

УДК 621.38

СИНТЕЗ ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК И ИЗМЕРЕНИЕ ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

А.С. ВОСКАНЯН

Государственный инженерный университет Армении

(Поступила в редакцию 19 мая 2006 г.)

Методом разложения парогазовой смеси $Ar:C_7H_8:N_2$ с помощью ионного источника постоянного тока синтезированы алмазоподобные углеродные пленки (АУП). Степень легирования синтезируемых пленок варьировалась изменением количественного соотношения азота в газовой смеси и контролировалась измерением интенсивности характерных спектральных линий излучения плазмы. Пленки толщиной 200-250 нм осаждались на подложках p-Si. Измерены вольт-амперные характеристики и температурные зависимости тока, проходящего через полученные структуры. Показано, что легирование азотом увеличивает удельную проводимость N-АУП на три порядка.

1. Введение

Интерес к углеродным и алмазоподобным углеродным пленкам (АУП) обусловлен тем, что они обладают уникальными оптическими, электрофизическими и трибологическими свойствами [1,2]. Внедрение различных компонент в структуру пленок приводит к еще большему разнообразию их свойств, что, в свою очередь, расширяет область их применения [2,3]. Наиболее перспективным является легирование пленок в процессе синтеза путем введения легирующего компонента в состав плазмы [2,4]. Широкое распространение получило легирование АУП методом плазмохимического разложения парогазовой смеси сложного состава, с последующей конденсацией частиц из плазменного потока на поверхности подложки [3].

Целью данной работы было получение легированных азотом АУП (N-АУП) методом плазмохимического разложения углеводородной парогазовой смеси ионным источником постоянного тока и исследование их электрофизических свойств.

2. Подготовка образцов и методика эксперимента

С помощью модернизированной вакуумной установки, описанной в [5], на поверхности p-Si с удельным сопротивлением 4,5 Ом·см, разложением парогазовой смеси с содержанием азота 5%, 10%, 20%, синтезировались N-АУП. Толщина пленок измерялась эллипсометром ЛЭФ-752 с разрешением 0.5 нм

и составляла величину порядка 200-250 нм. Концентрация парогазовых компонент в газовой смеси (Ar:N₂:C₇H₈) в течение каждого процесса поддерживалась постоянной. Измерение спектра излучения плазмы проводилось в диапазоне длин волн 350-600 нм автоматизированной системой, разработанной на базе спектрофотометра СФ-4 [6]. Идентификация спектральных линий проводилась по справочным данным [7-9]. Степень легирования синтезированных покрытий оценивалась сопоставлением относительных интенсивностей идентифицированных характерных спектральных линий излучения плазмы N₂⁺ (356-358 нм), CN, N, CH, N₂ (387-391 нм), C⁺, N, N₂ (425-428 нм). На рис.1 приведены спектры излучения плазмы в указанных интервалах длин волн для трех технологических процессов, при которых были получены покрытия и измерены их электрофизические характеристики.

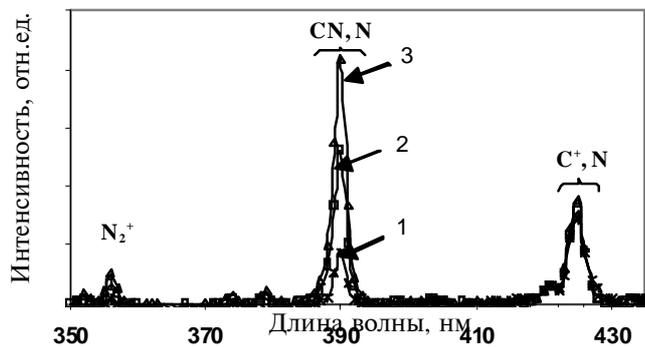


Рис.1. Относительные интенсивности максимумов излучения N₂⁺, CN, N, C⁺, N на спектрах плазмы, полученных при следующих соотношениях компонент в газовой смеси: 1 – Ar:N₂:C₇H₈ = 90:5:5, 2 – Ar:N₂:C₇H₈ = 85:10:5, 3 – Ar:N₂:C₇H₈ = 75:20:5.

