

УДК 621.38

О МЕТОДАХ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК И О МЕХАНИЗМАХ ФОРМИРОВАНИЯ В НИХ ПРОВОДИМОСТИ

Ж.Р. ПАНОСЯН*, А.Т. ДАРБАСЯН, С.С. ВОСКАНЯН, Е.В. ЕНГИБАРЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван, Армения

*e-mail: zpanosyan@yahoo.com

(Поступила в редакцию 17 марта 2014 г.)

Разработана технология получения прозрачных проводящих алмазоподобных углеродных пленок. Проводимость в пленках получена при легировании азотом в процессе роста или предварительным нанесением на подложку катализаторов роста наноструктур. Описаны оптические методы контроля за технологическим процессом, позволяющие управлять прозрачностью и проводимостью получаемых покрытий. Исследованы механизмы образования проводимости в диэлектрической углеродной матрице. Показано, что при использовании катализаторов проводимость может быть описана с помощью механизма перколяции.

1. Введение

Спектр областей, в которых сегодня используются алмазоподобные углеродные пленки (АУП), очень велик. Это микроэлектроника, медицина, биология, механика и многие другие области науки и техники [1]. Количество исследований структуры и свойств этих соединений неуклонно растет. Отличительными особенностями вышеназванных материалов являются их высокая твердость и устойчивость к внешним и химическим воздействиям [2,3]. Еще одной отличительной чертой является их низкая стоимость, их можно получать разложением практически любых углеводородных соединений. Методы получения этих пленок столь же разнообразны, как и их физические свойства. Одним из этих методов является разложение углеводородов в скрещенных электрических и магнитных полях и дальнейшее осаждение пленок из полученной плазмы постоянного тока [4,5]. Метод имеет хорошую повторяемость при надлежащем контроле за параметрами технологического процесса. Материалы на основе углерода, имеющие одновременно высокую твердость, проводимость и прозрачность, востребованы и могут соперничать с известными покрытиями в промышленности [6] и в солнечной энергетике [7,8].

В настоящей работе обсуждаются особенности технологии получения прозрачных и проводящих АУП и механизмы формирования проводимости в углеродной матрице. Проводимость в диэлектрических углеродных пленках получена при их легировании азотом в течение технологического процесса, а

также при предварительном нанесении на подложку металлических или металлоксидных катализаторов роста наноструктур. Наличие проводимости в этом случае может быть объяснено действием механизма перколяции [9].

2. Эксперимент

АУП имеют аморфную структуру, состоящую из алмазной и графитовой фаз. Если преобладает графитовая фаза, то пленки имеют проводимость, присущую графиту, но оптически непрозрачны. Если же доминирует алмазная фаза, то пленки прозрачны и по электрическим свойствам являются хорошими диэлектриками. Таким образом, получить проводящие и прозрачные пленки простым изменением соотношения графитовой и алмазной фаз невозможно.

Одним из методов получения проводящих углеродных пленок при относительно сохранении прозрачности является их легирование азотом. В ионный источник подается газ, являющийся смесью паров углеводорода и азота, причем концентрация азота в смеси является параметром, с помощью которого можно контролировать удельное сопротивление получаемых покрытий [10]. Азот приводит к структурным изменениям в пленке, что, по всей видимости, и является основной причиной формирования в них проводимости.

На рис.1,2 приведены изображения образцов P1 и P2, полученные с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver Nano фирмы NT MDT. Образец P1 представляет собой легированный азотом (20%) проводящий слой АУП толщиной $d \approx 0.8$ мкм и удельным сопротивлением 15 Ом см, нанесенный на кремниевую подложку с удельным сопротивлением 4.5 Ом см. При съемке применен метод фазового контраста, при котором участки поверхности, имеющие различные физические свойства, визуально отличаются друг от друга. Основная углеродная матрица имеет более темный цвет, чем имеющие определенную направленность и находящиеся на определенном удалении друг от друга цепочки углеродных наноструктур. Удаленность вытянутых в определенном направлении, но не связанных друг с другом цепочек наноструктур составляет 300–1000 нм. Согласно литературным источникам, азот, внедряясь в углеродную матрицу, приводит к образованию кластеров, размеры и концентрация которых сильно зависят от количества азота в плазме [11]. Если эти кластеры имеют незаполненные, свободные связи, то они могут объединяться в цепочки. Поскольку кластеры состоят из легированных азотом, свернутых произвольным образом и имеющих проводимость графитовых слоев, то на пленке могут образоваться проводящие каналы из связанных друг с другом цепочек кластеров (рис.1).

