

Полупроводниковое поведение нанокристаллического углерода

© С.К. Брантов[†]

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка Московской области, Россия

(Получена 12 августа 2013 г. Принята к печати 23 сентября 2013 г.)

Исследование характеристик нанокристаллических пленок углерода, полученных осаждением из пара при пиролизе метана в электрическом поле на подложках из монокристаллического кремния, показало наличие обратимого перехода из полуметаллического в полупроводниковое состояние начиная с температуры 560°C. Полученный материал содержит значительное количество тетраэдрических нанокластеров в матрице пиролитического углерода. Массовая плотность материала превышает 2.7 г/см³. Основной причиной многократного увеличения проводимости композита при нагреве является переход кластеров в область собственной проводимости. Оценка энергии термоактивации проводимости композита дает значение 0.78 эВ.

1. Введение

Углерод традиционно относят к классу полуметаллов. Однако его близость к кремнию и германию в подгруппе 4А Периодической системы дает основание полагать, что некоторые его структуры могут проявлять полупроводниковые свойства. Определенные признаки этого были уже обнаружены в таких формах углерода, как аморфные пленки, луковичные структуры и нанотрубки [1–3]. Результаты, полученные на подобных структурах, с трудом поддаются систематизации, что не дает возможности сделать надежные заключения о реальной природе механизмов электропроводности углеродных материалов.

Все известные результаты были получены при низких температурах, т. е. в области, где преобладает примесная проводимость. Кроме того, нельзя игнорировать перколяционные факторы, связанные с малыми размерами исследуемых углеродных объектов. Примененный в данной работе подход основан на измерении температурной зависимости электропроводности достаточно массивных пленок нанокристаллического углерода в диапазоне температур от 20 до 1200°C.

Наиболее близкими к рассматриваемому в данной работе способу получения углеродных пленок являются способы BEN (bias-enhanced nucleation) и BEG (bias-enhanced growth) [4]. По сути это один способ: на стадии BEN проводят формирование плотно размещенных по поверхности подложки зародышей алмазной фазы при относительно низких значениях потенциала смещения и плотности тока, на следующей стадии эти значения увеличивают и в течение большего периода времени выращивают кристаллы со столбчатой структурой. Энергетические параметры процесса в нашем варианте синтеза значительно ниже, чем в способе [4], что неизбежно приводит к различию свойств получаемых материалов.

2. Эксперимент

Принципиальная схема получения пленок углерода [5,6] приведена на рис. 1, а и включает пропускание электрического тока I_1 через нижнюю пластину

для ее нагрева и приложение постоянного потенциала смещения U между верхней и нижней пластинами. Обе электрически взаимно изолированные пластины вырезаются из графитовой фольги толщиной 200 мкм. В зазоре 1–1.5 мм между пластинами размещается подложка из полированного монокристаллического кремния диаметром 150 мм. После откачки до $5 \cdot 10^{-2}$ Торр подложку нагревают до температуры 1000–1150°C, в камеру вводят метан до начального давления 30–50 Торр, а потенциал смещения U задают на уровне 100 В. По мере увеличения общего давления в результате выделения водорода проводят периодические циклы откачки и запуска свежего метана.

В дальнейшем мы будем исходить из предположения, что распад молекулы метана протекает в одну стадию:

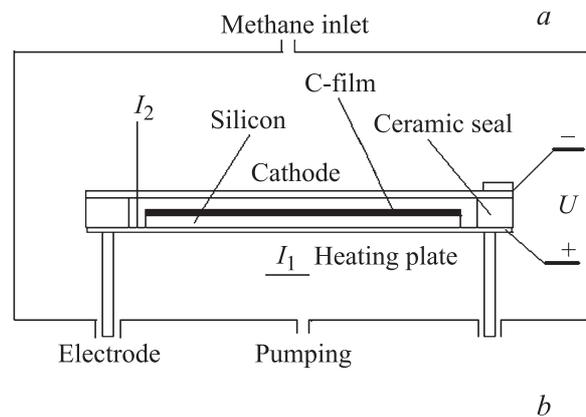


Рис. 1. Принципиальная схема выращивания пленок нанокристаллического углерода (а) и их внешний вид (б).

