

PACS 68.35.bj, 68.35.bp, 78.66.Tr

Влияние условий синтеза на структуру и свойства алмазоподобных углеродных пленок для ФЭП

С.О. Рудченко, В.Е. Пуха, В.В. Стариков

*Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»
61002, Харьков, ул. Фрунзе, 21*

В работе представлены результаты структурных, механических и оптических исследований тонких алмазоподобных углеродных (DLC) пленок, которые рассматриваются в качестве функциональных слоев фотоэлектрических преобразователей.

Установлены закономерности изменения структуры, оптических и электрических свойств при вариации температуры подложки. При низких температурах формируются алмазоподобные углеродные DLC a-C пленки, а при высоких температурах происходит их графитизация. Синтезированные пленки являются наноккомпозитами, состоящими из кристаллов графита, окруженных областями аморфной фазы.

Ключевые слова: алмазоподобная углеродная пленка, графитизация, просвечивающая электронная микроскопия, нанотвердость, оптические свойства

У роботі представлені результати структурних, механічних і оптичних досліджень тонких алмазоподібних вуглецевих (DLC) плівок, які розглядаються в якості функціональних шарів фотоелектричних перетворювачів.

Встановлено закономірності зміни структури, оптичних і електричних властивостей при варіації температури підкладки. При низьких температурах формуються алмазоподібні вуглецеві DLC a-C плівки, а при високих температурах відбувається їх графітизація. Синтезовані плівки є наноккомпозитами, що складаються з кристалів графіту, оточених областями аморфної фази.

Ключові слова: алмазоподібна вуглецева плівка, графітизація, просвічуюча електронна мікроскопія, нанотвердість, оптичні властивості

The paper presents the results of structural, mechanical and optical studies of thin diamond-like carbon (DLC) films, which are considered as functional layers of photovoltaic converters.

The regularities of changes in the structure, optical and electrical properties at variation of substrate temperature are established. At low temperatures the diamond-like carbon DLC a-C films were formed and at high temperatures their graphitization was occurred. The synthesized films are nanocomposites consisting of graphite crystals, surrounded by areas of amorphous phase.

Keywords: diamond-like carbon film, graphitization, transmission electron microscopy, nanohardness, optical properties

Введение

Наиболее эффективным способом преобразования энергии Солнца является использование полупроводниковых фотоэлектрических преобразователей (ФЭП), поскольку это прямой, одноступенчатый переход энергии [1].

Для создания солнечных элементов наиболее подходящими являются полупроводниковые материалы со значениями энергии запрещенной зоны в интервале 1-2 эВ. В настоящее время растет интерес к материалам на основе углерода, в частности пленкам C_{60} и алмазоподобным углеродным (DLC) пленкам, для использования в таких элементах и других электронных устройствах [2].

Аморфный углерод, содержащий существенное

количество sp^3 связей, известен как алмазоподобный углерод (DLC) [3]. Структура таких пленок и соотношение в них (sp^3)- и (sp^2)-связей являются функцией температуры подложки и существенно связаны с параметрами осаждаемых частиц (энергия, плотность потока, прекурсор состава и т.д.). Для получения DLC пленок при комнатной температуре используются пучки ионов углерода, и для различных методов их генерации (вакуумная дуга, лазерное напыление и т.д.) оптимальная энергия составляет около 100 эВ.

Такие пленки представляют большой интерес из-за уникального сочетания свойств: высокая твердость, низкий коэффициент трения, прозрачность в ИК области спектра, возможность вариации

ширины запрещенной зоны и типа проводимости в зависимости от условий синтеза и при легировании. Поэтому алмазоподобные углеродные (DLC) пленки рассматриваются как перспективный материал для формирования функционального слоя в фотоэлектрических преобразователях.

В работе рассматривается зависимость структуры, механических, оптических и электрических свойств DLC пленок от энергии ионов и температуры подложки.

Материалы и методы

Для получения алмазоподобных пленок (DLC) в качестве источника материала использовался порошок фуллерена C_{60} с чистотой 99,5% (NeoTechProduct, Санкт-Петербург, Россия). Перед использованием порошок фуллерена очищался с помощью вакуумной дистилляции.

