

ОСОБЕННОСТИ БЛИЖНЕГО И СРЕДНЕГО ПОРЯДКОВ В ПЛЕНКАХ a -C:H, ОБНАРУЖИВАЮЩИХ ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЙ ЭФФЕКТ

© В.Х.Кудоярова, В.Л.Аверьянов, А.В.Чернышов, Т.К.Звонарева

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Получена 6 марта 1995 г. Принята к печати 13 марта 1995 г.)

Приводятся результаты детального исследования состава и структуры пленок a -C:H, в которых обнаруживается стимулированное ультрафиолетовым излучением изменение оптических свойств. Пленки a -C:H были приготовлены двумя методами: магнетронным распылением графитовой мишени в смеси газов $Ag + H_2$ и высокочастотным разложением $CH_4 + Ag$. Инфракрасная спектроскопия показала, что пленки характеризуются преобладающей моно- или дигидридной формой связи водорода с углеродом в зависимости от условий получения. Концентрация водорода зависела от технологических условий и изменялась от 10 до 20 ат%. Показано, что ультрафиолетовое облучение не приводит к изменению исходной концентрации водорода. Концентрация кислорода в пленках a -C:H до и после ультрафиолетового облучения определялась методом резонансных ядерных реакций. Показано, что концентрация кислорода в облученных образцах в 1.5 раза больше, чем в необлученных. Обсуждается роль кислорода в фотоструктурных превращениях.

1. Введение

Уникальность свойств пленок a -C:H состоит в возможности наличия метастабильных состояний, характеризующихся различными типами связей атомов углерода, включающих в себя гибридизации типа sp^3 (алмаз), sp^2 (графит) и sp^1 (карбин). Между этими состояниями могут происходить переходы, индуцированные различными воздействиями: температурой (отжигом) [1] или облучением ускоренными ионами Ni [2]. В работах [1,2] показано, что отношение гибридизированных атомов углерода sp^3/sp^2 может быть увеличено изохронным отжигом до температур менее 300°C или облучением ускоренными ионами Ni (доза — менее 10^{12} ион/см²).

Как и в случае других аморфных полупроводников, в частности халькогенидных стекол [3], переходы между различными состояниями могут быть индуцированы поглощением квантов света, вызывающих межзонные электронные переходы.

Фотоиндуцированный сдвиг края оптического поглощения к низким или высоким энергиям (фотопросветление или фотопотемнение) был обнаружен в пленках $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$, полученных реактивным распылением кремниевой мишени в атмосфере $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{Ar}$ [4]. Фотопотемнение вызывалось облучением Ag^+ -лазером с энергией $h\nu > E_g^0 = 2.4$ эВ пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ в вакууме, а фотопросветление — излучением с такой же энергией на воздухе. Радиационный нагрев пленок при плотности мощности облучения Ag^+ -лазером ($\lambda = 488$ нм) 400 мВт/см² составлял 3°C . Поэтому это явление носит фотоиндуцированный характер, а не термический. Наиболее ярко изменение оптических свойств наблюдалось в пленках $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ в составах с большим содержанием углерода, $x > 0.7$, что позволило авторам [4] предположить, что за это явление ответственны атомы углерода.

Недавно было обнаружено [5], что ультрафиолетовое (УФ) освещение изменяет толщину и коэффициент преломления пленок $a\text{-C:H}$. Одновременно пленки становились более прозрачными (эффект фотопросветления). Было показано, что оптическая ширина запрещенной зоны E_g^0 сдвигается в коротковолновую часть спектра. В работе [5] было высказано предположение, что обнаруженные изменения оптических свойств целесообразно связать с совокупностью фотохимических и фотоструктурных превращений, происходящих в пленках $a\text{-C:H}$ под воздействием УФ излучения.