[†] E-mail: brantov@issp.ac.ru

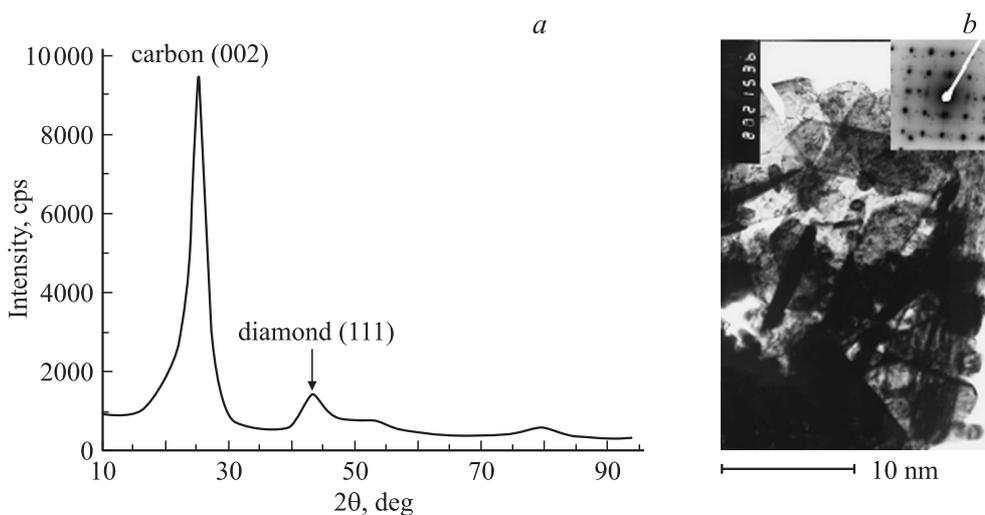


Рис. 2. Спектр дифракции рентгеновских лучей от поверхности выращенного материала (*a*), темнопольное и микродифракционное электронно-микроскопическое изображения участка синтезированного углерода, содержащего ось симметрии 4-го порядка (*b*).

$\text{CH}_4 = \text{C}^{4-} + 4\text{H}^+$ [5]. Основанием для этого является то, что в ячейке, показанной на рис. 1, *a*, отсутствует тепловая изоляция и метан полностью разлагается на пластинах, нагретых до указанной температуры, минуя промежуточные стадии распада при менее высокой температуре.

Если принять за основу одностадийную схему распада CH_4 , то приобретенная при прохождении разности потенциалов 100 В ионом углерода энергия может быть максимально оценена как 400 эВ. Это означает, что его импульс при контакте с поверхностью подложки кремния составит $p = 6 \cdot 10^{-21} \text{ кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-1}$. Допустив, что полное торможение иона C^{4-} происходит на глубине 2 межatomных слоев, получим время торможения $t = 2 \cdot 10^{-15} \text{ с}$ и силу $F = 3.5 \cdot 10^{-6} \text{ Н}$. Исходя из приведенных далее данных по размерам возникающих при бомбардировке ионами углерода кластеров (4–10 нм) и оценив радиус кластера как 1.5–2 нм, получим развиваемое индивидуальным ионом давление на уровне 10–25 ГПа. Выделяемая при этом тепловая энергия способна значительно увеличить локальную температуру в области контакта иона C^{4-} с поверхностью растущего слоя.

Приведенные данные следует рассматривать как крайне грубую, но способную прояснить механизм процесса оценку. Измеренная плотность протекающего через слой плазмы тока составляет $I_2 = 80\text{--}120 \text{ мкА/см}^2$, что позволяет оценить концентрацию ионов углерода в плазме на уровне $< 10^8 \text{ см}^{-3}$. Поэтому формирования компактной алмазной пленки со столбчатой структурой, аналогично описанному в [4], не происходит. Экспериментальная измеренная скорость роста углеродного слоя составляет 35–50 мкм/ч.

Внешний вид типичной пленки углерода приведен на рис. 1, *b*. В опытах использовались пластины полированного кремния диаметром 150 мм. Максимальная

площадь монолитной и отделенной от подложки без повреждений пленки составляет 80 см^2 . При хранении на воздухе при комнатной температуре материал пленки поглощает водяные пары и постепенно отделяется от исходной подложки кремния. Подложка может использоваться для последующего синтеза не более 3–4 раз.

3. Структурное состояние полученного материала

Измерение плотности материала дает значение $\rho_0 = 2.73 \text{ г/см}^3$. Используя соотношение $\rho_0 = (1-x)\rho_1 + x\rho_2$, где x — объемная доля кубической составляющей, и приняв значения плотности пиролитического графита $\rho_1 = 2.2 \text{ г/см}^3$, алмаза $\rho_2 = 3.5 \text{ г/см}^3$, получим $x = 38\%$.

Данные рентгеновской дифракции (рис. 2, *a*), просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2, *b*) и рентгенофазового анализа показывают, что основной фазой является наноструктурный углерод с параметром решетки $d_{002} = 0.3491 \text{ нм}$. В матрице углерода наблюдаются кластеры с параметром $d_{111} = 0.2056 \text{ нм}$, идентифицируемые нами как алмаз.