Пленки DLC были получены осаждением из масс-сепарированного ионного пучка со средней энергией ионов C_{60} $E = 5$ кэВ при температурах подложки 100°C, 200°C, 300°C, и 400°C. Давление в вакуумной камере составляло $P = 6 \times 10^{-6}$ Торр, скорость осаждения 1 Å/с. Синтезированные пленки имели толщину от 200 Å до 1 мкм.

Микроскопические исследования структуры были выполнены на просвечивающем электронном микроскопе ПЭМ-125К с разрешением 0,2 нм. Подготовка образцов для ПЭМ была выполнена путем химического травления кремниевой подложки в кислотной смеси HF: $HNO_3 = 1:10$ после осаждения пленки, затем пленки были промыты в деионизированной воде и помещены на медную сетку.

Измерение спектров комбинационного рассеяния проводилось в геометрии обратного рассеяния используя прибор JY LabRam HR, оснащенный детектором CCD с охлаждением жидким азотом. Спектры были получены с использованием линии 514,5 нм аргон-ионного лазера.

Структура связей была проанализирована методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS, VG ESCALAB 200i), используя монохроматическое $Al-K_{\alpha}$ рентгеновское излучение.

Электрическое сопротивление пленок оценивалось двухзондовым методом.

Нанотвердость и модуль упругости DLC пленок измерялись наноиндентором MTC G200 с использованием алмазного наконечника Берковича ($R < 20$ нм). Применялась методика непрерывного сканирования по глубине, что позволяло регистрировать модуль упругости и твердость в зависимости от глубины проникновения индентора.

Измерения оптических характеристик пленок осуществлялось с помощью спектрофотометра СФ-26 в интервале длин волн $\lambda = (300-1200)$ нм. Снимались

спектральные зависимости коэффициента отражения $R(\lambda)$ и пропускания $T(\lambda)$. Для устранения влияния стеклянной подложки при съемке спектров $T(\lambda)$ в канал сравнения устанавливалась подложка без пленки.

Для измерения спектров $R(\lambda)$ использовалась приставка ПЗО-2, обеспечивающая двойное отражение света от поверхности экспериментальных образцов. Расчет коэффициента отражения проводился по формуле $R = 10\sqrt{B}$, где B - отсчет по шкале измерительного прибора.

Результаты и их обсуждение

Вариация энергии ионов осаждаемых частиц позволяет получать пленки по структуре соответствующие аморфному углероду (a-C) и по свойствам, близким к свойствам алмаза. Использование ускоренных C_{60} ионов позволяет синтезировать углеродные пленки с некоторыми интересными структурными особенностями. Габер и др. [4] осаждали DLC пленки из ионов C_{60} с энергией 1 кэВ при комнатной температуре. Они обнаружили, что при температуре подложки (T_s) $\sim 700^\circ\text{C}$ формируется кристалл графита с характерным размером ~ 1 нм и ориентацией основной графитовой плоскости перпендикулярно к поверхности кремниевой подложки. Увеличение энергии ионов C_{60} до 5 кэВ приводит к формированию аналогичных нанокристаллов графита, но при более низкой температуре подложки 400°C [5].

По данным электронографии и электронной микроскопии DLC пленки, полученные при температуре подложки 100°C, и энергии ионов 5 кэВ, имели аморфную структуру и слабо развитый рельеф поверхности (рис.1). Так были зафиксированы широкие гало соответствующие аморфной алмазоподобной фазе (рис.1.-а). Нагревание подложки до 200°C сопровождалось графитизацией пленки. На электроннограмме данного образца (рис. 1.-b) зафиксировано слабое широкое кольцо соответствующее плоскостям графита (002) при сохранении интенсивного гало аморфной фазы. На снимках поверхности наблюдаются контрастирующие элементы с характерным размером ~ 1 нм, которые можно интерпретировать как нанокристаллы графита. Осаждение углеродных пленок из ионов C_{60} с энергией 5 кэВ на подложку, нагреваемую до $\sim 400^\circ\text{C}$, приводит к росту пленок с графитоподобной структурой. В этом случае на электроннограмме (рис.1.-с) наблюдается интенсивное кольцо от плоскостей графита (002) и более слабое кольцо от плоскостей (004) [6].

