

## Физические свойства пленок углерода, полученных при пиролизе метана в электрическом поле

© С.К. Брантов,<sup>1</sup> А.Н. Терещенко,<sup>1</sup> Э.А. Штейнман,<sup>1</sup> Е.Б. Якимов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики твердого тела РАН,  
142432 Черноголовка, Московская область, Россия

<sup>2</sup> Институт проблем микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,  
142432 Черноголовка, Московская область, Россия

e-mail: brantov@issp.ac.ru

(Поступило в Редакцию 23 июня 2015 г.)

Описан способ синтеза углеродных пленок при пиролизе метана в электрическом поле на монокристаллических подложках кремния. Выполнены расчеты развиваемых давления и температуры при бомбардировании подложки ионами углерода  $C^{-4}$  в процессе пиролиза, в результате чего возникают центры образования зародышей в форме волокон диаметром  $\sim 2 \mu m$  для роста кристаллической пленки. Проведено исследование полученного материала методами электронной микроскопии, а также фото- и катодолуминесценции. Показано, что синтезированные пленки представляют собой композиционный материал, в углеродной матрице которого содержатся наноразмерные кластеры иной кристаллической природы. Обнаружен эффект 2-х стадийного значительного снижения электрического сопротивления материала пленок при увеличении их температуры от 300 до 1750 К, что является проявлением полупроводниковых свойств углерода в достаточно массивных его образцах.

### Введение

Принято считать, что углерод относится к классу полуметаллов. Это означает, что имеет место незначительное ( $\sim 30 meV$ ) перекрытие зон и концентрация носителей заряда низка по сравнению с металлами [1]. Известные результаты, указывающие на возможность существования полупроводниковых структур углерода [1–3], были получены при низких температурах, а также с использованием лишь оптических методов. Достоверно установлено, что к таким структурам относятся линейные цепочки атомов углерода (карбин), аморфный углерод, легированный алмаз и лонсдейлит (согласно современным представлениям, лонсдейлит является не аллотропической формой углерода, а деформированным алмазом). Примененный в настоящей работе подход основан на измерении температурной зависимости электрического сопротивления достаточно массивных пленок нанокристаллического углерода (CNF — carbon nanocrystalline film) в диапазоне температур от 300 до 1750 К. Существенное падение электрического сопротивления при повышении температуры (что и было обнаружено) является одним из знаковых признаков полупроводника.

### 1. Эксперимент

Первоначальная схема получения CNF была опубликована в работах [4,5]. Для существенного увеличения кинетической энергии ионов углерода, бомбардирующих подложку, была разработана новая схема [6,7], приведенная на рис. 1 и включающая пропускание электрического тока  $I_1$  ( $\sim 700 A$ ) через нижнюю пластину для ее нагре-

ва и приложение постоянного потенциала смещения  $U$  между верхней и нижней пластинами.

Обе электрически взаимно изолированные пластины вырезаются из графитовой фольги толщиной  $200 \mu m$ . В зазоре  $1–1.5 mm$  между пластинами размещается подложка из полированного монокристаллического кремния диаметром  $150 mm$ . После откачки до давления  $50 Pa$  подложку нагревают до температуры  $1300–1450 K$ , в камеру вводят метан до начального давления  $(3–5) \cdot 10^3 Pa$ , а потенциал смещения  $U$  задают на уровне  $100 V$ . При этом между пластинами возникает ток  $I_2$ , плотность которого не превышает  $120 \mu A/cm^2$ . При больших значениях велика вероятность дугового разряда. По мере увеличения общего давления в результате выделения водорода проводят периодические циклы откачки и запуска свежего метана.

Если принять за основу одностадийную схему распада молекулы  $CH_4$  [4], то приобретенная при прохождении

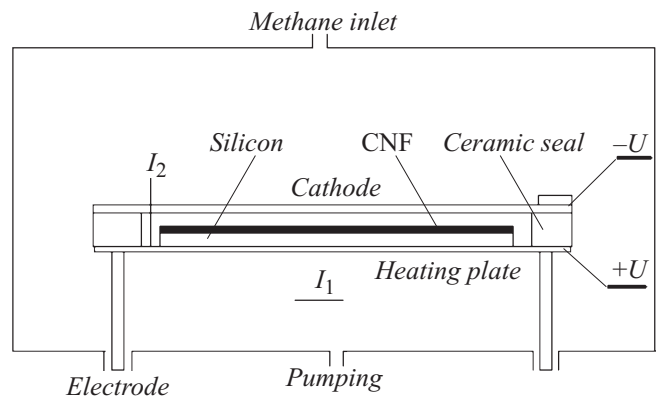


Рис. 1. Принципиальная схема выращивания CNF.

