

Электрические, оптические и механические свойства аморфного гидрогенизированного углерода, полученного при различных условиях осаждения

© А.А. Бабаев[¶], С.Б. Султанов, М.Ш. Абдулвагабов*, Е.И. Торуков[†]

Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук,
367003 Махачкала, Россия

* Дагестанский государственный университет,
367025 Махачкала, Россия

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

(Получена 22 апреля 2010 г. Принята к печати 7 мая 2010 г.)

Исследованы энергия активации проводимости на постоянном токе, показатель преломления, микротвердость аморфных гидрогенизированных углеродных пленок $a\text{-C:H}$. Пленки были получены из метан-аргоновой смеси при различных условиях осаждения на кварцевые и кремниевые подложки: $E/p = 40\text{--}180$ В/мПа (E — напряженность электрического поля между электродами, p — давление газовой смеси в камере), температура подложки $T_s = 50\text{--}300^\circ\text{C}$. Эти условия осаждения позволяют получать алмазоподобные, полимероподобные, графитоподобные пленки $a\text{-C:H}$, в которых энергия активации проводимости, микротвердость и показатель преломления меняются в значительных пределах.

1. Введение

Интерес к аморфному гидрогенизированному углероду ($a\text{-C:H}$) объясняется уникальными свойствами этого материала, который в зависимости от условий получения может изменяться от алмазоподобного до полимероподобного. Исследовано влияние кинетики процесса получения на оптические постоянные пленок $a\text{-C:H}$ [1]. Экспериментально установлено, что повышению показателя преломления пленок $a\text{-C:H}$ способствует увеличение напряжения на подложке [2], энергии ионов [3], плотности тока [4], содержания инертного газа в смеси с углеродом [5], скорости осаждения [6].

Показатель преломления (n) пленок на основе $a\text{-C:H}$, получаемых методом химического осаждения паров в плазме тлеющего разряда на постоянном токе [7], можно изменить от 1.5 до 2.4 на длине волны 0.63 мкм [8]. Одновременно с увеличением n наблюдаются уменьшение ширины оптической щели от 2.3 до 0.8 эВ [9], уменьшение удельного сопротивления от $\sim 10^{13}$ до $\sim 10^7$ Ом·см, рост поглощения пленок в видимой области спектра [10]. Благодаря сочетанию химической стойкости, механической и лучевой прочности с прозрачностью в инфракрасной области спектра алмазоподобные пленки $a\text{-C:H}$ могут быть использованы в качестве защитных покрытий для инфракрасной оптики, в частности для медных зеркал [11]. Эти пленки были использованы в качестве ориентирующих слоев для жидких кристаллов [12]. Черные пленки $a\text{-C:H}$ с $n \approx 2$, поглощающие свет в видимой области спектра, применяются как светоблокирующие слои в модуляторах света отражательного типа на жидких кристаллах [13]. Анализ инфракрасных спектров многократного нарушенного полного внутреннего отражения пленок $a\text{-C:H}$ [14] показал, что характерной особенностью инфракрасных

спектров пленок $a\text{-C:H}$ с $n \geq 2.0$ является присутствие полосы при ~ 1250 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям C–C-связей в функциональных узлах с четверным разветвлением структуры, которая практически отсутствует в спектрах пленок $a\text{-C:H}$ с $n \leq 1.6$. Все эти результаты получены на пленках с шириной оптической щели $\lesssim 2.3$ эВ, которые в основном осаждались при температуре подложки $\sim (20\text{--}50)^\circ\text{C}$ из паров жидких и газообразных углеводородов толуола, циклогексана, бензола, октана, ацетилена и его смеси с аргоном. Установлено существенное различие значений оптических постоянных пленок $a\text{-C:H}$, полученных из различных источников сырья [1].

Цель настоящей работы — исследование показателя преломления (n), энергии активации проводимости (E_a), микротвердости (H) пленок $a\text{-C:H}$, полученных из метан-аргоновой смеси при различных условиях осаждения: различные соотношения E/p (E — напряженность электрического поля между электродами, p — давление газовой смеси в камере) и температуры подложки (T_s). Используемые условия осаждения позволяют получать пленки $a\text{-C:H}$ различной модификации с шириной запрещенной зоны $E_g = 4.5$ эВ, при коэффициенте поглощения $\alpha = 10^4$ см⁻¹ [15,16].