То, что пленки, полученные при 100°C и $E = 5$ кэВ, имели алмазоподобную структуру подтверждается также результатами исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния, которая показала значительную долю sp^3 -связей (до 80%), а

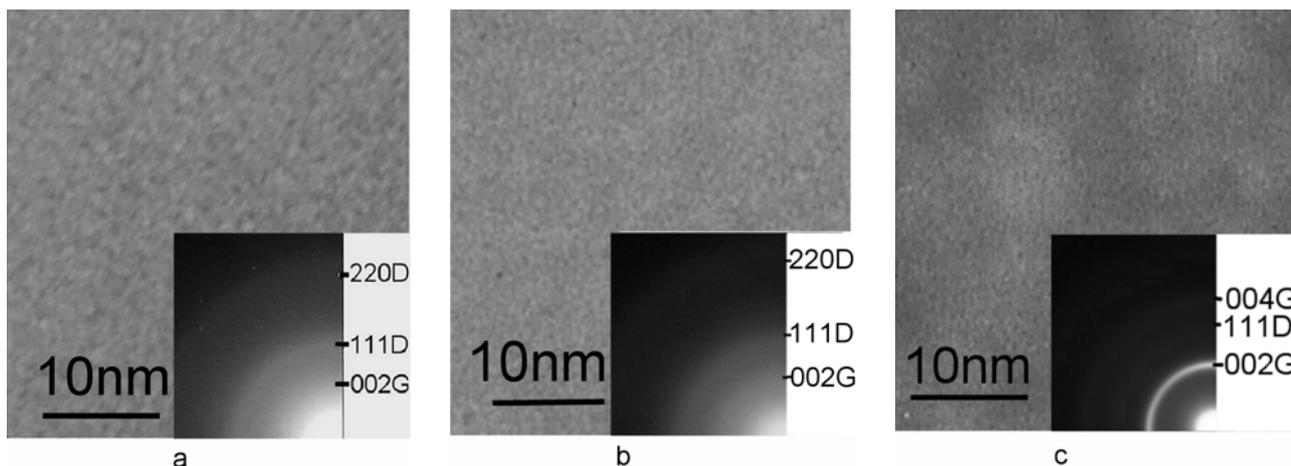


Рис.1. Микроскопические снимки и электроннограммы DLC пленок: а) $U=5\text{кэВ}$, $T_s=100^\circ\text{C}$, б) $U=5\text{кэВ}$, $T_s=200^\circ\text{C}$, в) $U=5\text{кэВ}$, $T_s=400^\circ\text{C}$. Соответствующие позиции для семейства плоскостей графита (G) и алмаза (D) отмечены на электроннограмме.

также наноиндентированием толстых пленок ($t=1\text{мкм}$), нанесенных на кремний. Величины нанотвердости и модуля упругости DLC пленок полученных при различных температурах подложки приведены в таблице 1. Нанотвердость и модуль упругости для всех пленок составили в среднем 50 ГПа и 350 ГПа, соответственно.

Увеличение температуры подложки до 400°C приводит к уменьшению доли sp^3 -связей менее 20%. Эти данные согласуются с результатами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рис.2). Так доля sp^2 -связей для пленки, полученной при 400°C , составляла 84%, а sp^3 -связей – около 9,3%.

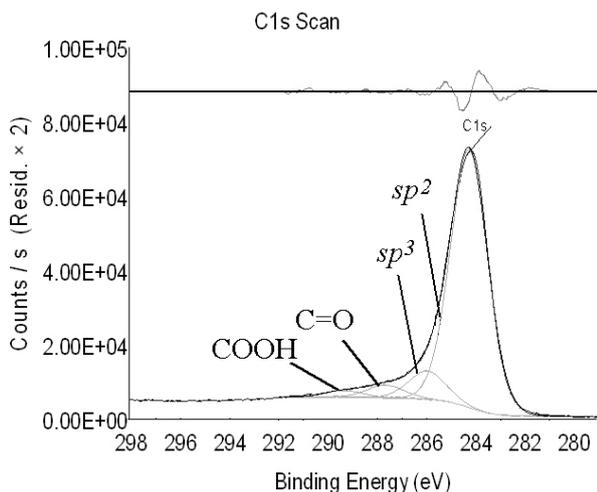


Рис. 2. XPS спектр углеродной пленки, полученной при температуре подложки 400°C .

Спектральные зависимости коэффициентов отражения $R(\lambda)$ и пропускания $T(\lambda)$ для исследуемых DLC пленок приведены на рис. 3.

