 эВ, удельное сопротивление изменялось от 10^6 до 10^5 Ом·см с возрастанием температуры подложки. Наличие слабой фотолюминесценции с максимумом в области 475 нм свидетельствует о наличии акцепторного уровня в запрещенной зоне, что коррелирует с величиной энергии активации проводимости.

1. Введение

Кристаллическая структура обогащенных бором твердых тел содержит икосаэдрические фрагменты, сильно связанные друг с другом и образующие каркас ромбоэдрической решетки. В кристаллическом карбиде бора ($B_{12}C_3$) важную роль в образовании каркаса решетки играет углерод, так как он устраняет трехцентровые связи между соседними икосаэдрическими фрагментами и образует ромбоэдрический каркас с помощью обычных ковалентных связей. В этом случае атомы углерода рассматриваются как часть структурной сетки, за счет чего доля углеродной фракции, которая может быть введена, ограничивается примерно 20% [1]. В аморфном карбиде бора подобное ограничение снимается. В процессах плазмохимического нанесения может быть получен практически любой состав по углероду, доля которого в отдельных случаях может превышать предельную для кристалла [2]. При этом роль углерода существенно меняется, а его введение в сетку аморфного бора различным образом влияет на оптические и электрические свойства материала. В случае получения гидрогенизированных аморфных пленок карбида бора в их структуре содержится большое количество водорода, связанного как с бором, так и с углеродом, что также отражается на физических свойствах пленок.

Для синтеза пленок $a-B_xC_y:H_z$ достаточно широко применяется метод высокочастотного (ВЧ) тлеющего разряда [3], при этом в качестве рабочего газа обычно используется смесь метана (CH_4) и диборана (B_2H_6). Однако работа с высокотоксичным дибораном является неприятным аспектом синтеза и накладывает особые требования к вакуумной системе. Пленки карбида бора могут быть получены также в результате разложения продуктов сублимации порошка $C_2B_{10}H_{12}$ в плазме тлеющего разряда на постоянном токе [4–6].

2. Технология получения

В настоящей работе пленки аморфного гидрогенизированного карбида бора получали путем разложения в плазме ВЧ тлеющего разряда продуктов сублимации порошка $C_2B_{10}H_{12}$, нагретого до 45°C. Фрагменты первичного распада (сублимации) порошка $C_2B_{10}H_{12}$ бомбардировались электронами ВЧ плазмы, затем химически активные продукты этой реакции осаждались на подложке. В качестве рабочего газа использовались аргон или гелий. Для осаждения пленок нами использовалась обычная емкостная система с нижним ВЧ электродом и нагреваемым верхним заземленным электродом. Подложки размещались на заземленном электроде, температура которого изменялась от комнатной до 100°C. Разряд осуществлялся на частоте 40 МГц при мощности разряда 20 Вт. Расстояние между электродами составляло 35 мм. Активное вещество $C_2B_{10}H_{12}$ вводилось в центр реактора через нижний ВЧ электрод. Скорость напыления составляла 2–4 мкм/ч; с увеличением температуры подложки наблюдалось уменьшение скорости осаждения. В качестве подложек нами использовались пластины монокристаллического кремния, плавный кварц и стекло. Типичные толщины исследуемых образцов составляли 1–3 мкм.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлен типичный инфракрасный (ИК) спектр пропускания полученного описанным способом образца аморфного гидрогенизированного карбида бора. Изменение условий получения, а именно — атмосферы рабочего газа (Ar, He) и температуры подложки, несущественно влияло на форму спектра. Анализ ИК спектров показывает наличие большого количества водорода, связанного как