Исходя из того, что связи sp^2 в чистом графите и sp^3 в алмазе являются главными межatomными связями углерода, мы должны привлечь метод спектроскопии Рамана как наиболее чувствительный к таким связям.

Результаты спектроскопии приведены на рис. 3. Спектральная линия *D* (спектр 2) с волновым числом 1332 см^{-1} соответствует sp^3 -связи. Уширение рефлексов как для sp^3 -, так и sp^2 -связей дает возможность сделать следующие выводы. Во-первых, синтезированные пленки углерода содержат как локальные тетраэдрические включения, так и плоские гексагональные (графеновые) сетки. Кроме того, упомянутое уширение

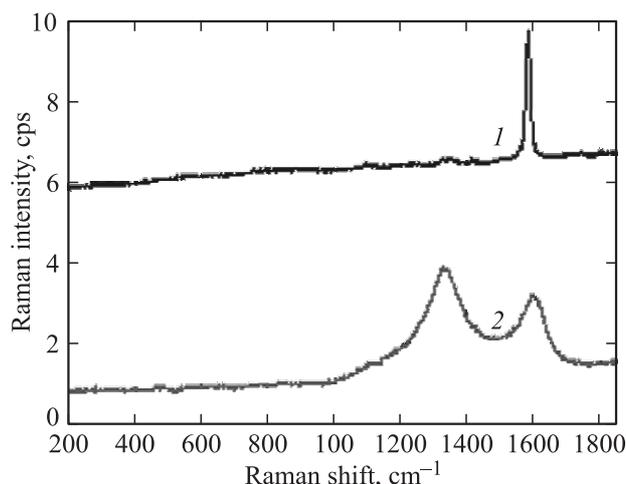


Рис. 3. Спектры рамановского рассеяния эталонного графита (1) и нанокристаллического углерода (2).

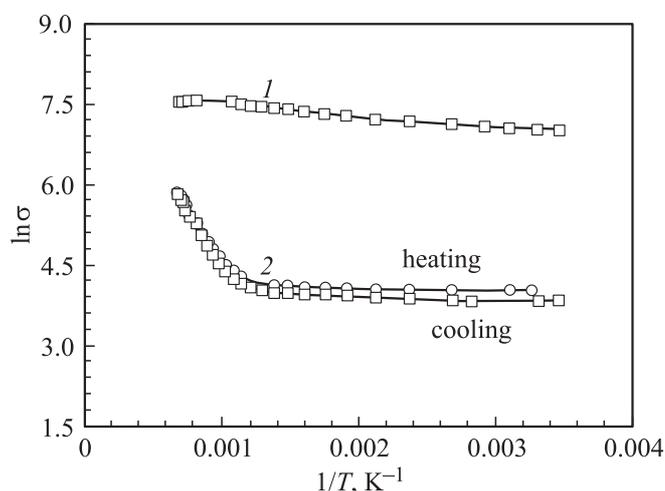


Рис. 4. Температурные зависимости удельной электропроводности графитовой фольги (1) и нанокристаллического углерода (2).

обоих рефлексов в спектре 2 указывает на наноразмерность тетраэдрических и графеновых преципитатов и неоднородность прочности их связей. Во-вторых, приблизительное равенство интегральных интенсивностей sp^2 - и sp^3 -рефлексов указывает на близость объемных концентраций преципитатов различного типа.

Прямое наблюдение в просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (рис. 2, b) позволяет увидеть кластеры кубической фазы с характерным размером 4–10 нм.

Полученные результаты косвенно подтверждаются при измерении спектра энергетических потерь электронов. Сравнение таких спектров для нанокристаллического углерода, графита, алмаза и аморфного углерода (a -C) показывает, что спектр от нанокристаллического углерода в определенной степени можно рассматривать как полусумму спектров для алмаза и графита.

Наиболее близким к нему является спектр аморфного углерода.

4. Электрические свойства

Для сравнения электрических характеристик полученного материала и графита был выполнен цикл измерений температурной зависимости их электропроводности в идентичных условиях. Ленты из графитовой фольги и нанокристаллического углерода размерами 6×60 мм и толщиной 200 и 25 мкм соответственно, крепились 4 графитовыми струбцинами к изолирующей пластине из муллитовой керамики. Собранный измерительная ячейка подвергалась нагреву внешним графитовым нагревателем в вакууме до температуры, не превышающей 1200°C . Через образцы пропусклся стабилизированный постоянный ток величиной 200 мА.