Исследование оптических характеристик пленок показало, что пленки обладали достаточно высоким пропусканием в ИК и видимой области спектра, которое

затем уменьшалось вплоть до ультрафиолетовой области, соответствующей межзонным переходам. Коэффициент отражения изменялся в интервале 10-30% в этом же спектральном диапазоне.

Достаточно высокие коэффициенты зеркального отражения всех исследуемых пленок обусловлены их слабо выраженным рельефом. Интерференционные пики, присутствующие на спектрах отражения пленок, свидетельствовали об их однородности по площади.

Для определения оптической ширины E_g запрещенной зоны тонких пленок DLC было использовано следующее соотношение, справедливое для прямозонных полупроводников:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1)$$

где A - некоторая константа, зависящая от эффективной массы носителей заряда в материале; $h\nu$ - энергия оптических квантов; α - коэффициент поглощения материала.

Таблица 1

Значения нанотвердости и модуля упругости DLC пленок при различных температурах подложки.

T_s , C	Модуль упругости, ГПа	Нанотвердость, ГПа
100	340	46
200	360	50
300	370	50
400	360	46

Из этого соотношения следует, что экстраполяция линейной части графика на ось энергий позволяет определить ширину запрещенной зоны исследуемого материала. Коэффициенты поглощения пленок при