2. Методика эксперимента

Пленки $a\text{-C:H}$ получены методом плазмохимического газофазного разложения смеси 10%CH₄ + 90%Ar в плазме тлеющего разряда емкостного типа при различных условиях осаждения: на кварцевые и кремниевые подложки с температурой T_s от 50 до 300°C и при соотношении E/p , изменявшемся от 40 до 180 В/мПа. Толщина пленок $a\text{-C:H}$, наносимых в течение 40–60 мин, соответствовала 0.6–1 мкм. Время пребывания молекул

[¶] E-mail: Gamzatov_adler@mail.ru

в разрядном промежутке составляло $t = 3$ с. Толщину пленки a -C:H и n определяли как по спектрам пропускания, так и с помощью эллипсометра ЛЭФ-2 на длине волны $\lambda = 0.63$ мкм по специально рассчитанным номограммам. Для всех пленок a -C:H были измерены температурные зависимости электропроводности на постоянном токе, определены значения энергии активации E_a . На образцы напыляли контакты в виде полос металла NiCr или Mo, с зазором 1.5 мм между ними. Содержание водорода в a -C:H определялось по инфракрасным спектрам поглощения и составляло 10–25%. Измерения микротвердости H пленок a -C:H выполнены с использованием алмазной пирамиды Виккерса [17].

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 приведены результаты исследования n и H пленок a -C:H, полученных при различных температурах подложки и постоянном отношении $E/p = 90$ В/мПа. Величина n пленок увеличивается от ~ 1.5 до 2.4 с ростом T_s от 50 до 300°C, одновременно увеличивается H , достигая максимума при $T_s \approx 220^\circ\text{C}$. В пленках a -C:H, полученных при $T_s \geq 220^\circ\text{C}$, величина H уменьшается. Хрупкие пленки, которые имеют $2.4 \geq n > 1.8$ и большую микротвердость, можно условно отнести к алмазоподобным, в то время как пленки, для которых $n < 1.8$, можно отнести к полимероподобным. Уменьшение H пленок a -C:H, полученных при $T_s > 220^\circ\text{C}$, приводит к образованию и росту графитоподобной фазы. Эти пленки оказались черными. Структура этих пленок исследована с помощью инфракрасной спектроскопии [18]. В пленках a -C:H наблюдаются три моды валентных колебаний: CH_2 (2920 см^{-1}) и CH_3 ($2860, 2950 \text{ см}^{-1}$). В области деформационных колебаний наблюдаются соответствующие полосы 1450 см^{-1} (CH_2) и 1375 см^{-1} (CH_3). Эти колебания соответствуют углероду в тетраэдрической конфигурации sp^3 . В области 3050 см^{-1} различима

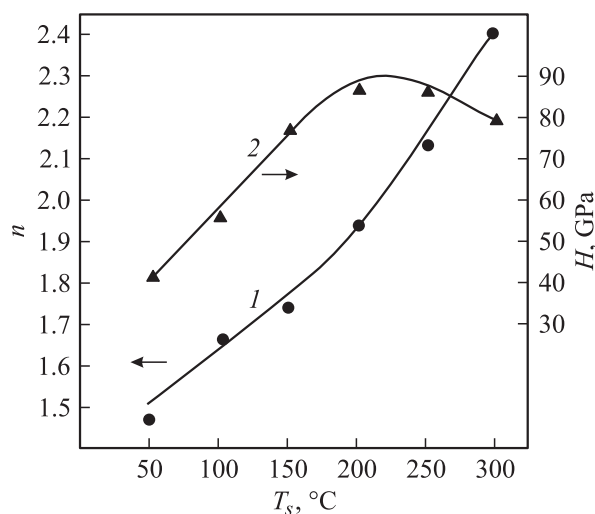


Рис. 1. Зависимости показателя преломления n (1) и микротвердости H (2) пленок a -C:H от температуры подложки (T_s) при постоянном $E/p = 90$ В/мПа.

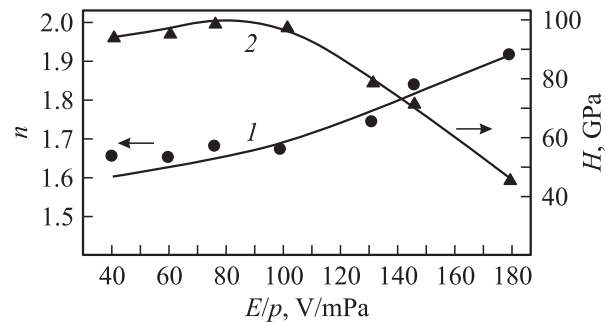


Рис. 2. Зависимости показателя преломления n (1) и микротвердости H (2) пленок a -C:H от отношения E/p при постоянной $T_s = 220^\circ\text{C}$.