Исследование данного явления представляет научный и практический интерес, так как оно может быть использовано как в «мягкой» рентгеновской фотолитографии, так и для превращения при низких температурах (вблизи комнатной температуры) тонких диэлектрических слоев в полупроводниковые, которые могут быть использованы в качестве затворов в тонкопленочных полевых транзисторах [6].

В представленной работе приводятся исследования состава и структуры пленок $a\text{-C:H}$, в которых обнаружены стимулированные ультрафиолетовым излучением изменения свойств.

2. Методика эксперимента

Пленки $a\text{-C:H}$ на подложках из $c\text{-Si}$ и кварца осаждались методом реактивного магнетронного распыления на постоянном токе графитовой мишени в аргоноводородной атмосфере (тип 1) и методом разложения аргонометановой смеси ($10\%\text{CH}_4 + 90\%\text{Ar}$) в тлеющем высокочастотном разряде в реакторе с емкостной связью (тип 2). Исследуемые пленки были получены при температурах подложки 400 К. Толщины пленок составляли $500\text{--}6000$ Å. Тонкие пленки $500\text{--}1500$ Å облучались ртутной лампой высокого давления мощностью 150 Вт.

В представленной работе состав пленок $a\text{-C:H}$, т.е. содержание водорода и кислорода, определялись с помощью ядерно-физических методов: изучения спектра протонов отдачи [7] и резонансной ядерной реакции [8]. Типичные спектры протонов отдачи (водорода), измеренные при облучении пленок $a\text{-C:H}$ толщиной 1500 и 6000 Å ускоренными ионами $^{12}\text{C}^{+3}$, приведены на рис. 1.

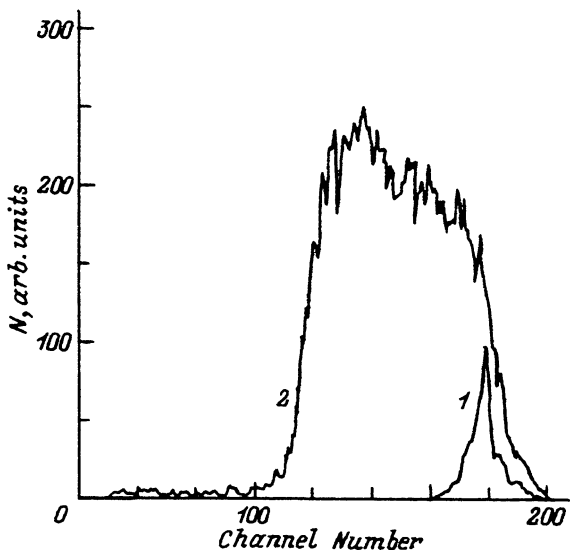


Рис. 1. Спектры протонов отдачи (водорода) для двух пленок α -C:H различной толщины d , Å: 1 — 1500, 2 — 6000.

Содержание кислорода оценивалось методом резонансной ядерной реакции $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$. Начальная энергия α -частиц $E = 3.05$ МэВ. Увеличивая энергию α -частиц до 3.5 МэВ, мы имели возможность наблюдать резонансную ядерную реакцию $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$ на поверхности пленки, в ее середине и на границе раздела (пленка α -C:H-подложка c -Si) и сделать заключение о месте нахождения кислорода. При оценке содержания кислорода использовался калибровочный образец SiO_2 с известной концентрацией кислорода. На рис. 2 представлены типичные спектры рассеянных α -частиц на атомах кислорода, углерода и кремния (подложка c -Si). Из спектра α -частиц, рассеянных на атомах углерода мы имели возможность оценить плотность пленок α -C:H [8].

Структура пленок α -C:H исследовалась с помощью инфракрасной (ИК) и рамановской спектроскопии. ИК спектры измерялись в диапазоне $400\text{--}5000\text{ см}^{-1}$ на двухлучевом спектрометре UR-20. Рамановские спектры наблюдались на двойном монохроматоре SPEX-1403, с использованием линии аргонового лазера 488 нм. Ширина спектральной щели составляла 7 см^{-1} .