На рис.2 приведены снимки поверхности образца P2 с АУП толщиной $d \approx 0.8$ мкм, синтезированной на кремнии и легированной азотом с концентрацией 40%. Как видно из рисунка, цепочки наноструктур с диаметром в несколько десятков нанометров тесно привязаны друг к другу. Очевидно, что увеличение концентрации азота привело к увеличению вероятности образования цепочек кластеров и к значительному увеличению концентрации беспорядочно разбросанных кластеров. Образец, микроснимки которого приведены на рис.2,

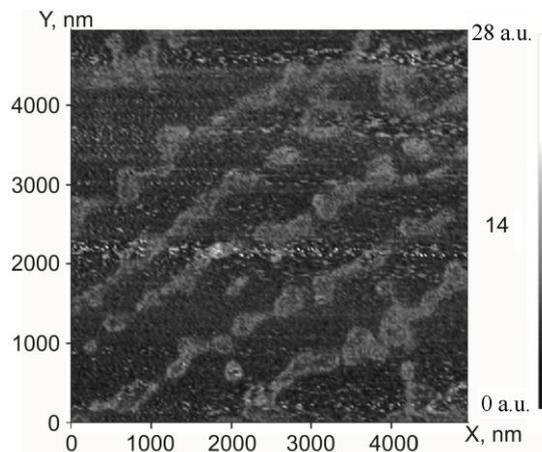


Рис.1. АСМ изображение поверхности образца P1 с пленкой, нанесенной на кремний и легированной азотом (20%).

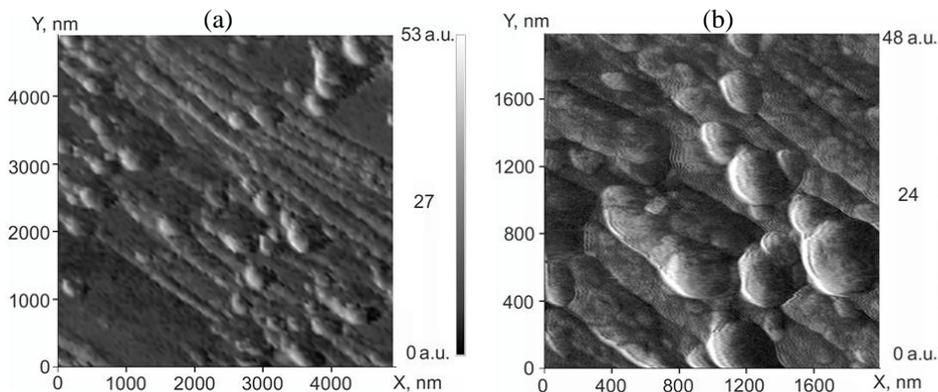


Рис.2. Поверхность образца P2 с пленкой, осажденной на кремний и легированной азотом, введенным в плазму с концентрацией 40%. Увеличение на снимке (b) в 2.5 раза больше, чем в (a).

имеет удельное сопротивление 0.01 Ом см , а холловская подвижность носителей в этой пленке в три раза превосходит подвижность носителей в предыдущей и составляет $1550 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ сек}^{-1}$. Очевидно, что разница в два порядка в удельных сопротивлениях образцов P1 и P2 обусловлена разницей концентраций проводящих цепочек в этих образцах.

Другим методом получения проводящих АУП пленок является использование катализаторов роста наноструктур. Метод заключается в том, что в течение технологического процесса роста пленки создаются условия для образования наноструктур в объеме покрытия. Очевидно, что должна существовать критическая концентрация проводящих наноструктур, после которой в объеме пленки образуются токопроводящие каналы и ее сопротивление резко падает. Если объем наноструктур невелик, то пленка не теряет своей прозрачности, однако, концентрацию растущих в объеме наноструктур необходимо строго

контролировать для получения необходимой проводимости и прозрачности. Для увеличения вероятности образования и роста наноструктур должны быть использованы катализаторы роста. В качестве таковых, как правило, используются островковые металлические или металлоксидные пленки на поверхности подложки. Выбор соответствующего металла неоднозначен. Теория предсказывает высокие каталитические свойства немагнитных металлов Zn, Sn, In, Ta и их окислов [12]. Для каждого из этих катализаторов были тщательно изучены свойства полученных покрытий и выбраны оптимальные варианты.