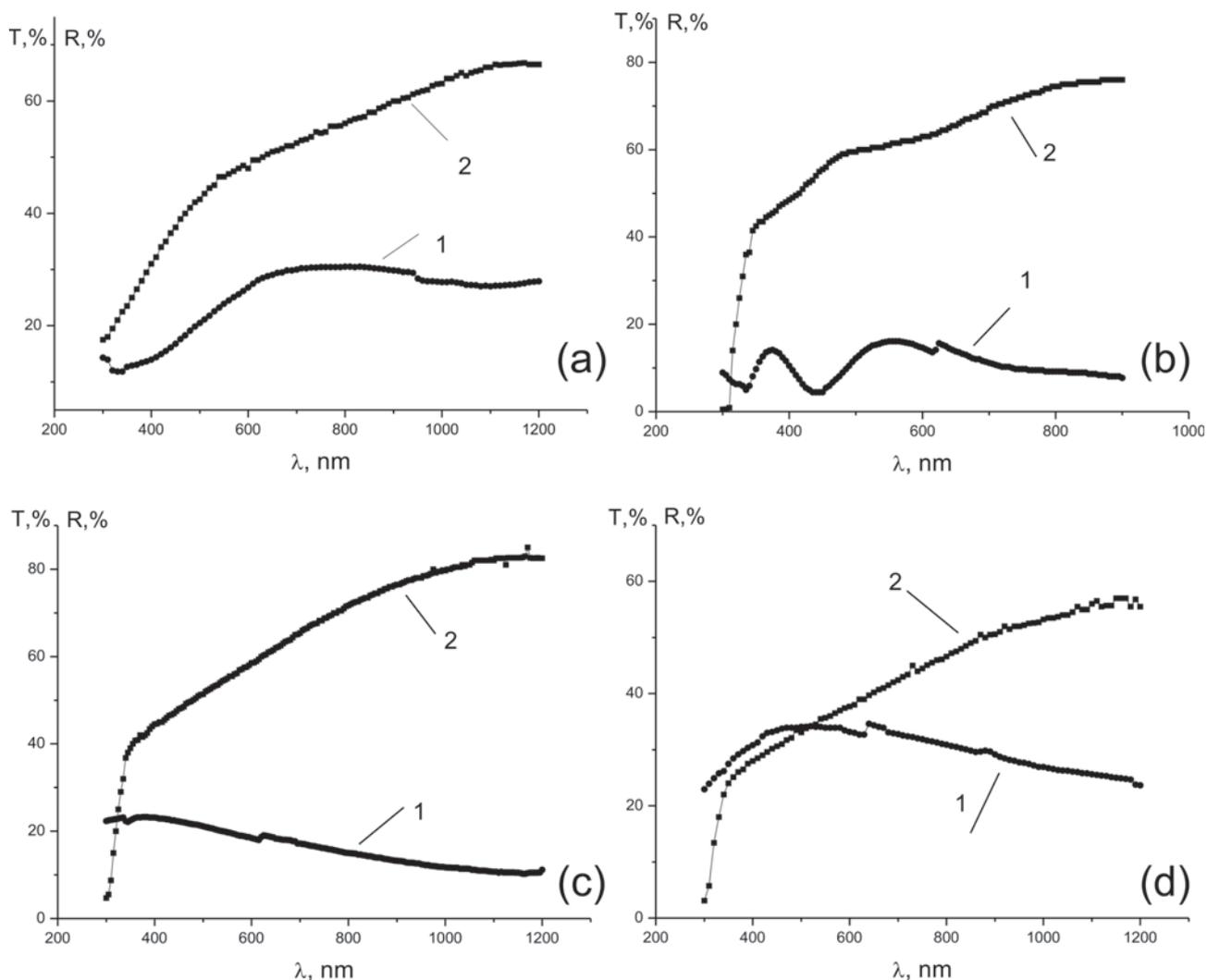


Рис. 3. Спектры отражения (1) и пропускания (2) DLC пленок, полученных при температуре подложки: $T_s=100^\circ\text{C}$ (a), $T_s=200^\circ\text{C}$ (b), $T_s=300^\circ\text{C}$ (c), $T_s=100^\circ\text{C}$ (d).

различных длинах падающего излучения, необходимые для расчета E_g , находились по спектрам пропускания и отражения света с использованием соотношения:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{R^2} \left(\frac{-(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right) \right) \quad (2)$$

Согласно расчетам, коэффициент поглощения полученных пленок DLC в области энергий излучения, превышающих ширину запрещенной зоны, составлял: для пленки DLC 100°C $\alpha = (1 \times 10^5 - 3 \times 10^5) \text{ см}^{-1}$, для пленки DLC 200°C $\alpha = (5 \times 10^4 - 5 \times 10^5) \text{ см}^{-1}$, для пленки DLC 300°C $\alpha = (2 \times 10^5 - 2 \times 10^6) \text{ см}^{-1}$, для пленки DLC 400°C $\alpha = (2 \times 10^5 - 8 \times 10^5) \text{ см}^{-1}$.

На рисунке 4 приведены зависимости коэффициента поглощения в координатах $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$,

которые использовались для определения ширины запрещенной зоны DLC пленок. Как видно из рисунка, эти зависимости в области энергий, близких к красной границе фотоэффекта, аппроксимируются прямыми линиями, а их пересечение с осью энергий позволяет определить E_g . Согласно расчетам для пленки DLC 100°C ширина запрещенной зоны E_g составляла 2,55 эВ. Для пленки DLC 200°C – 3,2 эВ, для пленки DLC 300°C – 3,4 эВ и для пленки DLC 400°C – 3,5 эВ.

Таким образом, при увеличении температуры подложки, которое сопровождалось процессом графитизации, происходит рост величины оптической ширины запрещенной зоны от значения, характерного для DLC пленок, до значений близких для графитовой пленки.

Установлено, что с ростом температуры подложки электрическое сопротивление пленок падает от 10^2 до $10^{-4} \text{ Ом}\times\text{м}$. Сопротивление для пленки, полученной при температуре подложки 400°C , имеет близкое значение к сопротивлению графита ($2 \times 10^{-4} \text{ Ом}\times\text{м}$).