Термическим испарением на образцах n-Si-N-AУП были осаждены контактные площадки из Cr + Cu толщиной 250 нм и площадью около 1 мм². Вольт-амперные характеристики и температурные зависимости тока $I(1/T)$, проходящего через полученные структуры, были измерены по методике, описанной в [10]. При измерениях температурной зависимости $I(1/T)$ образцы были помещены в азотный криостат, а приложенное электрическое поле на образцах поддерживалось постоянным. Охлаждающая система позволяла изменять температуру в диапазоне 200-373 К с точностью до 0.5 К. Ошибка измерений электрических параметров не превышала 5%.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Характер излучения плазмы и наличие в ней пиков отдельных компонент и почти непрерывного спектра свидетельствуют о многокомпонентности ее состава. Спектры излучения плазмы, наблюдающиеся при осаждении АУП и N-АУП, представлены на рис.2.

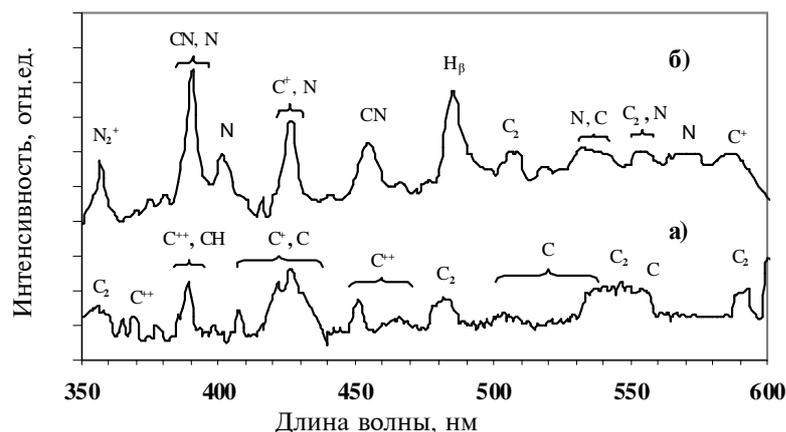


Рис.2. Эмиссионный спектр излучения плазмы при следующих соотношениях парогазовых компонент: а) Ar:C₇H₈ = 95:5, б) Ar:N₂:C₇H₈ = 90:10:5.

Сравнительный анализ излучательных спектров показал, что добавление в газовую смесь азота существенно влияет на интенсивность непрерывной составляющей излучения плазмы (фоновое излучение в интервале $\lambda \sim 450-600$ нм) (рис.2б). В то же время, измерения толщины полученных пленок свидетельствуют о том, что скорость роста покрытий при увеличении количества азота снижается почти на порядок от 1 Å/с до 0,15 Å/с. По-видимому, увеличение фонового излучения связано со снижением степени деструкции C₇H₈. При этом в плазме образуются промежуточные продукты (радикалы C_xH_y), которые способствуют увеличению вероятности протекания плазмохимических процессов и происходит изменение относительных величин характерных максимумов на спектральной зависимости излучения плазмы (рис.1) – снижается интенсивность спектральных линий C⁺, C⁺⁺ и появляются интенсивные линии, связанные с CN, N (рис.2).

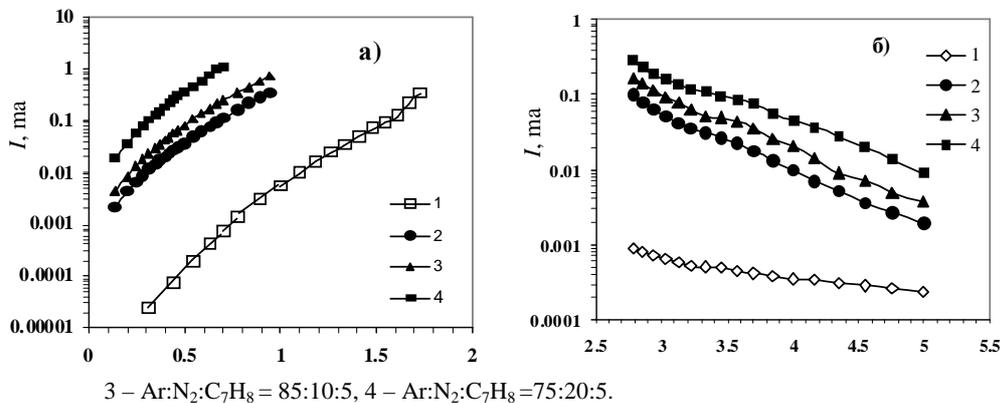
Нейтрализация пленкообразующих активных частиц в плазменном потоке снижает их концентрацию и на поверхности подложки и, тем самым, снижается скорость роста пленки.