слабая полоса валентных колебаний CH_2 или CH -групп, где углерод находится в sp^2 -конфигурации. При увеличении T_s от 220 до 300°C (при $E/p = 90$ В/мПа) полоса валентных колебаний (3050 см^{-1}) становится более заметной. Это означает, что углерод находится в основном в sp^3 -конфигурации. Пленки a -C:H с $n \geq 2$ и более можно отнести к алмазоподобным. Полимероподобные пленки a -C:H отличаются от алмазоподобных большим содержанием связанного водорода.

Другим подходом к решению управления параметрами n и H пленок a -C:H является изменение отношения E/p при постоянной T_s . Изменение технологического параметра E/p от 40 до 180 В/мПа при $T_s = 220^\circ\text{C}$ приводит к росту n от ~ 1.6 до 1.9 (рис. 2). Зависимость H от E/p имеет максимум при $E/p = 90$ В/мПа. Увеличение отношения до $E/p > 90$ В/мПа приводит к уменьшению H пленок a -C:H. Пленки темнеют, образуется графитоподобная фаза. Особый интерес представляют результаты исследования E_a пленок a -C:H в зависимости от T_s и E/p . Для всех пленок a -C:H, полученных при различных технологических параметрах, наблюдается единый активационный закон температурной зависимости электропроводности

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT),$$

где T — температура, k — постоянная Больцмана. Экспериментально было проверено, являются ли E и p независимыми параметрами процесса или же отношение E/p определяет процесс и, следовательно, свойства пленок. Исследовали зависимости E_a от T_s при различных значениях p , поддерживая постоянным E . При различных значениях T_s и t с ростом p увеличивается E_a . В пленках, полученных при постоянных T_s, t и при различных значениях E, p , но постоянном отношении E/p , наблюдаются одинаковые значения E_a и n . Увеличение T_s пленок a -C:H от 50 до $\sim 220^\circ\text{C}$ приводит к росту E_a от 1.3 до 2 эВ. Пластичные пленки a -C:H становятся хрупкими. В пленках, полученных при $T_s > 220^\circ\text{C}$, E_a уменьшается до 0.4 эВ (рис. 3). При этом пленки темнеют, в них образуется графитоподобная фаза. Изменения отношения E/p от 40 до 90 В/мПа приводит

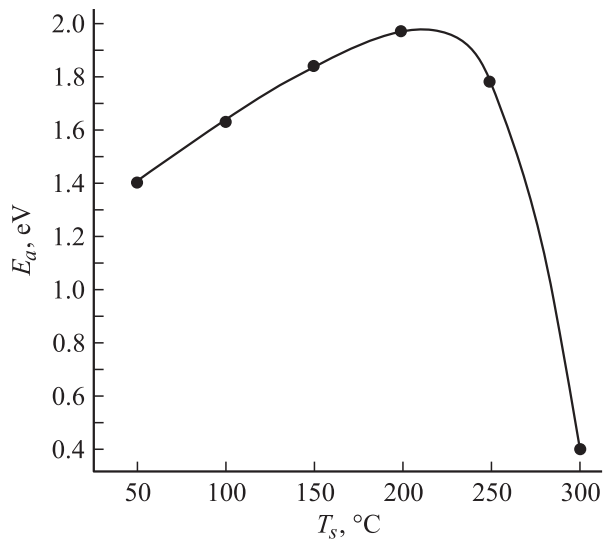


Рис. 3. Зависимость энергии активации проводимости E_a пленок $a\text{-C}:\text{H}$ от температуры подложки T_s при постоянном $E/p = 90 \text{ В/мПа}$.

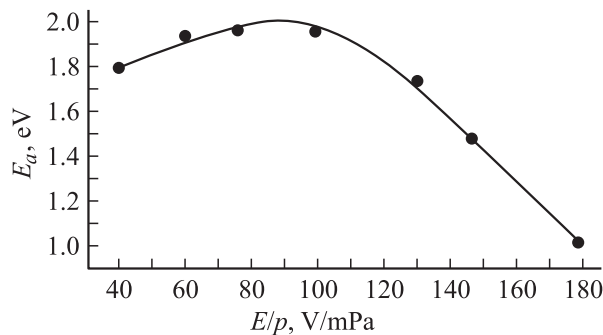


Рис. 4. Зависимость энергии активации проводимости E_a пленок $a\text{-C}:\text{H}$ от отношения E/p при постоянной температуре $T_s = 220^\circ\text{C}$.

