

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ АНОМАЛЬНОГО ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

А.В. Кабышев, Ф.В. Конусов, С.А. Линник, А.В. Гайдайчук, Г.Е. Ремнев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
пр. Ленина, 30, Томск, 634050, Россия, kabyshev@tpu.ru, konusov@hvd.tpu.ru

Исследованы характеристики оптического поглощения поликристаллических алмазных пленок, осажденных из аномального тлеющего разряда. Параметры межзонного и внутризонного поглощения в пленках обусловлены непрерывным распределением по энергии в запрещенной зоне (ЗЗ) состояний, наведенных дефектами различной природы. Край поглощения кристаллической фазы пленок отделяется от зоны поглощения, обусловленной электронными переходами между локализованными состояниями дефектов. Ширина запрещенной зоны сужается на 0.2–0.5 эВ от свойственной алмазу величины. Формируется дополнительный край поглощения пленок в интервале энергии 1.2–3.3 эВ, где выполняется правило Урбаха и реализуется межзонное поглощение при прямых разрешенных переходах через оптическую щель 1.1–1.5 эВ. Средняя ширина ЗЗ пленок составляет 2.6–3.24 эВ по оценке в рамках полуклассической межзонной модели. Установленная взаимосвязь параметров межзонного и экспоненциального поглощения обусловлена статическим и/или динамическим разупорядочением кристаллической решетки в кристаллитах.

Введение

Уникальные химические, механические, электрические, теплофизические и оптические свойства алмаза способствуют его широкому применению в высокочастотной, высокотемпературной электронике для производства полупроводниковых приборов специального назначения [1–3]. В связи с ограничением возможности применения монокристаллов алмаза и эпитаксиальных алмазных пленок из-за их высокой стоимости наиболее приемлемыми в приборах оказываются поликристаллические алмазные пленки (ПАП), которые могут быть получены хорошо освоенными методами газофазного или жидкофазного химического осаждения. ПАП успешно применяются для производства стабильных радиационно-стойких детекторов УФ и ионизирующих излучений, светодиодных и лазерных структур [1–6]. В зависимости от характеристик поликристаллической структуры ПАП, содержания легирующих примесных атомов и дефектов кристаллической структуры их оптические и электрические свойства изменяются в широких пределах [1–8]. Это стимулирует проведение исследований оптических характеристик ПАП, изучение причин их изменения под влиянием условий осаждения.

Целью работы является определение характеристик оптического поглощения, механизмов электронных переходов в ПАП, осажденных из плазмы аномального тлеющего разряда (АТР), исследование природы дефектов, обуславливающих оптическое поглощение.

Результаты и их обсуждение

Методы осаждения ПАП из АТР и их структурные особенности подробно описаны в [9]. Спектры поглощения $\alpha(h\nu)$, рассчитанные из спектров диффузного отражения [10], аппроксимировались правилом Урбаха $\alpha(h\nu)=\alpha_0 \cdot \exp(h\nu/E_U)$ с целью определения характеристик локализованных состояний (ЛС), распределенных в запрещенной зоне (ЗЗ) пленок. Энергия Урбаха E_U и множитель α_0 рассчитаны в интервалах $\Delta(h\nu)$. Параметры межзонного поглощения определялись при ап-

проксимации спектров в интервалах $\Delta'(h\nu)$ степенным законом $\alpha(h\nu)=B \cdot (h\nu-E_g)^m$ ($m=1/2$ и 2 для прямых и непрямых разрешенных переходов через оптические щели E'_g и E''_g).

Спектры $\alpha(h\nu)$ свидетельствуют о неоднородном распределении ЛС при 1.1–5.5 эВ (рис. 1). Концентрация ЛС дефектов меняется от $N=2 \cdot 10^{19}$ до $3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ по плоскости осаждения пленок и по их толщине (рис. 1). Шероховатость поверхности оказывает большее влияние на свойства, чем размеры кристаллитов [4]. Накопление ЛС с энергией $h\nu=1.1-1.9$ и $2.5-4.5$ эВ выше со стороны подложки, чем с ростовой стороны (рис. 1). Особенности спектров $\alpha(h\nu)$ свидетельствуют о преобладающем накоплении дефектов вблизи межкристаллитных границ ПАП и влиянии аморфного гидрогенизированного углерода a-C:H по аналогии с [1, 7, 8, 11, 12].