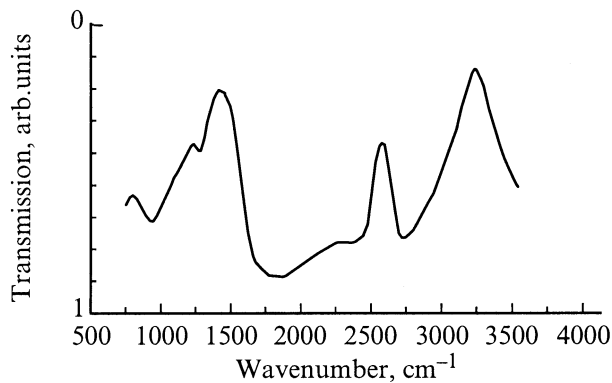


Рис. 1. Типичный ИК спектр пропускания пленки аморфного карбида бора, полученной разложением в плазме высокочастотного тлеющего разряда продуктов сублимации порошка $C_2B_{10}H_{12}$.

с бором (полоса 2560 см^{-1}), так и с углеродом, о чем свидетельствует широкая полоса поглощения в области $2800\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ с максимумом на 3270 см^{-1} , которая интерпретируется как мода растяжения (C–H_n)-связи [4]. Наблюдающаяся полоса поглощения с максимумом в области $1350\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ также ассоциируется с наличием (C–H_n)-связей и интерпретируется как мода изгиба. В пользу этого свидетельствуют данные [1], где в образцах с высоким содержанием углерода наблюдалась широкая полоса поглощения с максимумом на $\sim 1510\text{ см}^{-1}$, что связывалось с наличием в образцах либо свободного углерода, либо графитопо-

добных включений. Четкий пик поглощения с максимумом на $\sim 1200\text{ см}^{-1}$ ассоциируется со связью B–C. Он наблюдается обычно в образцах поликристаллического карбида бора [7,8] и объясняется движением атомов бора и углерода либо в изолированной связи B–C [1], либо в элементарной ячейке борид-карбидного икосаэдра [9]. Интересно отметить, что в аналогичных пленках, полученных методом тлеющего разряда из смеси метана и диборана, эта линия сдвигается в сторону больших длин волн, что связывается с увеличением концентрации углерода в материале [9]. В ИК спектрах исследуемых пленок наблюдается также „чистая“ связь (B–B) (полоса поглощения в области 800 см^{-1}), что означает, на наш взгляд, присутствие боридных икосаэдров. Приблизительная оценка концентрации водорода в пленках, проведенная в соответствии с [10], дает величину 40–50 ат%.

Элементный состав пленок был определен методом ядерных реакций [11] с дейтронами при энергии дейтронов $E_d = 1\text{ МэВ}$. Продукты реакций регистрировались детектором, расположенным под углом 135° к направлению пучка дейтронов. От рассеянных дейтронов детектор был защищен алюминиевым фильтром толщиной 11 мкм. Полученный экспериментальный спектр протонов и α -частиц представлен на рис. 2. Наблюдается ряд пиков, соответствующий ядерным реакциям дейтронов с углеродом и изотопами бора. Содержание углерода определялось по реакции