Результаты измерения зависимости логарифма поперечного тока через структуру от величины приложенного электрического напряжения $I = I(U^{1/2})$ и температурные зависимости тока $I(1/T)$ для трех типов образцов с покрытиями, полученными при различных технологических режимах, представлены на рис.3. Поскольку поперечное удельное сопротивление пленки на несколько порядков больше удельного сопротивления подложки p-Si и контактного сопротивления, то измеренные зависимости характеризуют в основном осажденную пленку.

При одинаковом напряжении на структуре поперечный ток через образцы с легированными азотом пленками почти на три порядка (рис.3а, кр.2) превосходит ток через структуры с нелегированными АУП (рис.3а, кр.1). Аналогичные результаты были получены в [11], где легированные азотом углеродные пленки осаждались из направленного ионного потока, созданного высокочастотным ионным источником (при этом изменение поперечного тока через образец составило всего два порядка

величины). Проводимость пленок при низких напряжениях ($U < 0,25$ В), как считают авторы, обусловлена прыжковым механизмом, а при высоких – эмиссией Френкеля–Пула. Согласно предположению авторов, легирование пленки азотом приводит к увеличению плотности электронных состояний и вблизи края зоны проводимости, и вблизи уровня Ферми. Поведение ВАХ в области напряжений $U \sim 0,25\text{--}2,5$ В, как считают авторы, определяется состояниями, находящимися вблизи края зоны проводимости. Сравнение ВАХ легированных пленок, осажденных плазмохимическим методом, с результатами [11] показывает качественное совпадение (линейная зависимость логарифма тока от $U^{1/2}$ в измеряемом диапазоне напряжений). В области напряжений $U \sim 0,2\text{--}1$ В ток, проходящий через пленки с N-АУП, примерно на порядок больше тока, указанного в [11]. По-видимому, технологические особенности осаждения пленок плазмохимическим методом приводят к существенному различию в структуре получаемых пленок. Как известно, пленки, полученные плазмохимическим методом, имеют кластерную структуру [1,2,10]. По-видимому, в нашем случае размеры кластеров и расстояния между ними могут быть значительно больше, а это, в свою очередь, создает предпосылки для значительно большего внедрения азота в структуру и к увеличению плотности электронных состояний вблизи края зоны проводимости. Увеличение концентрации азота в потоке плазмы до 20% приводит к смещению вольт-амперных характеристик соответствующих структур в сторону увеличения тока (рис.3, кр.2,3,4). Последующее увеличение концентрации азота в газовой смеси с целью увеличения тока через структуру приводит к резкому уменьшению роста АУП.

Рис.3. Зависимости логарифма тока от приложенного напряжения (а) и температурные зависимости тока $I(T)$ (б) для образцов с покрытиями, полученными при следующих соотношениях парогазовых компонент: 1 – Ar:C₇H₈ = 95:5, 2 – Ar:N₂:C₇H₈ = 90:5:5,



Зависимость тока через структуру от обратной температуры в интервале $T \sim 200\text{--}373$ К имеет экспоненциальный характер. Легирование АУП азотом приводит к значительному изменению наклона кривой логарифма тока от обратной температуры (рис.3б). Это означает, что легирование азотом меняет энергию активации

локализованных носителей заряда, которая оценивалась по наклону кривой зависимости $I(1/T)$. Значение энергии активации для образцов с различной степенью легирования составляет величину порядка $W \sim 160-230$ мэВ, что согласуется с результатами [11]. Некоторое расхождение средней величины энергии активации, рассчитанной по известному методу, можно объяснить, если учесть тот факт, что экспериментальное определение площади эмиттирующей поверхности весьма неоднозначно и приводит к неточности в определении величины энергии активации.

Таким образом, если сравнивать параметры легированных пленок, полученных с помощью различных технологий, и исходя из того, что энергия активации имеет тот же порядок в обоих случаях, можно предположить, что большее увеличение проводимости в нашем случае связано с большим увеличением плотности состояний вблизи края зоны проводимости. В температурном интервале $T \sim 200-300$ К зависимость логарифма тока имеет линейный характер, а выше $T > 300$ К наблюдается некоторое усиление зависимости тока от температуры.

Таким образом, проведенные исследования электрофизических параметров АУП показывают, что при легировании азотом пленок, полученных плазмохимическим методом, удастся почти на три порядка увеличить их удельную проводимость.

4. Заключение

1. Методом плазмохимического разложения $Ar:C_7H_8:N_2$ ионным источником постоянного тока получены легированные азотом N-АУП.