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  $p = 6 \cdot 10^{-21} \text{ kg m s}^{-1}$ . Допустив, что полное торможение иона  $\text{C}^{-4}$  происходит на глубине двух межатомных слоев, получим время торможения  $t = 2 \cdot 10^{-15} \text{ s}$  и силу  $F = 3.5 \cdot 10^{-6} \text{ н}$ . Далее, исходя из данных просвечивающей электронной микроскопии по размерам возникающих при бомбардировке ионами углерода кластеров ( $\sim 3\text{--}5 \text{ nm}$ ) и оценив радиус кластера как 1.5–3 нм, получим развиваемое индивидуальным ионом давление на уровне 10–25 ГПа. Выделяемая при этом тепловая энергия способна увеличить локальную температуру в области контакта иона  $\text{C}^{-4}$  с поверхностью растущего слоя [4]. Интенсификация режимов осаждения углерода по сравнению с примененными в [4,5] значительно повлияла на свойства материала получаемых углеродных пленок.

Следует отметить, что одновременно с одностадийной схемой возможен промежуточный распад молекулы метана с образованием однозарядного комплекса метила  $\text{CH}_3^{-1}$ , внедряемого в материал матрицы CNF.

## 2. Структурное состояние и некоторые физические особенности CNF

Измерение массовой плотности материала CNF дает значение  $\rho_0 = 2.73 \text{ g/cm}^3$ . Используя соотношение  $\rho_0 = (1-x)\rho_1 + x\rho_2$ , где  $x$  — объемная доля „тяжелой“ составляющей, и приняв значения плотности пиролитического графита  $\rho_1 = 2.2 \text{ g/cm}^3$ , а алмаза (лонсдейлита)  $\rho_2 = 3.5 \text{ g/cm}^3$ , получим  $x = 38\%$ .

Определение типа проводимости CNF термозондом показывает четко выраженный его электронный характер.

Вид поверхности CNF в растровом электронном микроскопе (SEM) приведен на рис. 2. Кристаллизация из паровой фазы в созданных условиях протекает путем формирования волокон углерода диаметром  $\sim 2 \mu\text{m}$ , которые приводят к увеличению локальных значений

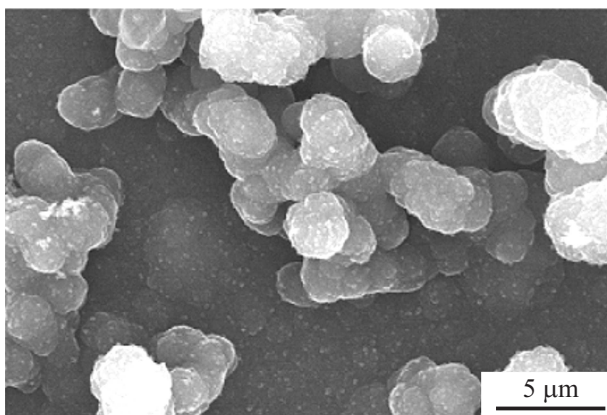


Рис. 2. SEM-изображение поверхности CNF.

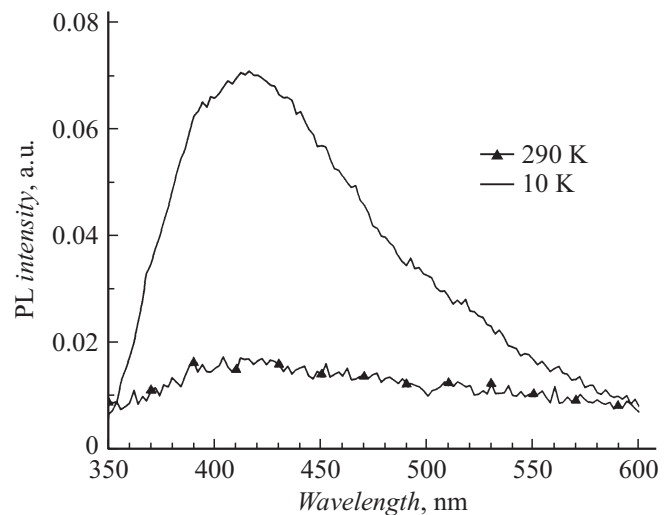


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции CNF.