3. Методы получения пленок и контроля за состоянием плазмы

Пленки осаждались из плазмы постоянного тока, возбужденной парами смеси несущих газов и углеводорода (в нашем случае это толуол C_7H_8) в скрещенных электрических и магнитных полях. В технологическом процессе использовались ионный и магнетронный источники (или оба одновременно). Плотность потока плазмы и энергия пленкообразующих частиц изменялись контролем мощности ионного источника и напряжения смещения на подложкодержателе. В течение технологического процесса контролировалась также скорость подачи каждого из газов в систему. Для определения состава и состояния плазмы использовался метод контроля оптического излучения плазмы, позволяющий фиксировать изменения состояния плазмы в режиме реального времени и определять пространственные изменения состава плазмы.

Спектры излучения плазмы измерялись спектрометром HR2000+ фирмы Ocean Optics в диапазоне длин волн 200–1100 нм. Время измерения всего спектра составляет величину порядка 100 мс, что позволяет вести измерения параллельно с изменениями, происходящими в плазме. Излучение плазмы регистрируется гибким оптоволоконным волноводом и выводится из вакуумной камеры с помощью вакуумного оптического переходника. Такой подход позволяет измерять излучение в различных точках и фиксировать пространственные изменения в плазме.

Идентификация спектров является сложной и неоднозначной задачей, поскольку в плазме присутствуют молекулы и атомы, однократно и многократно ионизированные ионы, а также различные радикалы [13]. Для контроля технологического процесса были изучены спектры аргона, азота, водорода и толуола.

Азот для АУП является легирующим материалом и его содержание в плазме определяет проводимость пленки. Спектр излучения азота в плазме имеет характерные линии, которые определяют состояние плазмы, и их интенсивность, как правило, ответственна за проводимость в пленках (рис.3).

Отметим, что на спектре отчетливо видны линии излучения молекул азота (N_2^+) на длинах волн 391.08 и 427.59 нм. В плазме присутствуют линии излучения водорода на длинах волн 656.2 и 485.92 нм. Наличие водорода в системе в данном случае обусловлено наличием остаточных газов или паров воды, поступивших в камеру с азотом.

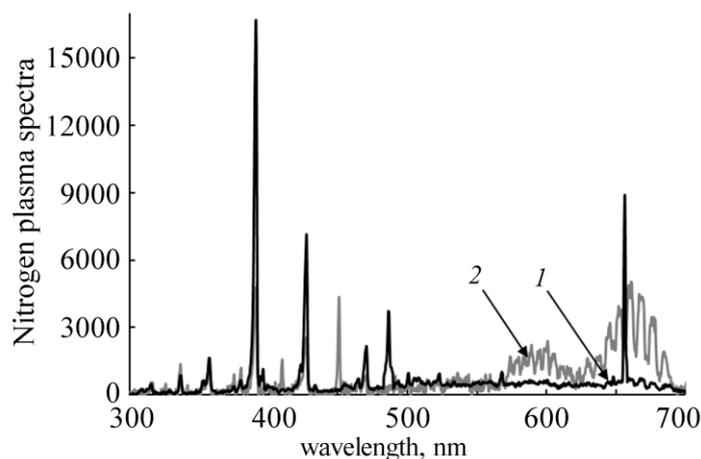


Рис.3. Сравнительные спектры излучения азотной плазмы, полученной с помощью (1) ионного и (2) дополнительного магнетронного источников.

На дистанциях, близких к подложке, плазму можно активировать, включая одновременно с ионным источником также и магнетронный источник (не доводя напряжение на нем до поджига плазмы). Спектры излучения в этом случае сильно меняются. Основной причиной этих изменений является то, что мощность ионного источника намного превосходит мощность магнетронного и степень разложения составляющих плазмы здесь намного выше. При использовании только ионного источника (1) головка гибкого зонда повернута в его сторону. Здесь отчетливо видны линии излучения атомарного водорода на длинах волн 656 и 486 нм. Эти линии характеризуют количество атомарного водорода вблизи ионного источника. При активации плазмы электрическим полем (2) головка гибкого зонда повернута в сторону магнетронного источника. Линий атомарного водорода здесь нет и видны только линии молекулярного водорода в области длин волн 570–620 нм и 630–690 нм. По всей вероятности, атомарный водород в потоке плазмы образует соединения с другими элементами и это уменьшает его концентрацию по пути к подложке, а поскольку в данном случае мощности дополнительной активации недостаточно, то на спектре (2) видны только линии излучения молекулярного водорода. Это важный вывод, поскольку соотношение концентраций молекулярного и атомарного водорода определяет структуру пленки и ее свойства [14,15]. Соотношение между интенсивностями линий H_{α} 656.2 и H_{β} 485.92 нм определяет электронную температуру в плазме и коррелирует с соотношением алмазной и графитовой фаз в пленке [16]. Таким образом, изменением мощности ионного источника и дополнительным электрическим полем вблизи подложки можно контролировать и регулировать соотношение графитовой и алмазной фаз в пленке [10].