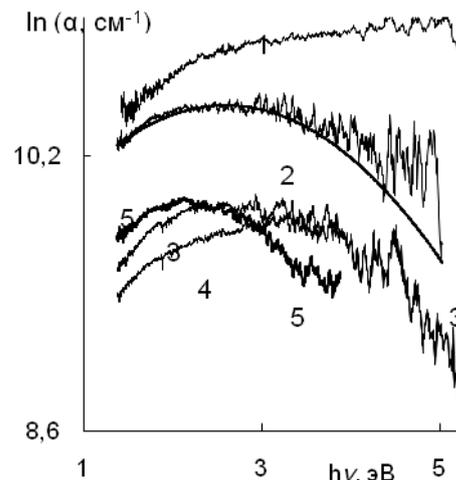


Рис. 1. Спектры поглощения $\alpha(h\nu)$ ПАП со стороны подложки (1–3) и со стороны роста (4, 5) на краю (1, 2, 5) и в центре осаждения (3, 4) и их аппроксимация (2) выражением вида $\alpha(h\nu)=\alpha'_0 \cdot \exp[-(h\nu-E_{g0})^2/(2 \cdot \sigma^2)]$ при $E_{g0}=2.6$ эВ, $\sigma=1.8$ эВ, $\alpha'_0=36000 \text{ см}^{-1}$.

Резкий рост α при $h\nu>5.0$ эВ отвечает фундаментальному поглощению в кристаллитах (рис. 1).

Ширина ЗЗ пленок $E'_g=5.0-5.27$ эВ для прямых переходов при $\Delta'(h\nu)=5.2-5.6$ эВ близка к $E_g=5.45$ эВ алмаза и $E_g=5.0-5.5$ эВ CVD пленок [1-3, 7]. Поглощение в кристаллитах ПАП ($h\nu=5.0-5.6$ эВ) отделяется от зоны поглощения ($h\nu=1.1-5.0$ эВ), обусловленной ЛС дефектов (рис. 1). Сужение ЗЗ на 0.1-0.2 эВ выражено более явно со стороны подложки и на краю осаждения. Спектры свидетельствуют о реализации в интервале $h\nu=1.1-5.0$ эВ нескольких видов поглощения с участием ЛС и межзонного поглощения. В интервалах $\Delta(h\nu)=1.18-1.3$, $1.3-1.8$ и $1.8-2.3$ эВ спектры $\alpha(h\nu)$ подчиняются правилу Урбаха с характерными для ПАП параметрами α_0 и E_U (рис. 1). В $\Delta(h\nu)=1.18-1.3$ эВ величина $E_U=0.05-0.2$ эВ близка к значениям E_U а-С:Н [12]. Большие величины $E_U>1.6$ эВ в $\Delta(h\nu)=1.3-1.8$ и $1.8-2.3$ эВ свойственны нанокристаллическим пленкам (НКАП) [1, 3, 5, 13-15].

Увеличение E_U с глубиной уровня обусловлено сильным перекрытием экспоненциально распределенных ЛС и способствует реализации межзонного поглощения на удалении от края ЗЗ. Характеристики экспоненциально распределенных уровней в ЗЗ обусловлены влиянием разупорядоченной дефектами графитоподобной фазы [1, 5, 6, 10-13].

Спектры $\alpha(h\nu)$ аппроксимируются и законом для межзонных не прямых переходов при $\Delta'(h\nu)=1.2-2.4$ эВ с $E''_g \leq 0$ эВ и прямых при $\Delta'(h\nu)=1.5-3.4$ эВ с $E'_g=1.1-1.6$ эВ (рис. 2). Это свидетельствует о возможном перекрытии ЛС с разрешенными зонами вследствие увеличения содержания sp^2 кластеров и их размеров, как в [1, 3].

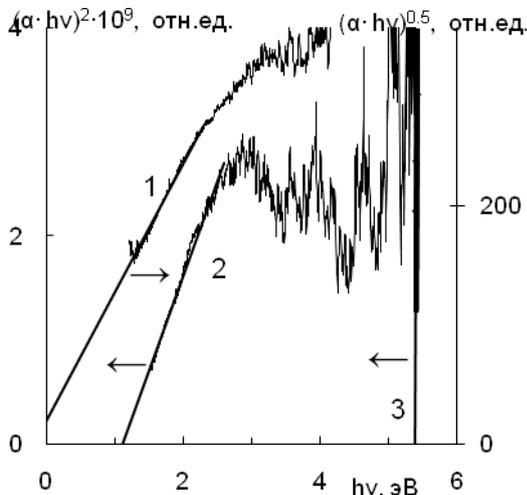


Рис. 2. Спектры межзонного поглощения ПАП при не прямых (1) и прямых разрешенных переходах (2, 3) через оптические щели E''_g и E'_g , соответственно.