Полосы поглощения в ИК спектрах или спектры рамановского рассеяния, представляющие собой суперпозицию нескольких полос или спектров, разлагались с помощью компьютерных программ на соответствующие полосы и спектры гауссовой формы.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Изменение оптических свойств под действием УФ облучения было обнаружено в пленках α -C:H, полученных двумя вышеуказанными способами (пленки типа 1 и типа 2). Однако этот эффект более ярко проявляется в пленках, осажденных методом реактивного магнетронного распыления (тип 1). Рассмотрим состав и структуру исходных («необлученных») пленок.

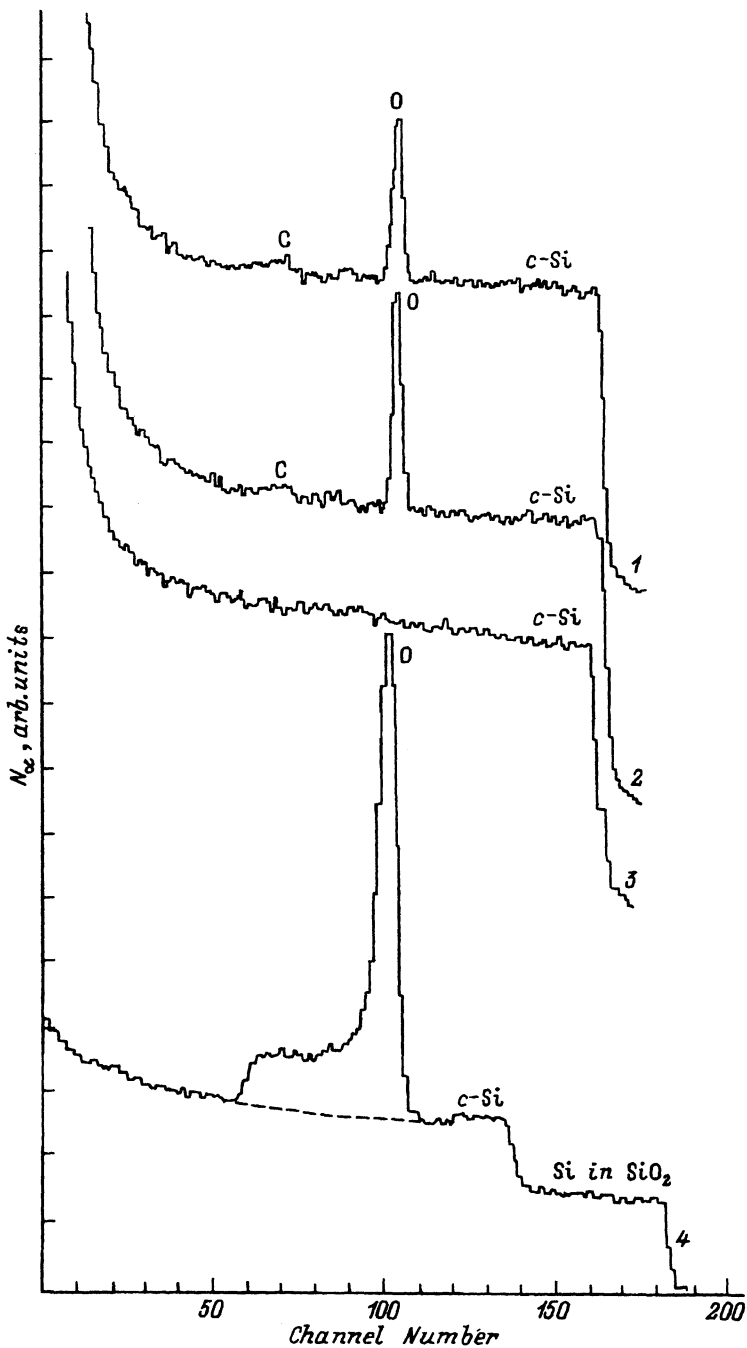


Рис. 2. Спектры обратно рассеянных α -частиц на атомах кремния, кислорода и углерода в пленке a -C:H на подложке c -Si:

1 — пленка a -C:H на подложке c -Si (необлученная), 2 — пленка a -C:H на подложке c -Si (облученная УФ, время облучения 2.5 ч), 3 — резонансная ядерная реакция $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$ на глубине 5000 Å, 4 — пленка SiO_2 на подложке из кристаллического c -Si.