На рис.4 представлены спектры излучения плазмы, полученной из углеводорода (толуол). Отметим высокую интенсивность линий излучения атомарного водорода на длинах волн 656.08 и 485.92 нм. Это прямой результат разло-

жения углеводорода. Поскольку мощность ионного источника больше, то соответственно больше и степень разложения углеводорода в нем. Следствием этого является непрерывный спектр в области длин волн, превышающих 500 нм. Отметим, что в спектре присутствуют не только компоненты, связанные с углеродом, но и линии излучения различных соединений углерода с водородом и остаточными газами, а также линии излучения различных радикалов. В случае магнетронного источника линии углерода видны с большей четкостью. Интенсивность линий излучения атомарного углерода очень слаба из-за высокой энергии возбуждения, в несколько раз превышающей энергию возбуждения молекул углерода. Молекулярный углерод (C_2^+) в спектре представлен тремя линиями излучения системы Свана с переходами $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ на длинах волн 516.52, 512.93, 509.77 нм. Отметим, что соотношение интенсивностей излучения определенных линий углерода и водорода определяет преобладающий тип связей в пленке и ее прозрачность и проводимость.

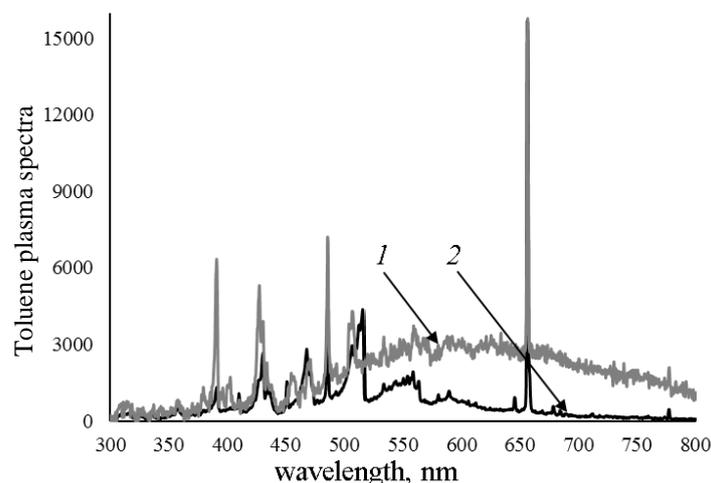


Рис.4. Спектры излучения плазмы, полученной из толуола с помощью (1) ионного и (2) дополнительного магнетронного источников.

Для получения проводимости в диэлектрических пленках перед нанесением АУП на подложку осаждался тонкий слой металла или оксида металла, который в дальнейшем отжигался, и островки полученного покрытия служили катализаторами роста пленки АУП. От типа, однородности и толщины металлического или металлоксидного слоя сильно зависят прозрачность и проводимость АУП покрытий. Металлические слои получают магнетронным распылением, и метод контроля с помощью слежения за линиями излучения является одним из методов контроля свойств металлических пленок в процессе их роста. В качестве катализаторов осаждались островковые пленки металлов Zn, Sn, In, Ta и скорость роста этих пленок определялась интенсивностью принадлежащих им линий излучения.

На рис.5 приведены спектры излучения плазмы, полученной из аргона с мишенью из олова и индия. Высокая интенсивность линий излучения индия

позволяет контролировать соотношение интенсивностей линий излучения газа и металла и, соответственно, интенсивность осаждения металлического катализатора. Линии излучения олова находятся вне исследуемого диапазона и здесь не показаны.