В НКАП близкие соотношения ($E''_g=1.0$ эВ, $E'_g=2.2$ эВ) обусловлены ЛС дефектов вблизи межзеренных границ [16, 17]. В пленках а-С(а-С:Н) $E''_g=1-3$, $1.5-3.5$ эВ [12]. В ПАП E''_g уже, чем в алмазоподобных углеродных пленках (АПУП) и ультрадисперсных наноалмазных пленках (УДНАП), у которых $E''_g=3.3-3.5$ эВ [11]. Перекрытие интервалов $\Delta(h\nu)$ и $\Delta'(h\nu)$ позволяет заключить, что в ПАП образуется новый край поглощения, сме-

щенный в область $h\nu=1.2-3.3$ эВ, где выполняется правило Урбаха и реализуется межзонное поглощение. Уменьшение E'_g с ростом E_U характерно для ЛС с $\Delta(h\nu)=1.18-1.3$ и $1.8-2.3$ эВ (рис. 3, кривые 2 и 3). Аналогичная взаимосвязь E'_g и E_U характерна для пленок а-С, а-С:Н [11, 12] и для материалов с высокой концентрацией дефектов [10].

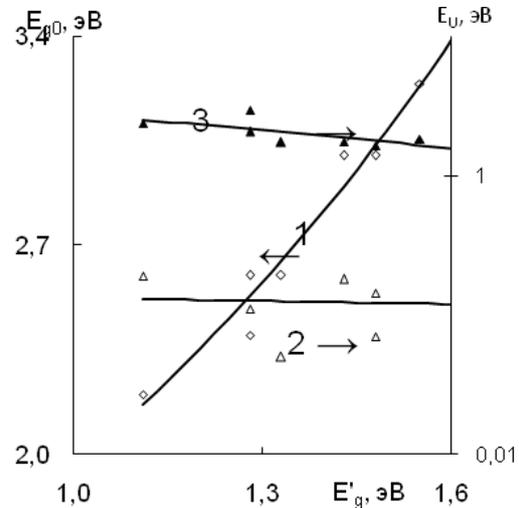


Рис. 3. Зависимости $E_{g0}(E'_g)$ (1) и $E_U(E'_g)$ (2, 3) в ПАП. Величина E_{g0} рассчитана в $\Delta'(h\nu)=1.2-5$ эВ, E'_g в $\Delta'(h\nu)=1.5-3.4$ эВ, E_U в $\Delta(h\nu)=1.18-1.3$ (2), $1.8-2.3$ эВ (3)

Влияние структурного беспорядка в ПАП оценено и в рамках полуклассической модели для межзонного поглощения аморфных и сильно дефектных материалов [1, 5, 10], где $\alpha(h\nu) \sim \exp[-(h\nu-E_{g0})^2/(2\sigma^2)]$ (E_{g0} —средняя ширина ЗЗ, E_g подчиняется гауссову распределению относительно E_{g0} , σ^2 —дисперсия величины E_g , обусловленная наведенным дефектами беспорядком) (рис. 1, кривая 2). Величины дисперсии σ близки к E_U для ЛС дефектов с $\epsilon=1.3-1.8$ эВ, а E'_g и E_{g0} коррелируют вследствие равноправности обеих моделей межзонного поглощения (рис. 3, кривая 1). С ростом перекрытия ЛС ($\sim E_U$) E_{g0} уменьшается (рис. 3). Величины α_0 и V' (пропорциональны плотности состояний, связываемых межзонными переходами через щели) меняются в корреляции при изменении E_{g0} (рис. 4). Величины E_{g0} в ПАП близки к оптической щели АПУП $E'_g=3.77$ эВ и УДНАП $E_g=3.3-3.5$ эВ [11]. Спектры $\alpha(h\nu)$ ПАП соответствуют модели переходов между состояниями $\pi-\pi^*$, связанными с приграничными включениями а-С, через псевдощель $E_{g0}=3.0-3.5$ эВ [1, 5, 6, 13, 18]. Соотношения между параметрами $\Delta'(h\nu)$, E_g , $\Delta''(h\nu)$, E_{g0} , σ и $\Delta(h\nu)$, E_U характерны для материалов со статическим и/или динамическим разупорядочением кристаллической решетки (рис. 3, 4) [10, 16-18]. Это свидетельствует о влиянии поглощения в кристаллитах на свойства, но и позволяет заключить, что ПАП представляет материал с шириной ЗЗ для прямых переходов $1.1-1.6$ эВ и краем поглощения, обусловленном ЛС дефектов с $\epsilon=1.2-3.3$ эВ.