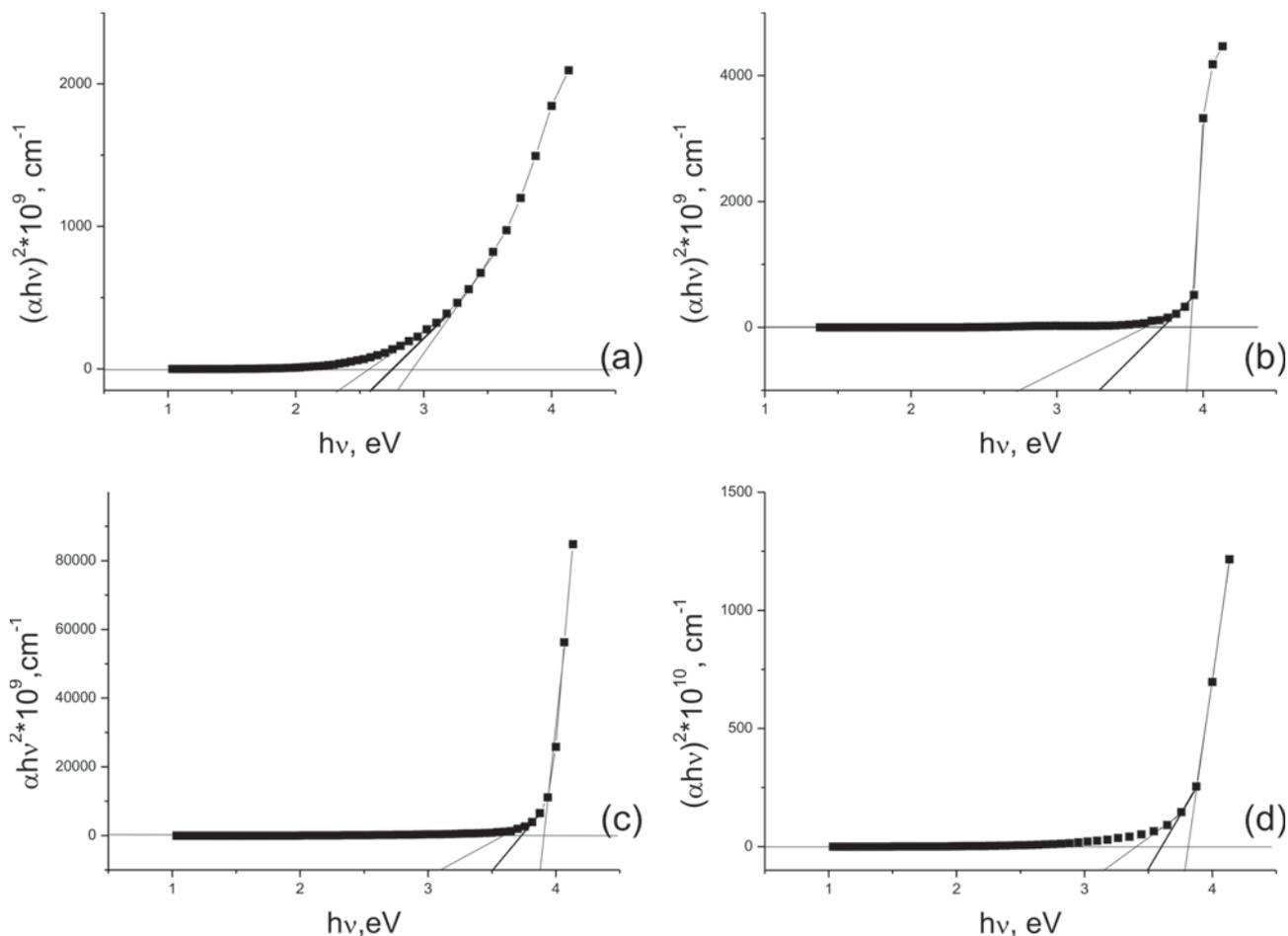


Рис. 4. Определение оптической ширины запрещенной зоны DLC пленок, полученных при температуре подложки: $T_s=100^\circ\text{C}$ (a), $T_s=200^\circ\text{C}$ (b), $T_s=300^\circ\text{C}$ (c), $T_s=100^\circ\text{C}$ (d).

Заключение

В работе были исследованы зависимости структуры, механических, оптических и электрических свойств DLC пленок, применяемых в качестве функционального слоя в ФЭП, от энергии ионов и температуры подложки. При низких температурах формируются алмазоподобные углеродные DLC а-С пленки, в то время как синтез при высокой температуре приводит к их графитизации. Синтезированные пленки представляют из себя наноккомпозит, состоящий из кристаллов графита, окруженных областями аморфной фазы.

При увеличении температуры подложки, которое сопровождалось графитизацией пленки, происходил рост величины оптической ширины запрещенной зоны от значения, характерного для DLC пленки, до значений близких для графитовой пленки

1. К. Чопра, С. Дас. Тонкопленочные солнечные элементы, Мир, М. (1986), 435 с.
2. D. Fauman. Thin solid films, 295, p. 283-286 (1997).
3. W. Milne. Semicond. Sci. Technol, 18, p. S81-S85 (2003).
4. H. Gaber, H.-G. Busmann, R. Hiss, J. Phys. Chem. 97, 8244 (1993).
5. V.E. Pukha, A. N. Stetsenko, S. N. Dub, and J. K. Lee, J. of Nanosci. Nanotechnol. v.7, 1370 (2007).
6. V.E. Pukha, A.T. Pugachov. J. of Nanosci. Nanotechnol. (article in press).