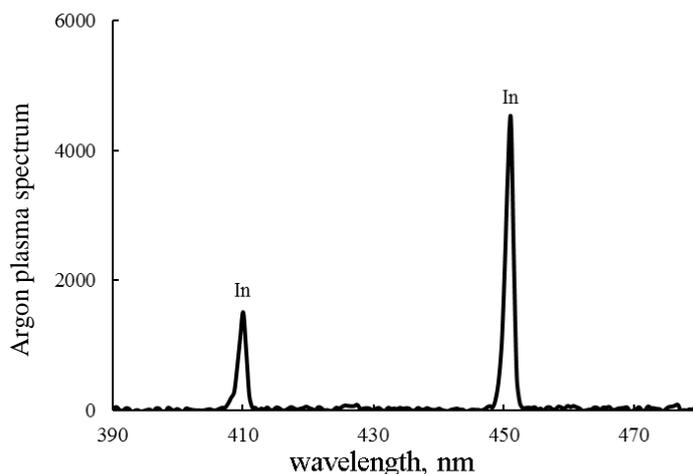


Рис.5. Спектр излучения аргонной плазмы, полученной с помощью магнетронного источника с мишенью, содержащей олово и индий.

Таким образом, по интенсивности или по соотношению интенсивностей основных линий излучения рабочих газов и металлических катализаторов можно определять и контролировать состав плазмы и, в конечном итоге, электрические и оптические свойства получаемых покрытий.

4. Результаты

С помощью разработанной нами технологии были получены прозрачные проводящие пленки на подложках из стекла и кремния [17,18]. Прозрачность покрытий измерялась на пленках, нанесенных на стекло, и составляла величину порядка 85% в видимой области спектра. Коэффициент преломления пленок, измеренный эллипсометрическим методом, имел величину порядка 2.5–2.6 [19,20]. Электропроводность пленок удалось повысить до $10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Что касается образования проводимости в аморфных диэлектрических алмазоподобных углеродных пленках, то, предположительно, благодаря наличию предварительно нанесенного катализатора, в объеме растущей углеродной пленки появляются наноструктуры и срабатывает перколяционный механизм проводимости. Для доказательства этого предположения была проведена серия экспериментов. В группе образцов на подложку наносился слой металла с определенной толщиной и измерялось среднее удельное сопротивление покрытий в группе. Зависимость удельной проводимости пленки от поверхностной плотности островков катализатора после отжига металлического слоя имела степенной характер в “предпробойной” области, причем показатель степени получился равным $\beta = -1.2$ (рис.6). Это свидетельствует о схожести механизмов образова-

ния проводимости в нашей системе и в модели скапливания углеродных нанотрубок в виде “песочной кучи” [21,22]. Таким образом было показано, что в основе проводимости в диэлектрической углеродной пленке лежит перколяционный механизм.

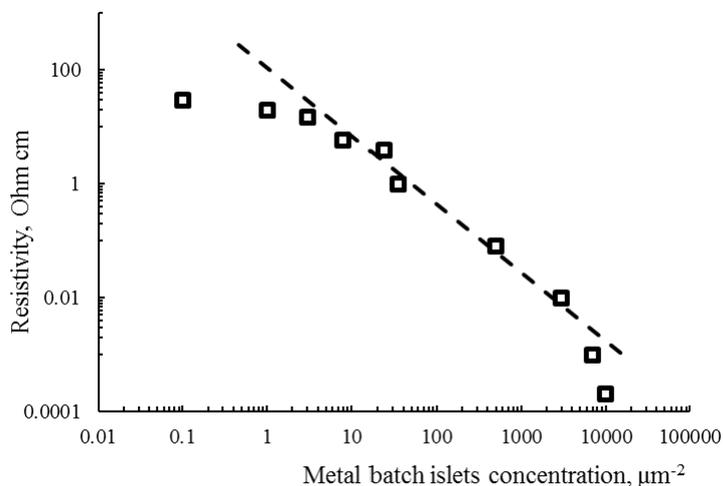


Рис.6. Зависимость удельного сопротивления пленки от плотности островков металлического катализатора.

5. Заключение

Нами описаны методы и результаты получения алмазоподобных углеродных пленок, обладающих одновременно высокой электропроводностью и прозрачностью. Показано, что хотя легирование пленок азотом приводит к увеличению проводимости, однако, величина сопротивления пленок остается тем не менее высокой. Второй метод введения наноструктур в объем пленки в процессе роста является более перспективным. Здесь удалось уменьшить удельное сопротивление пленки на два порядка по сравнению с образцами, легированными азотом, не ухудшая при этом ее оптические характеристики. Однако, для осуществления второго метода требуются специальные и очень чувствительные методы контроля за состоянием плазмы. В качестве таковых могут служить оптические методы отслеживания интенсивностей излучения основных компонент плазмы, которые описаны в настоящей работе.

Работа выполнена в рамках проекта МНТЦ К-2050.