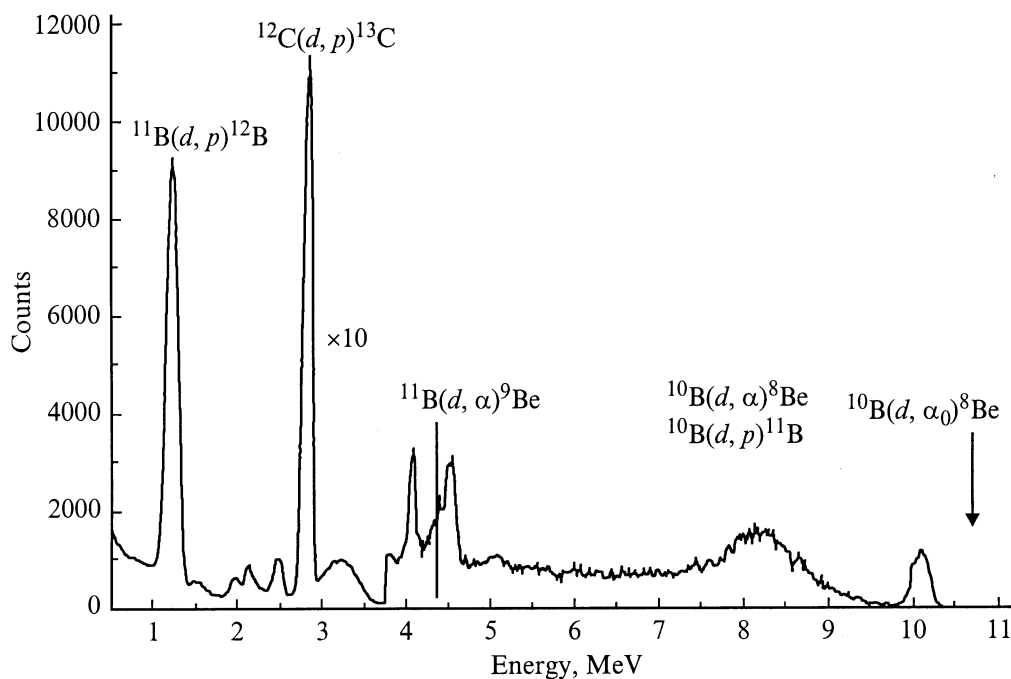


Рис. 2. Спектр протонов и α -частиц, образовавшихся в результате ядерных реакций $^{12}\text{C}(d, p)^{13}\text{C}$, $^{10}\text{B}(d, p)^{11}\text{B}$, $^{11}\text{B}(d, p)^{12}\text{B}$, $^{10}\text{B}(d, \alpha)^8\text{Be}$ и $^{11}\text{B}(d, \alpha)^9\text{Be}$ на атомах углерода и бора в пленке аморфного карбида бора при облучении дейтронами с энергией $E_d = 1\text{ МэВ}$. Детектор протонов расположен под углом $\theta = 135^\circ$ к направлению пучка и закрыт алюминиевым поглотителем толщиной 11 мкм.

$^{12}\text{C}(d, p)^{13}\text{C}$ (пик при энергии 2.8 МэВ, сечение реакции $\sigma_C = 29 \cdot 10^{-27} \text{ см}^{-2}/\text{ср}$), содержание бора — по реакции с изотопом $^{10}\text{B} — ^{10}\text{B}(d, \alpha_0)^8\text{Be}$ (пик при энергии ~ 10 МэВ, сечение реакции $\sigma_B = 3 \cdot 10^{-27} \text{ см}^{-2}/\text{ср}$) [11]. Отношение концентраций элементов углерода и бора в пленке C_C/C_B вычислено из отношения площадей соответствующих пиков S_C/S_B с учетом концентрации изотопа ^{10}B в естественной смеси изотопов бора, равной 19.61%:

$$C_C/C_B = 0.1961(S_C/S_B).$$

Таким образом, в отсутствие точных данных о концентрации водорода в пленках состав образца можно записать в виде $a\text{-B}_{0.52}\text{C}_{0.48}:\text{H}$.

Край оптического поглощения $\alpha(\hbar\omega)$ (α — коэффициент поглощения) исследовался на двухлучевом спектрометре в диапазоне длин волн 200–1200 нм. На рис. 3 представлен соответствующий спектр поглощения, а также результат его обработки по закону Тауца

$$(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = B(\hbar\omega - E_g^{\text{opt}}).$$

Оптическая ширина запрещенной зоны, определенная как на уровне поглощения $\alpha = 10^3 \text{ см}^{-1}$, так и путем линейной экстраполяции зависимости $\sqrt{\alpha\hbar\omega}$ от $\hbar\omega$, составляет $E_g^{\text{opt}} \approx 3.8$ эВ.