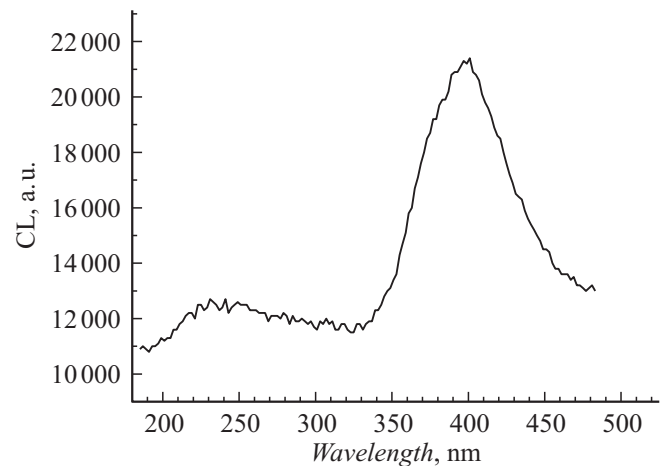


Рис. 4. Спектр катодолюминесценции CNF.

напряженности электрического поля и становятся центрами активации процесса осаждения. Оценка доли площади волокон от общей на поле микроскопа дает значение 0.34. Если предположить, что осаждение ионов  $\text{C}^{-4}$  протекает лишь на поверхности волокон, то плотность выделяемой энергии увеличивается в  $\sim 3$  раза по сравнению с данными разд. 1.

При выращивании алмазных слоев с использованием СВЧ плазмы также наблюдается столбчатая структура [8] волокон алмаза, нормальных к подложке, но они связаны между собой. В нашем случае концентрация ионов углерода в плазме ( $\sim 10^8 \text{ cm}^{-3}$ ) намного ниже, чем при использовании способов группы [8], в связи с чем образуется волокнистый композиционный материал углерод–углерод.

Дополнительно исследовались фотолюминесценция (PL) и катодолюминесценция (CL) CNF. Спектры PL, полученные при температурах 300 и 100 К, приведены на рис. 3. Использовался He–Cd-лазер с длиной вол-

ны возбуждения 325 nm. Спектр катодолуминесценции, полученный при комнатной температуре, приведен на рис. 4. Наблюдается пик на длине волны 420 nm.

Оба спектра существенно отличаются от спектров природного алмаза, но в основном совпадают со спектрами люминесценции ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза [9].

### 3. Электрические свойства CNF

Для определения температурной зависимости электрического сопротивления  $R$  материала CNF был выполнен цикл измерений 4-зондовым методом. Пленки из полученного углерода размерами  $6 \times 60$  mm и толщиной  $35 \mu\text{m}$  крепились четырехграфитовыми струбцинами к изолирующей пластине из профилированного сапфира. Внешние выводы выполнялись из узких лент углеродной фольги. Температура пленки измерялась термопарой ВР 5/20. Собранный измерительный ячейка подвергалась нагреву внешним графитовым нагревателем в вакууме до температуры, превышающей 1750 К. Через образцы пропусклся стабилизированный постоянный ток величиной 200 mA. Измерения проводились в режиме охлаждения при выключенном внешнем нагревателе с целью исключения наводок от создаваемого им магнитного поля. Типичная температурная зависимость  $R$  образцов пленок CNF в координатах  $\ln R = f(1/T)$  приведена на рис. 5.

В диапазоне от 300 до 570 К полученная зависимость (нижняя кривая) типична для графита. Далее до 760 К наблюдается значительное снижение сопротивления, затем после прохождения плато при 1190 К существенно более резкое падение сопротивления вплоть до предельно достигнутой температуры 1750 К. Первый участок снижения  $R$  (в  $\sim 1.8$  раза от комнатной температуры) может быть объяснен переходом материала кластеров в область собственной проводимости. Второй участок

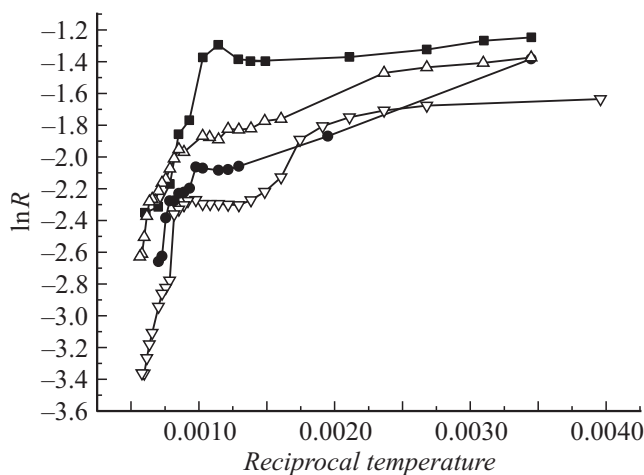


Рис. 5. Типичная температурная зависимость электросопротивления  $R$  образцов CNF в координатах  $\ln R = f(1/T)$ .