ЛИТЕРАТУРА

1. **J. Robertson.** Mater. Sci. Eng., **R 37**, 129 (2002).
2. **A. Erdemir, C. Donnet.** J. Phys. D: Appl. Phys., **39**, R311 (2006).
3. **С.С. Восканян, Е.В. Енгибарян, К.Г. Карапетян, Ж.Р. Паносян.** Изв. НАН Армении, Физика, **34**, 358 (1999).
4. **А.С. Восканян, Ж.Р. Паносян.** Изв. НАН Армении, Физика, **39**, 258 (2004).

5. **J. Pern, K. Touryan, Zh. Panosyan, A. Gippius.** Method and apparatus for making diamond-like carbon films. US Patent N 7459188 B2 (2008).
6. **A. Kaskela.** Transparent, conductive and flexible single-walled carbon nanotube films. Aalto University publication. Doctoral dissertations, 2013.
7. **M. Sibinsski, M. Jakubowska, K. Znajdek, M. Sloma, B. Guzowski.** Optica Applicata, **XLI**, 375 (2011).
8. **H. Zhu, J. Wei, K. Wang, D. Wu.** Solar Energy Materials & Solar Cells, **93**, 1461 (2009).
9. **Е.И. Жмуриков.** К вопросу о перколяционной проводимости гетерогенных мезоскопических систем. Новосибирск, ИЯФ им. Г.И. Будкера СО РАН, 2005.
10. **Zh.R. Panosyan, A.T. Darbasyan, V.A. Meliksetyan, S.S. Voskanyan, A.S. Voskanyan, A.A. Sahakyan, R.V. Gzraryan.** Thin Solid Films, **517**, 5404 (2009).
11. **V.R. Galakhov, Yu.S. Ponosov, S.N. Shamin, A.P. Rubshtein, A.B. Vladimirov, V.A. Yugov, I.Sh. Trakhtenberg.** Phys. Sol. State, **50**, 977 (2008).
12. **Н.И. Алексеев, Г.А. Дюжев.** ЖТФ, **75**, в.11, 112 (2005).
13. **Y. Yamagata, A. Sharma, J. Narayan, R.M. Mayo, J.V. Newman, K. Ebihara. J.** Appl. Phys., **88**, 6861 (2000).
14. **Б.М. Синельников, Т.Н. Прохода, В.А. Тарала.** Вестник СевКавГТУ, N 2, 5 (2006).
15. **Р.А. Эль-Брулеи, М.А. Абд Аль-Халим, А. Абу-Хашем, У.М. Рашед, М.А. Хасуба.** Физика плазмы, **38**, 473 (2012).
16. **N.A. Sanchez, C. Rincon, G. Zambrano, H. Galindo, P. Prieto.** Thin Solid Films, **373**, 247 (2000).
17. **Zh. Panosyan, Ye. Yengibaryan, S. Voskanyan, A. Darbasyan, A. Arakelyan.** Proc. Int. Conf. Laser Physics-2009, Ashtarak, Armenia, 2009, p.143.
18. **Zh. Panosyan, A. Meliksetyan, S. Voskanyan, Y. Yengibaryan, A. Sahakyan, A. Darbasyan.** Diam. Relat. Mater., **15**, 394 (2006).
19. **Zh.R. Panosyan, A.S. Gharibyan, A. Sargsyan, H Panosyan, D.B. Hayrapetyan, Ye. Yengibaryan.** Proc. of SPIE, 77550Q (2010).
20. **A. Gharibyan, D.B. Hayrapetyan, Zh. Panosyan, Y. Yengibaryan.** Appl. Optics, **50**, G69 (2012).
21. **А.В. Приходько, О.И. Коньков.** ФТТ, **54**, 600 (2012).
22. **А.В. Приходько, О.И. Коньков.** ФТТ, **54**, 2189 (2012).

METHODS FOR PREPARATION OF TRANSPARENT CONDUCTIVE DIAMOND-LIKE CARBON FILMS AND MECHANISMS OF CONDUCTIVITY FORMATION

Zh.R. PANOSYAN, A.T. DARBASYAN, S.S. VOSKANYAN, Y.V. YENGIBARYAN

Technology for obtaining transparent conductive diamond-like carbon films has been developed. Conductivity of the films is ensured by doping with nitrogen during the growth process or by preliminary application of a metal catalyst on the substrate for further growth of nanostructures. Optical methods of control of the process allowing to vary the transparency and conductivity of the coatings are described. The mechanisms of formation of conductivity in dielectric carbon matrix were investigated. It is shown that in the presence of catalysts the conductivity of films can be described using a percolation mechanism.