Спектр фотолюминесценции (ФЛ) измерялся при комнатной температуре при возбуждении ультрафиолетовым излучением импульсного азотного лазера с длиной волны 337 нм и длительностью импульса 10 нс. Регистрация спектров осуществлялась с помощью решеточного монохроматора МДР-3, фотоумножителя ФЭУ-79 и импульсного синхронного детектора. Спектр обладает ярко выраженным максимумом на длине волны 470 нм (2.64 эВ) и подобен наблюдаемому нами ранее спектру ФЛ пленок тетраэдрического аморфного углерода с максимумом в области 490 нм [12]. Энергетическое положение максимума не коррелирует с возможным переходом зона-зона и позволяет предположить наличие примесного уровня в запрещенной зоне. В пользу такого предположения свидетельствует низкое значение удельного сопротивления полученных пленок, которое изменялось от 10^6 до $10^5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ при увеличении температуры подложки от комнатной до 100°C , при этом энергия активации проводимости составляет 0.79 эВ, что также коррелирует с положением примесного уровня.

На основании приведенных экспериментальных данных попробуем ответить на вопрос: какой подсистемой — углеродной или борной — определяются физические свойства полученных пленок. Наши исследования аморфных гидрогенизированных углеродных пленок [12] показывают, что в рамках этой системы возможно получение методом тлеющего разряда образцов с аналогичной величиной ширины запрещенной зоны. Однако все образцы были высокоомными, и для них не решена до сих пор проблема легирования. С другой стороны, различные стехиометрические по составу пленки карбида

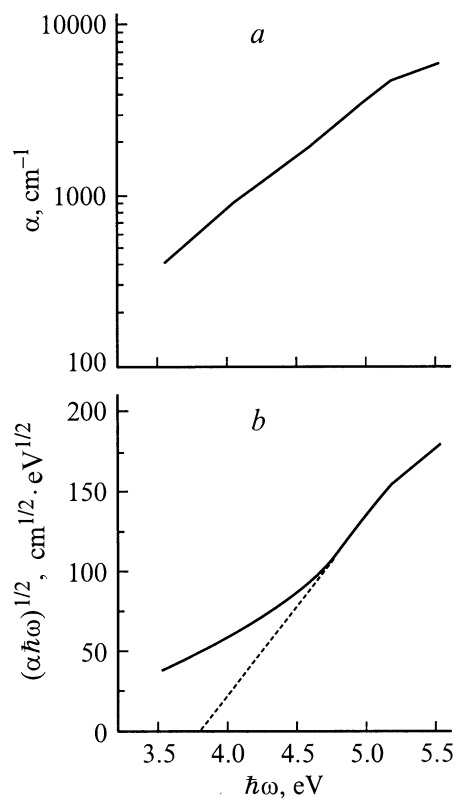


Рис. 3. Край оптического поглощения пленки аморфного карбида бора (а) и аппроксимации участка спектра по закону Тауца (б).

бора обладают шириной запрещенной зоны, не превышающей 3.8 эВ [3], и поэтому вряд ли наблюдаемые свойства можно объяснить только наличием чисто борной или чисто углеродной подсистемы. По-видимому, наблюдаемые свойства определяются сложной структурой полученных нами пленок, которую можно представить в виде матрицы углерод-боридного каркаса икосэдров, соединенных между собой CH_n -группами ($n = 2, 3$) и BH_2 -группами. Эти обстоятельства формируют материал со свойствами, отличными от свойств возможных в этой системе кристаллических фаз, и многие вопросы, такие как формирование E_g и механизм проводимости, требуют дальнейших исследований.

4. Заключение

Исследованы свойства пленок аморфного гидрогенизированного карбида бора, полученных в плазме нейтрального тлеющего ВЧ разряда с использованием в качестве источника бора и углерода порошка $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$. Состав полученных пленок слабо зависел от выбора нейтрального газа (аргон, гелий) и температуры подложки (в диапазоне от 20 до 100°C). Состав пленки, определенный с помощью метода ядерных реакций и ИК спектроскопии, описывался формулой $a\text{-B}_{0.52}\text{C}_{0.48}:\text{H}$.

Пленки обладали сложной микроструктурой, включающей икосэдры как карбида бора, так и бора, а также наличием большой концентрации водорода в виде CH_n - и BH_2 -групп.