Температурная зависимость удельной проводимости σ сравниваемых материалов приведена на рис. 4. Поведение графитовой фольги типично для традиционного графита. Резкое увеличение проводимости нанокристаллического углерода при нагреве свыше 560°C может быть объяснено переходом тетраэдрической составляющей композита в область собственной проводимости. Приблизительные оценки энергии термоактивации E_a по формуле $\ln \sigma = -E_a/2k_B T$, где k_B — постоянная Больцмана, T — температура, дают значения 0.06 эВ для графитовой фольги и 0.78 эВ для нанокристаллического углерода. Результаты измерений в режимах „нагрев–охлаждение“ совпадают в пределах точности измерений. Таким образом, может иметь место обратимый переход полуметалл–полупроводник при температуре 560°C .

5. Обсуждение результатов

Наличие зоны запрещенных состояний в a -C шириной от 0.6 до 2.5 эВ хорошо известно [3]. Однако измерения на этом материале проводились лишь оптическими методами. Спектры дифракции рентгеновских лучей (рис. 2, a) на нанокристаллическом углероде не подтверждают существование аморфной составляющей. Кроме того, этот углерод непрозрачен для инфракрасного излучения.

Полученные данные показывают, что исследуемый материал по некоторым признакам близок к аморфному углероду, но им не является. Безусловное присутствие как sp^2 -, так и sp^3 -связей (с преобладанием sp^2) не вызывает сомнений. Главным отличием от a -C является полная непрозрачность для света, а также отсутствие галообразных рефлексов в спектре дифракции рентгеновских лучей. По-видимому, получаемый нами нанокристаллический углерод следует рассматривать как композиционный материал, в полуметаллическую матрицу которого внедрены полупроводниковые кластеры.

Необходимо также отметить аномально высокие значения $d_{002} = 0.3491$ нм матрицы (увеличение на 4%

по сравнению с $d_{002} = 0.335$ нм эталонного графита), массовой плотности и микротвердости материала, составляющей в среднем 70 ГПа [5].

6. Заключение

Таким образом, способ синтеза нанокристаллического углерода на подложке кремния при термической диссоциации метана в слабом электрическом поле не позволяет выращивать компактные алмазные пленки, но результатом его применения является получение пластин нанокристаллического углерода значительной площади и толщины.

При нагреве от комнатной температуры до 560°C зависимость проводимости нанокристаллического углерода соответствует поведению традиционного пиролитического графита. При превышении указанной температуры материал ведет себя как полупроводник.

Совокупность представленных данных позволяет сделать основной вывод: нанокристаллический углерод не является полупроводником в классическом смысле. Материал содержит структурную компоненту, проводимость которой резко увеличивается при нагреве и создает видимость полупроводникового поведения композита. Непрозрачность для света в широкой спектральной области исключает возможность отнесения этого материала к классу полупроводников.

Автор благодарен И.М. Шмытько за проведение рентгеновских исследований.

Список литературы

- [1] Т.Л. Макарова. ФТП, **38** (6), 641 (2004).
- [2] W. Bauhofer, J. Kovacs. Compos. Sci. Technol., **69**, 1468 (2009).
- [3] J. Robertson, E.P. O'Reilly. Phys.Rev. B, **35**, 2946 (1987).
- [4] Teng Kuang-Yau, Chen Huang-Chin, Tzeng Gaung-Chin, Tang Chen-Yau, Cheng Hsiu-Fung, Lin I-Nan. J. Appl. Phys., **111**, 053 701 (2012).
- [5] С.К. Брантов, С.И. Божко, И.А. Рыжкин, И.М. Шмытько, В.И. Орлов. Письма ЖТФ, **39** (2), 21 (2013).
- [6] S.K. Brantov. Recent Patent on Mater. Sci. **6** (2), 140 (2013).

Редактор Л.В. Шаронова

Semiconductor behavior of nanocrystalline carbon

S.K. Brantov

Institute of Solid State Physics,
Russian Academy of Sciences,
142432 Chernogolovka, Moscow District, Russia

Abstract Research has been made of the properties of nanocrystalline carbon films produced on single crystal silicon substrates by the chemical vapor deposition technique involving methane pyrolysis in electric field. Reversible semimetal–semiconductor transition has been discovered at temperatures above 560°C. The material contained a significant amount of tetrahedral nanoclusters in the pyrolytic carbon matrix. The mass density of the material exceeded 2.7 g/cm³. The manifold heat-induced increase in the conductivity of the composite was mainly due to transition of clusters into the intrinsic conductivity region. The estimated thermal activation energy of the composite conductivity was 0.78 eV.