снижения  $R$  (в  $\sim 5.5$  раза от комнатной температуры) нельзя связать с этим фактором с учетом того, что, согласно ранее приведенным данным, объемное содержание кластеров не превышает 38%. Возможными объяснениями столь значительного снижения сопротивления могут быть вклад в проводимость комплексов метила  $\text{CH}_3^{-1}$ , наличие которых в материале композита подтверждается данными ИК спектроскопии, а также, что более вероятно, увеличение проводимости разделяющих кластеры границ вследствие теплового расширения.

### 4. Обсуждение результатов

Полученные данные показывают, что CNF по некоторым признакам близок к аморфному углероду  $a\text{-C}$  [3], но им не является. Главным отличием от  $a\text{-C}$  является полная непрозрачность для света, а также отсутствие галообразных рефлексов на спектре дифракции рентгеновских лучей [4]. По-видимому, CNF следует рассматривать как композиционный материал, в матрицу которого внедрены кластеры иной кристаллической природы.

Необходимо также отметить аномально высокие значения  $d_{002} = 0.349$  nm матрицы (увеличение на 4% по сравнению с  $d_{002} = 0.335$  nm эталонного графита), массовой плотности и микротвердости материала, составляющей в среднем 70 GPa [4,7].

Анализ спектров PL и CL (рис. 3, 4) показывает, что они в основном соответствуют аналогичным спектрам, полученным от неочищенных от продуктов взрыва нанодиамазона детонационного синтеза [9].

### Заключение

Способ синтеза CNF на подложке кремния при термической диссоциации метана в электрическом поле не позволяет получать компактные алмазные пленки со столбчатой структурой, но результатом его применения является получение композиционных углеродных структур значительной площади и толщины. В составе композита содержится до 38% vol. кластеров размерами  $\sim 3\text{--}5$  nm со структурой предположительно лонсдейлита. Данные фото- и катодной люминесценции совпадают и демонстрируют пик интенсивности на длине волны 420 nm.

При нагреве от комнатной температуры до 570 К зависимость проводимости CNF соответствует поведению традиционного пиролитического графита. При превышении указанной температуры материал ведет себя как полупроводник, причем можно четко выделить 2 температурных интервала, в которых наблюдается значительное снижение электросопротивления при увеличении температуры.

Совокупность представленных данных позволяет сделать основной вывод: CNF не является полупроводником в классическом смысле, но обладает терморезистивными

свойствами. Материал содержит структурные компоненты, проводимость которых резко увеличивается при нагреве и создает видимость полупроводникового поведения композита. Непрозрачность для света в широкой спектральной области (до  $20\ \mu\text{m}$ ) исключает возможность отнесения этого материала к классу полупроводников.

Работа выполнена при поддержке целевой программы РАН „Физика новых материалов и структур“ (2012–2014 гг.).

## Список литературы

- [1] Макарова Т.Л. // ФТП. 2004. Т. 38. № 6. С. 615–638.
- [2] Vauhofer W., Kovacs J. // Compos. Sci. Technol. 2009. Vol. 69. P. 1468–1498.
- [3] Robertson J., O'Reilly E.P. // Phys. Rev. B. 1987. Vol. 35. P. 2946–2957.
- [4] Брантов С.К., Божко С.И., Рыжкин И.А., Шмытько И., Орлов В.И. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. Вып. 2. С. 21–28.
- [5] Брантов С.К. // Патент RU2521581. 2014.
- [6] Brantov S.K. // Recent Patents on Materials Sci. 2013. Vol. 6. N 2. P. 140–152.
- [7] Брантов С.К. // ФТП. 2014. Т. 48. С. 667–670.
- [8] Teng K., Chen H., Tzeng G., Tang C., Cheng H., Lin I. // J. Appl. Phys. 2012. Vol. 111. P. 053 701.
- [9] Компан М.Е., Теруков Е.И., Гордеев С.К., Жуков С.Г., Николаев Ю.В. // ФТТ. 1997. Т. 39. С. 2156–2158.