Концентрация водорода N_H , содержание кислорода N_O и плотность ρ для пленок обоих типов приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Тип пленки $a-C:H$	N_H , ат%	N_O , $см^{-3}$	ρ , $г/см^3$
1	9	$7.6 \cdot 10^{20}$	1.60
2	20	$1.0 \cdot 10^{21}$	1.85

Как видно из табл. 1, пленки $a-C:H$ (тип 1) характеризуются меньшим содержанием водорода, кислорода и меньшей плотностью, чем пленки типа 2.

ИК спектроскопия позволила нам установить конфигурацию связи атомов углерода с водородом (CH_n , где $n = 1-3$) и определить вид гибридизации атомов углерода, связанных с водородом.

На рис. 3 и в табл. 2 приведены нормализованные ИК спектры, соответствующие моде растяжения связи $C-H$ и наблюдаемые полосы поглощения для обоих типов пленок $a-C:H$. Полоса поглощения в области $2800-2960\text{ см}^{-1}$ в общем случае представляет собой суперпозицию пяти перекрывающихся полос поглощения, которые после разложения приписываются различным конфигурациям $sp^3 CH_n$ ($n = 1-3$), а полосы поглощения около $3000-3050\text{ см}^{-1}$ — конфигурациям $sp^2 CH_n$ ($n = 1-2$) [9].

Соотношение между различными видами гибридизации sp^3/sp^2 составляет $0.97/0.03$ и $0.91/0.09$ соответственно. Приведенные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что в обоих типах пленок $a-C:H$ основным видом гибридизации углеродных атомов, с которыми связан водород, является sp^3 .

Относительно конфигураций связей следует отметить, что в пленках типа 1 основной является $sp^3 CH_1$, а в пленках типа 2 — $sp^3 CH_2$. В конфигурации $sp^3 CH_1$ водород способен только насыщать оборванную связь углерода, в то время как конфигурации $sp^3 CH_2$ и $sp^2 CH_1$ характерны для полимерных связей [10]. Таким образом, для пленок типа 2 преобладание конфигураций $sp^2 CH_1$ является свидетельством наличия полимерной фазы в структуре.

Рамановские спектры в области $1000-1800\text{ см}^{-1}$ для пленок $a-C:H$ обоих типов приведены на рис. 4. Как видно из этого рисунка, в них наблюдаются характерные моды типа G ($1530-1600\text{ см}^{-1}$) и D (1350 см^{-1}).

Таблица 2.

Тип пленки $a-C:H$	Полосы в спектре			
	1	2	3	4
	$sp^3 CH_2$ симм.	$sp^3 CH_2$ антисимм.	$sp^3 CH_1$	$sp^2 CH_1$ олефин
Тип 1	2850	—	2910	3000
Тип 2	2850	2925	—	3000

Примечание. Номера полос 1-4 отмечены стрелками на рис. 3.