2. Показано, что регистрацией спектров плазмы в процессе синтеза углеродных пленок можно контролировать степень легирования АУП.

3. Установлено, что при добавлении в газовую смесь до 20% азота удельная проводимость пленок может увеличиться более, чем на три порядка. Вольт-амперные характеристики описываются моделью Френкеля–Пула, а механизм увеличения проводимости объясняется ростом плотности состояний носителей заряда вблизи края зоны проводимости.

Выражаю благодарность сотрудникам лаборатории “Гелиотехника” ГИУА за помощь в работе и за полезное обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **J. Robertson.** Adv. Phys., **35**, 317 (1986).
2. **А.С. Восканян, Ж.Р. Паносян.** Изв. НАН Армении, Физика, **39**, 258 (2004).
3. **О. Amir, R. Kalish.** J. Appl. Phys., **70**, 4958 (1991).
4. **J. Mort, M.A. Machonkin, K. Okumura.** Appl. Phys. Lett., **59**, 3148 (1991).
5. **Zh. Panosyan, S. Voskanyan, Y. Yengibaryan, A. Stepanyan.** Proc. of 7th Appl. Diamond Conf./3th Frontier Carbon Technology Joint Conf., Tsukuba, Ibaraki, Japan, 2003, p.334.
6. **Ж. Паносян** и др. Годичная научная конференция ГИУА: сб. материалов, т.1, с.39, 2005.
7. **Р. Пирс, А. Гейдон.** Отождествление молекулярных спектров, М., 1949.
8. **А.Р. Стриганов, Г.А. Одинцова.** Таблицы спектральных линий атомов и ионов, справочник. М., 1982.
9. **A.A. Voevodin, J.G. Jones, J.S. Zabinski, L. Hultman.** J. Appl. Phys., **92**, 724 (2002).

10. **Zh.R.Panosyan, A.V.Meliksetyan, S.S.Voskanyan, Y.V.Yengibaryan, A.A.Sahakyan, A.T.Darbasyan.** *Diamond Relat. Mater.*, **15**, 394 (2006).
11. **C.Ronning, U.Griesmeier, M.Gross, H.C.Hofsdss, R.G.Downing, G.P.Lamaze.** *Diamond Relat. Mater.*, **4**, 666 (1995).

ԱԶՈՏՈՎ ԼԵԳԻՐԱՅՎԱԾ ԱԾԽԱԾՆԱՅԻՆ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶՈՒՄԸ
ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԷԼԵԿՏՐԱՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԻ ՉԱՓՈՒՄԸ

Ա.Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ

Կատարված է ազոտով լեգիրացված ածխածնային ալմաստանման թաղանթների սինթեզում (N-ԱԱԹ), հաստատուն հոսանքի իոնային աղբյուրի միջոցով, Ar:C₇H₈:N₂ գազային խառնուրդի տրոհման արդյունքում առաջացած չեզոք և իոնիզացված բաղադրիչներից: Լեգիրացման աստիճանը փոփոխվել է գազային խառնուրդում ազոտի քանակական փոփոխմամբ, որը վերահսկվել է ըստ պլազմայի ճառագայթման սպեկտրալ բնութագրերի բնորոշ գծերի համադրմամբ: Լեգիրացված ԱԱԹ, 200-250 նմ հաստությամբ աճեցվել են n-Si հարթակի վրա: Կատարվել են կառուցվածքով հոսող հոսանքի ջերմաստիճանային կախվածությունների և ՎԱԲ-ի չափումները: Ցույց է տրված, որ N-ԱԱԹ-ի կառուցվածքի լեգիրացումը ազոտով հանգեցնում է ծավալային հաղորդականության աճին երեք կարգով:

SYNTHESIS OF NITROGEN-DOPED CARBON FILMS
AND MEASUREMENT OF THEIR ELECTROPHYSICAL CHARACTERISTICS

A.S. VOSKANYAN

Diamond-like carbon films (N-DLC) were synthesized at Ar:C₇H₈:N₂ gas-vapor mixture destruction, using the ion source. The doping degree of synthesized films was varied by changing the quantitative composition of N in gas mixture and was controlled at registration of the intensity of characteristic spectral lines of the plasma radiation. The films with the thickness 200-250 nm were deposited on the Si substrates. Voltage-current characteristics and temperature dependences of current across the obtained structures were measured. It is shown that nitrogen doping increases the conductivity of N-DLC films up to the three orders of magnitude.