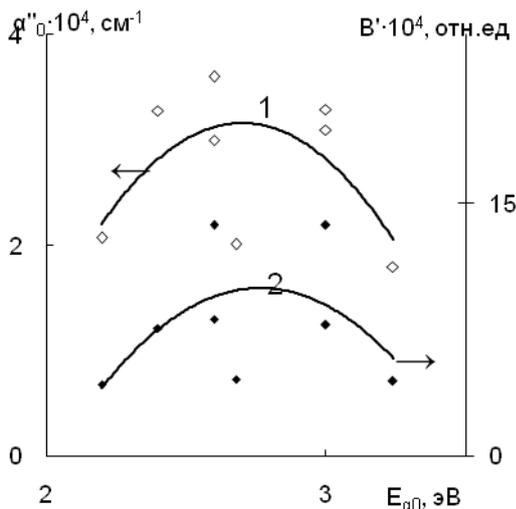


Рис. 4. Зависимости $\alpha''_0(E_{g0})$ (1) и $V(E_{g0})$ (2) в ПАП. Величина E_{g0} рассчитана в интервале $\Delta'(h\nu)=1.2-5.3$ эВ, а V в интервале $\Delta'(h\nu)=1.5-3.4$ эВ.

При разложении спектров на элементарные гауссовы кривые $\alpha \sim \exp(-(h\nu-E)^2/(0.833\cdot\gamma^2))$ (E —центр, γ —полуширина) идентифицированы локальные уровни дефектов: 1— $E=1.17$ эВ, $\gamma=0.1$ эВ, $N=2\cdot 10^{19}$ см $^{-3}$ (V^+ —центр [14]); 2— 1.4 эВ, 0.3 эВ, $1.2\cdot 10^{20}$ см $^{-3}$; 3— $(1.8-2)$ эВ, 0.4 эВ, $7\cdot 10^{20}$ см $^{-3}$ (GR1, I^0 —центры [19]); 4— $(2.1-2.2)$ эВ, 0.2 эВ, $2\cdot 10^{19}$ см $^{-3}$ ($sp^2(\pi\rightarrow\pi^*)$ [1, 6]); 5— $(2.6-2.7)$ эВ, 0.5 эВ, $2\cdot 10^{20}$ см $^{-3}$ ($sp^2(\pi\rightarrow\pi^*)$ [1, 6]); 6— $(3.2-3.4)$ эВ, 0.4 эВ, $3\cdot 10^{20}$ см $^{-3}$ (V^- , $sp^2(\pi\rightarrow\pi^*)$ [1, 6]); 7— $(3.9-4.1)$ эВ, 0.4 эВ, $2\cdot 10^{20}$ см $^{-3}$ (N4-6, $sp^2(\pi\rightarrow\sigma^*)$ [1, 6]); 8— $(4.4-4.6)$ эВ, 0.3 эВ, $7\cdot 10^{19}$ см $^{-3}$ ($\Sigma\rightarrow\Sigma^*$)[1, 5, 6]). Дефекты распределены как в кристаллитах, так и по межкристаллитных границах ПАП.

Заключение

Поглощение ПАП, осажденных из плазмы АТР, определяются непрерывным спектром ЛС, наведенных различными несовершенствами. Край поглощения ПАП при $\epsilon=5.0-5.6$ эВ отделяется от зоны наведенного ЛС дефектов поглощения в интервале $\epsilon=1.1-5.0$ эВ. Ширина ЗЗ сужается до $E_g=5.0-5.3$ эВ. Поглощение в интервале $\epsilon=1.0-5.0$ эВ реализуется при электронных переходах между ЛС дефектов и межзонными переходами, свойственными кристаллическим и аморфным материа-

лам. В пленках формируется новый край поглощения в интервале $1.2-3.3$ эВ, где выполняется правило Урбаха и реализуется межзонное поглощение прямыми и непрямыми переходами. Взаимосвязь межзонного и экспоненциального поглощения характерна для материалов, свойства которых определяются статическим и/или динамическим разупорядочением.