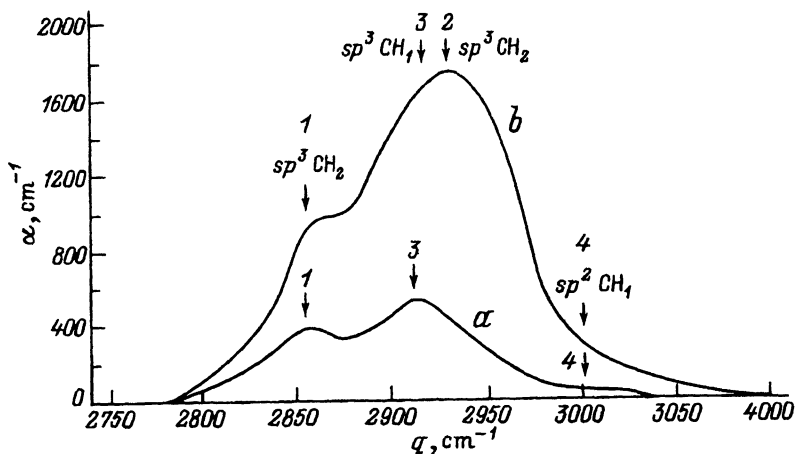


Рис. 3. Инфракрасные спектры для двух типов пленок $a\text{-C:H}$:
 a — тип 1, b — тип 2. Цифры 1–4 соответствуют номерам полос спектра в табл. 2.

Анализ рамановских спектров — положение линий (ω_G, ω_D), их ширина $\Delta\omega_G, \Delta\omega_D$ (величины, соответствующие половине высоты пика) и отношение интенсивностей мод I_D/I_G — позволяет сделать вывод о близости структуры пленок $a\text{-C:H}$ к структуре алмаза, полимера или структуре, образованной графитоподобными кластерами размером 5–20 Å [11,12]. Полученные нами экспериментальные значения вышеуказанных параметров рамановских спектров после их разложения на моды G и D для пленок обоих типов приведены в табл. 3. Они хорошо согласуются с результатами работ [11,13]. Из таблицы следует, что наблюдается сдвиг линий G и D в область более высоких частот, уширение линии G и увеличение отношения интенсивностей линий I_D/I_G .

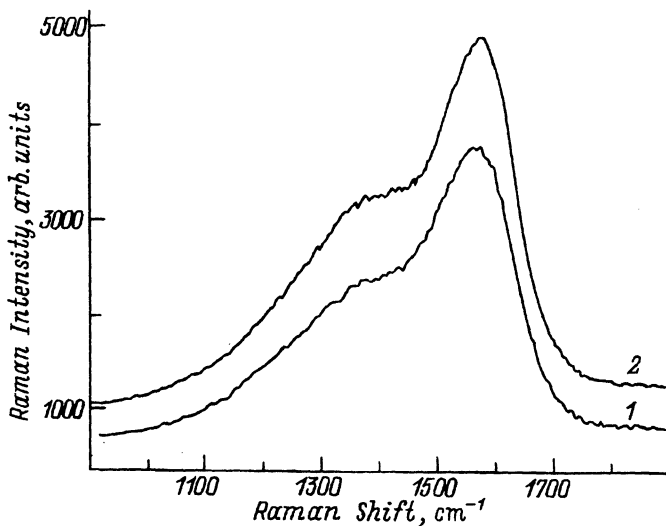


Рис. 4. Рамановские спектры для двух типов пленок $a\text{-C:H}$:
 1 — тип 1, 2 — тип 2.

Таблица 3.

Тип пленки $a\text{-C:H}$	$\omega_D, \text{см}^{-1}$	$\omega_G, \text{см}^{-1}$	$\Delta\omega_D, \text{см}^{-1}$	$\Delta\omega_G, \text{см}^{-1}$	I_D/I_G
Тип 1	1396	1568	352	140	0.73
Тип 2	1404	1576	352	198	0.79

Наблюдаемые параметры рамановских спектров свидетельствуют о наличии графитовых кластеров и доминировании трехкоординированных атомов углерода (sp^2) над четырехкоординированными (sp^3) [11]. Размер кластеров для пленок типа 1 и 2 составляет 15 и 20 Å соответственно [12].

Рассмотрим влияние УФ облучения на состав пленок $a\text{-C:H}$. На рис. 5 приведены спектры протонов отдачи необлученной (а) и облученной (б) пленок. В пределах точности измерений (15% [7]) мы не обнаружили изменения концентрации водорода (в обеих пленках она равнялась 9 ат%).