к росту E_a от ~ 1.8 до 2 эВ , при дальнейшем росте E/p до 180 В/мПа E_a уменьшается до 1 эВ (рис. 4). При низких значениях отношения, $E/p < 90 \text{ В/мПа}$, пленки становятся пластичными, а при $E/p \gg 90 \text{ В/мПа}$ пленки $a\text{-C}:\text{H}$ — графитоподобные.

4. Заключение

Обобщены и систематизированы результаты исследования показателя преломления n , микротвердости H и энергии активации проводимости E_a пленок $a\text{-C}:\text{H}$, полученных из метан-аргоновой смеси в плазме тлеющего разряда при различных условиях осаждения: различные отношения E/p и T_s . Изменение отношения E/p и T_s позволяет варьировать структуру и свойства пленок $a\text{-C}:\text{H}$, получая алмазоподобные, полимероподобные и графитоподобные пленки. Полученные результаты представляют интерес для решения прикладных задач в области физики с использованием тонких пленок $a\text{-C}:\text{H}$.

Список литературы

- [1] Е.А. Коншина, В.А. Толмачев. ЖТФ, **65** (1), 175 (1995).
- [2] A. Bulenzer, D. Dischler, G. Brant. J. Appl. Phys., **54** (8), 4590 (1983).
- [3] R. Locher, C. Wild, R. Koide. Surf. Coat. Tech., **47**, 426 (1991).
- [4] K. Fujii, N. Shohota, M. Mikami. Appl Phys. Lett., **47** (4), 370 (1985).
- [5] В.Б. Яковлев, Л.К. Васильева, Е.А. Коншина. ЖПС, **53** (5), 863 (1990).
- [6] Р. Аззам, Н. Башара. *Эллисометрия и поляризованный свет* (М., Мир, 1981).
- [7] Е.А. Коншина. ЖТФ, **2** (6), 35 (2002).
- [8] V.A. Tolmachev, E.A. Konshina. Diamond Relat. Mater., **5**, 1397 (1996).
- [9] Е.А. Коншина. ФТТ, **37**, 1120 (1995).
- [10] Е.А. Коншина. ЖТФ, **70** (3), 87 (2000).
- [11] Е.А. Коншина. ЖТФ, **68** (9), 59 (1998).
- [12] Е.А. Коншина. Кристаллография, **40**, 1074 (1995).
- [13] Е.А. Коншина, А.П. Онохов. ЖТФ, **69** (3), 80 (1999).
- [14] Е.А. Коншина, А.И. Вангонен. ФТП, **39** (5), 616 (2005).
- [15] А.А. Бабаев, М.Ш. Абдулвагабов. Письма ЖТФ, **15** (14), 75 (1989).
- [16] А.А. Бабаев, И.К. Камиллов, С.Б. Султанов, А.М. Асхабов. ФХС, **31** (3), 436 (2005).
- [17] И.П. Маника, Я.Е. Манинс, А.Я. Тетерис. Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, № 6, 34 (1986).
- [18] М.Ш. Абдулвагабов, Б.А. Билалов, Г.К. Сафаралиев. *Тр. 8-й Межд. конф. „Пленки и покрытия — 2007“* (СПб., 2007) с. 63.

Редактор Л.В. Шаронова

Electrical, optical and mechanical properties of amorphous hydrogenated carbon obtained under different conditions of deposition

A.A. Babaev, S.B. Sultanov, M.Sh. Abdulvagabov*, E.I. Terukov†

Amirkhanov Institute of Physics,
Daghestan Scientific Center
of Russian Academy of Sciences,
367003 Makhachkala, Russia
* Daghestan State University,
367003 Makhachkala, Russia
† Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St.Petersburg, Russia

Abstract Conductivity activation energy at direct current, refractive index and microhardness of amorphous hydrogenated carbon films $a\text{-C}:\text{H}$ were studied. The films were obtained from methane-argon mixture on quartz deposition and silicon substrates under different deposition conditions: $E/p = 40\text{--}180 \text{ V/mPa}$ (E is electric field between electrodes, p is pressure of gas mixture in the cell) and substrate temperature $T_s = 50\text{--}300^\circ\text{C}$. These deposition conditions allow to obtain diamond-like, polymer-like, and graphite-like $a\text{-C}:\text{H}$ films, where conductivity activation energy, microhardness and refractive index change in considerable ranges.