Список литературы

- [1] K. Shirai, S. Emura, S. Gonda, Y. Kumashiro. *J. Appl. Phys.*, **78** (5), 3392 (1995).
- [2] K. Shirai, S. Ae, S. Gonda. *Boron-Rich Solids. Proc. 10th Int. Symp. Boron, Borides and Related Compounds*, ed. by H. Werheit (1987) p. 336.
- [3] B. Silvester, Shu-Han Lin, B.J. Feldman. *Sol. St. Commun.*, **93**, 969 (1995).
- [4] J. Ristein, R.T. Steif, L. Ley. *J. Appl. Phys.*, **87**, 3836 (1998).
- [5] V.M. Sharapov, V.E. Golant, V.K. Gusev, A.N. Novokhatski. *J. Nucl. Mater.*, **220–222**, 730 (1995).
- [6] V.K. Gusev, V.E. Golant, E.Z. Gusakov, V.V. D'yachenko, M.A. Irzak, V.B. Minaev, E.E. Mukhin, A.N. Novokhatski, K.A. Podushnikova, G.T. Razdobarin, N.V. Sakharov, E.N. Tregubova, V.S. Uzlov, O.N. Shcherbinin, V.A. Belyakov. *Techn. Phys.*, **44**, 1054 (1999).
- [7] V.K. Gusev, S.V. Alexandrov, T.A. Burtseva, I.N. Chugunov, A.V. Dech, G.A. Gavrilov, V.E. Golant, Yu.A. Kostrov, S.V. Krikunov, E.A. Kuznetsov, R.G. Levin, V.B. Minaev, A.B. Mineev, O.A. Minyaev, E.E. Mukhin, A.N. Novokhatski, Yu.V. Petrov, K.A. Podushnikova, E.N. Rummyantsev, N.V. Saharov, V.V. Semenov, V.M. Sharapov, G.Yu. Sotnikova, V.S. Uzlov, V.I. Vasiliev, M.I. Viljunas, V.A. Yagnov. *Proc. 18th Fusion Energy Conf.* (Sorrento, 2000) paper EXP01/03.
- [8] H. Stein, T. Aselage, D. Emin. *Boron-Rich Solids. Proc. 10th Int. Symp. Boron, Borides and Related Compounds*, ed. by H. Werheit (1987) p. 322.
- [9] Shu-Han Lin, B.J. Feldman. *Sol. St. Commun.*, **107**, 239 (1998).
- [10] N.A. Blum, C. Feldman, F.G. Satkiewicz. *Phys. St. Sol. (a)*, **41**, 481 (1977).
- [11] G. Giorginis, L. Persson, M. Hult, A. Crametz, E. Lugscheider, C.W. Siry. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **136–138**, 258 (1998).
- [12] О.И. Коньков, Е.И. Теруков, И.Н. Трапезникова. *ФТП*, **30**, 2183 (1996).

Редактор Л.В. Шаронова

The fabrication and properties of amorphous hydrogenated boron carbide films

A.S. Ananiev, O.I. Konkov, V.M. Lebedev*,
A.N. Novokhatsky, E.I. Terukov, I.N. Trapeznikova

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

*St.Petersburg Institute of Nuclear Physics,
Russian Academy of Sciences,
188350 Gatchina, Russia

Abstract Amorphous hydrogenated boron carbide films were fabricated by the glow discharge decomposition of $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ powder sublimation products. The film composition was investigated by a nuclear reaction method and by infrared spectroscopy. It has been shown that the film composition slightly depends on the type of the gas at work (Ar or He) and on the substrate temperature (20–100°C) and can be described as $a\text{-B}_{0.52}\text{C}_{0.48}\text{:H}$. Optical band-gap value being equal to ~ 3.8 eV, the resistivity is changing from 10^6 till $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ according to the substrate temperature rise. A weak photoluminescence with a maximum at 475 nm indicates that the hole level in the band gap is available and correlates with the activation energy of conductivity.