Однако в облученных пленках наблюдается увеличение в 1.5 раза концентрации кислорода (от 10^{21} до $1.48 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$). На рис. 2 приведены резерфордские спектры обратно рассеянных α -частиц на атомах кислорода в необлученной (1) и УФ — облученной (2) пленках $a\text{-C:H}$. Здесь же приведен спектр (3), наблюдаемый при увеличении энергии α -частиц (чтобы иметь возможность наблюдать резонансную ядерную реакцию $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$ на кислороде, который мог бы находиться на границе (пленка-подложка $c\text{-Si}$)). Как видно из рис. 2, кислорода на этой границе не обнаружено, и весь наблюдаемый кислород содержится в пленке $a\text{-C:H}$. К сожалению, сделать какие-либо заключения об изменениях структуры пленок при УФ облучении из рамановских спектров нам не удалось из-за сильной люминесценции, которую мы наблюдали на тонких необлученных и облученных пленках.

Современное представление о структуре пленок $a\text{-C:H}$, имеющих те же значения концентрации водорода, плотности и оптической ширины запрещенной зоны, как и в полученных нами пленках $a\text{-C:H}$, основано на результатах исследования резонансного рамановского рассеяния [14], оптической ширины запрещенной зоны [15] и оптических констант ϵ_1 и ϵ_2 [16].

Структура пленок $a\text{-C:H}$ может быть представлена в виде графитовых кластеров, состоящих из 4 или более 6 членных колец, где углеродные атомы обладают гибридизацией sp^2 . Эти кластеры связаны между собой атомами углерода, для которых характерна гибридизация sp^3 . Полимерная фаза, по-видимому, также выполняет роль связующей ткани. Другими словами, структура $a\text{-C:H}$ представляет собой сетку из sp^2 -связанных атомов углерода, поперечно-пересеченную углеводородами. Степень пересеченности зависит от наличия и количества полимерной фазы.

Следует отметить, что полимерная фаза выполняет как бы двойную роль: с одной стороны, создавая поперечно-пересеченную углеродную сетку, обеспечивает ее твердость, с другой стороны (если ее не больше, чем 50%), делает пленки $a\text{-C:H}$ более «мягкими», полимероподобными [10]. Как было показано выше, доля полимерной фазы зависит от технологических условий получения и ее больше в пленках типа 2.

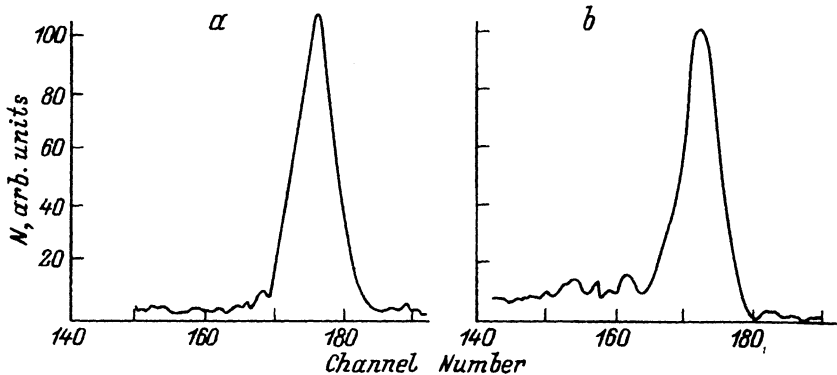


Рис. 5. Спектры протонов отдачи (водорода) в необлученной (а) и облученный УФ в течение 2.5 ч (b) пленках *a*-C:H.