Работа выполнена в рамках проекта — ВИУ_ИФВТ_85_2014 «Материалы для экстремальных условий».

Список литературы

- Williams O.A. // *Diamond and Relat. Mater.* 2011. V. 20. № 5-6. P. 621.
- Ralchenko V., Pimenov S., Konov V., et al // *Diamond and Relat. Mater.* 2007. V. 16. №12. P.2067.
- Willems B., Tallaire A., Achard J. // *Diamond and Relat. Mater.* 2014. № 41. P. 25.
- Феохтистов М.А., Грудинкин С.А., Рыбин М.В., и др. // *Письма в ЖТФ.* 2011. Т. 37. № 7. С. 64.
- Varga M., Remes Z., Babchenko O., Kromka A. // *Phys. Stat. Sol. B.* 2012. V. 249. № 12. P. 2635.
- Achatz P., Garrido J. A., Stutzmann M., et al // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. № 10. P. 101908.
- Кривченко В. А., Лопаев Д. В., Минаков П. В., и др. // *ЖТФ.* 2007. Т. 77. № 11. С. 83.
- Мудрый А.В., Ларионова Т.П., Шакин И.А., и др. // *ФТП.* 2004. Т. 38. № 5. С. 538.
- Linnik S.A., Gaydaychuk A.V. // *Diamond and Relat. Mater.* 2013. V. 32. P. 43.
- Кабышев А.В., Конусов Ф.В., Ремнев Г.Е. // *Поверхность.* 2011. №3. С. 27.
- Алексенский А.Б., Осипов В.Ю., Вуль А.Я., и др. // *ФТТ.* 2001. Т. 43. № 1. С. 140.
- Fanchini G., Tagliaferro A. // *Diamond and Relat. Mater.* 2004. V. 13. № 11-12. P. 1402.
- Vaneseck M., Rosa J., Nesladek M., Stals L.M. // *Diamond and Relat. Mater.* 1996. V. 5. № 9. P. 952.
- Nebel C.E., Reisel R., Stutzmann M. // *Diamond and Relat. Mater.* 2001. № 10. P.639.
- Sharda T., Rahaman M.M., Nukaya Y., et al // *Diamond and Relat. Mater.* 2001. № 10. P.361.
- Nagano Akira, Yoshitake Tsuyoshi, Hara Takeshi, Nagayama Kunihito // *Diamond and Relat. Mater.* 2008. № 17. P.1199.
- Franta D., Zajíčková L., Karásková M., et al. // *Diamond and Relat. Mater.* 2008. № 17. P.1278.
- Mathioudakis C., Kopidakis G., Patsalas P. // *Diamond and Relat. Mater.* 2007. № 16. P.1788.
- Jones R. // *Diamond and Relat. Mater.* 2009. V 18. № 5-8. P. 820.

OPTICAL PROPERTIES OF POLYCRYSTALLINE DIAMOND FILMS DEPOSITED FROM ABNORMAL GLOW DISCHARGE

Alexander Kabyshev, Fedor Konusov, Stepan Linnik, Alexander Gaydaychuk, Gennady Remnev
National Research Tomsk Polytechnic University
Lenin Avenue, 30, Tomsk, 634050, Russia, kabyshev@tpu.ru, konusov@hvd.tpu.ru

The characteristics of the optical absorption of polycrystalline diamond films deposited from abnormal glow discharge were investigated. Parameters of interband and intraband absorption in the films due to a continuous distribution of energy states in the band gap induced defects of different nature. The absorption edge of the crystalline phase of films is separated from the absorption band due to electronic transitions between defects localized states. Bandgap is narrowed to 0.2-0.5 eV from the intrinsic value of a diamond. An extra edge absorption of films in the energy range 1.2-3.3 eV is formed, where performed Urbach rule and implemented interband absorption at direct allowed transitions through the optical gap 1.1-1.5 eV. The average width of band gap of the films is 2.6-3.24 eV by assessment under interband semiclassical model. Installed correlation between the parameters of interband and exponential absorption due to the static and/or dynamic disordering of the crystal lattice.