Известно, что энергетические состояния в хвостах зоны проводимости (ΔE_c) и валентной зоны (ΔE_v) определяются π -состояниями sp^2 -связанного углерода в углеродных кластерах [16]. Иными словами, кроме концентрации водорода и ближнего порядка (гибридизации углеродных атомов sp^3 или sp^2), средний (промежуточный) порядок также определяет оптическую ширину запрещенной зоны E_g^0 . Энергия УФ излучения ртутной лампы близка к энергии возбуждения π -связи (3.5 эВ). Энергии σ -связи (4.8 эВ) [14] и C-H-связи (4.3 эВ) [17] несколько больше и, по-видимому, они не возбуждаются и не разрываются. Поэтому УФ облучение не вызывает изменения концентрации водорода в пленках.

УФ облучение может возбудить или разорвать π -связь, это в свою очередь приводит к увеличению плотности состояний в хвостах зон и тем самым к уменьшению E_g^0 . Экспериментальные результаты свидетельствуют об обратном. Причиной увеличения E_g^0 , по-видимому, является кислород, который способен замкнуть оборванную связь углерода. Так как пленки *a*-C:H типа 2 (напомним, что они получены ВЧ разложением метан-аргоновой смеси) — более плотные и в них обнаружено большее содержание кислорода, в них эффект влияния УФ облучения выражен менее ярко.

Работа частично поддержана Министерством обороны США.

Список литературы

- [1] B. Dishler, A. Bubenzer, P. Koild. Sol. St. Commun., **48**, 105 (1983).
- [2] J.W. Zou, K. Schmidt, K. Reichelt, B. Strizker. J. Vac. Sci. Technol., **A6**, 3103 (1988).
- [3] B.T. Kolomiets, V.M. Lyubin. Mater. Bull., **13**, 1343 (1978).
- [4] S. Iida, S. Ohki. Japan J. Appl. Phys., **21**, L62 (1982).
- [5] В.Л. Аверьянов, Т.К. Звонарева, А.В. Чернышев, С.Г. Ястребов. ФТТ, **33**, 3410 (1991).
- [6] J.I.B Wilson, A. Qayyum, S. AL-Sabbagh, M. Jubber, P. John. J. Non-Cryst. Sol., **115**, 84 (1989).
- [7] G.M. Gusinskii, I.V. Kudryavtsev. V.Kh. Kudoyarova, O.A. Naidenov, L.A. Rassadin. Semicond. Sci. Technol., **7**, 881 (1992).
- [8] G. Foti, J.W. Mayer, E. Rimini. In: *Ion Beam Handbook for Material Analysis*, ed. by J.W. Mayer, E. Rimini (N.Y., Acad. Press., 1977) part 1, p. 21.

- [9] D.R. McKenzie, R.C. McPhedran, N. Savvides, D.J.H. Cockayne. *Thin. Sol. Films.* **108**, 247 (1983).
- [10] F.W. Smith. *J. Appl. Phys.*, **55**, 764 (1984).
- [11] R.O. Dillon, A. Woollam. *Phys. Rev. B*, **29**, 3482 (1984).
- [12] F. Touinstra, J.L. Koenig. *J. Chem. Phys.*, **53**, 1126 (1970).
- [13] H. Shimizu, S. Nakao, H. Kusakabe, N. Noda. *J. Non-Cryst. Sol.* **114**, 196 (1989).
- [14] J. Wagner, M. Ramsteiner, Ch. Wild, P. Koild. *Phys. Rev. B*, **40**, 1817 (1989).
- [15] J. Robertson, E.P. O'Reilly. *Phys. Rev. B*, **35**, 2946 (1987).
- [16] J. Robertson. *Adv. Phys.*, **35**, 317 (1986).
- [17] J. Bullot, M.P. Schmidt. *Phys. St. Sol. (b)*, **143**, 345 (1987).

Редактор Т.А. Полянская

Particular properties of long- and mid-range order of *a*-C:H films displaying the photoinduced effect

V.Kh.Kudoyarova, V.L.Averyanov, A.V.Chernysnov, T.K.Zvonareva

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