

Модификация соотношения sp^2/sp^3 -гибридного углерода в PECVD пленках DLC

© П.А. Юнин¹, А.И. Охупкин¹, М.Н. Дроздов¹, С.А. Королев¹, Е.А. Архипова¹, С.А. Краев¹,
Ю.Н. Дроздов¹, В.И. Шашкин¹, Д.Б. Радищев²

¹ Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603087 Нижний Новгород, Россия

² Институт прикладной физики Российской академии наук,
603950 Нижний Новгород, Россия

E-mail: yunin@ipmras.ru

Поступила в Редакцию 15 апреля 2020 г.

В окончательной редакции 21 апреля 2020 г.

Принята к публикации 21 апреля 2020 г.

Известно, что слои алмазоподобного углерода DLC (diamond-like carbon) состоят из фракций углерода как с „графитовой“ sp^2 -гибридизацией электронных орбиталей, так и с „алмазной“ sp^3 -гибридизацией. Количественное соотношение sp^2 - и sp^3 -фракций сильно влияет на структурные, морфологические, прочностные, оптические и электрофизические свойства пленок. В данной работе исследуется возможность управления долями sp^2 - и sp^3 -гибридного углерода в пленках DLC, полученных методом плазмохимического осаждения на подложках монокристаллического кремния и алмаза. Демонстрируются способы варьирования доли sp^3 -фракции как непосредственно *in situ* при получении пленки путем изменения мощности емкостного и индуктивно-связанного разрядов, так и *ex situ* с помощью термического отжига и электрического поля.

Ключевые слова: алмазоподобный углерод, плазмохимическое осаждение, монокристаллический алмаз, термический отжиг.

DOI: 10.21883/FTP.2020.09.49820.12

1. Введение

В настоящее время алмазная электроника является активно развивающейся областью полупроводникового материаловедения [1]. В последние несколько лет в области алмазной микроэлектроники наметился существенный прорыв, связанный с появлением монокристаллических алмазных подложек приемлемого для электронных приложений качества [2,3]. Также были освоены методы контролируемого получения высококачественных слоев монокристаллического эпитаксиального CVD алмаза с заданными профилями легирования примесью бора p -типа [4,5]. Для создания элементов компонентной базы алмазной электроники требуется отработка технологий нанесения диэлектрических покрытий и проводящих контактных слоев на полупроводниковый алмаз. Из литературы известно, что в роли диэлектрических слоев могут выступать оксид алюминия [6], нитрид кремния, оксид циркония [7] и оксид молибдена [8]. Однако этот ряд традиционно применяемых диэлектриков имеет свои ограничения при использовании их в паре с монокристаллическим алмазом, связанные с плохой адгезией, дефектностью интерфейсов и т.д. Было высказано предположение, что использование пленок алмазоподобного углерода DLC (diamond-like carbon) в качестве покрытия на алмазе может решить проблемы с адгезией, дефектами и загрязнениями интерфейса DLC/алмаз [9]. Кроме того, в литературе было продемонстрировано, что осаждение ультратонких подслоев DLC перед нанесением и вжиганием металлических контактов перспективно в

качестве промежуточного адгезионного слоя, не ухудшающего при этом контактного сопротивления [10].

Известно, что слои DLC состоят из фракций углерода как с „графитовой“ sp^2 -гибридизацией электронных орбиталей, так и с „алмазной“ sp^3 -гибридизацией [11]. Количественное соотношение sp^2 - и sp^3 -фракций сильно влияет на структурные, морфологические, трибологические, оптические и электрофизические свойства пленок. Представляет интерес исследование возможностей управления соотношением sp^2 - и sp^3 -фракций и его влияния на физические свойства пленок DLC, осажденных на монокристаллическом алмазе. В данной работе проводится исследование *in situ* и *ex situ* способов управления соотношением sp^2/sp^3 -гибридного углерода в пленках DLC, получаемых методом плазмохимического осаждения на монокристаллическом алмазе и кремнии.

2. Эксперимент

Плазмохимическое осаждение (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) пленок DLC в плазме метана и аргона выполнено на установке Oxford Plasmalab 80 Plus в реакторе с двумя плоскопараллельными электродами и источником индуктивно-связанной плазмы с частотой 13.56 МГц. Осаждение пленок проводилось в режимах с использованием как емкостного, так и индуктивно связанного разрядов [9]. В качестве подложек использовались пластины кремния, а также гомоэпитаксиальные слои легированного бромом ($\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$) монокристаллического CVD алмаза.

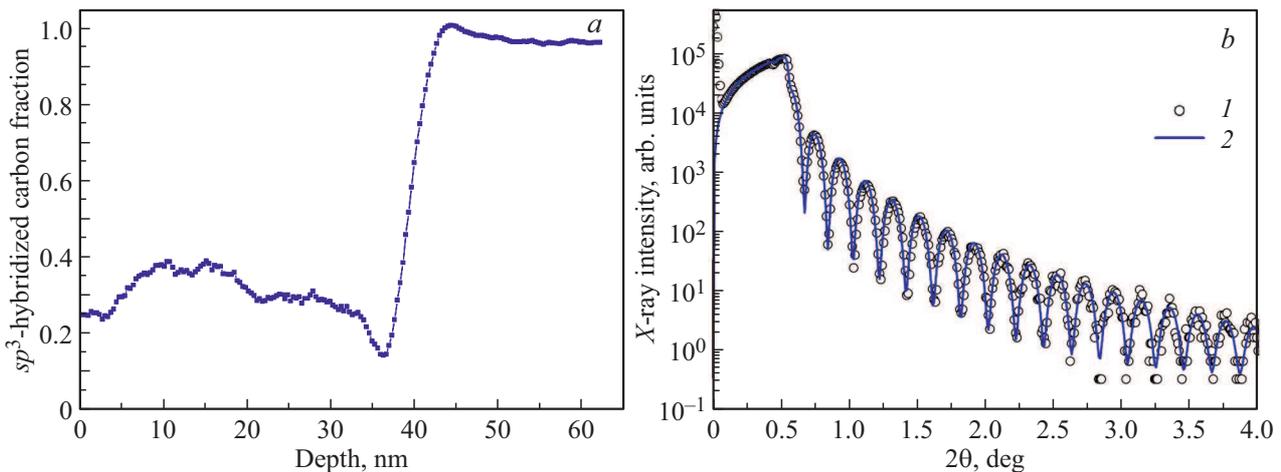


Рис. 1. Результаты анализа пленки DLC 220 толщиной 42 нм, осажденной методом PECVD на монокристаллической алмазной подложке. *a* — количественный послойный ВИМС анализ доли sp^3 -фракции углерода, *b* — кривая малоугловой рентгеновской рефлектометрии (точки 1 — эксперимент, кривая 2 — расчет по модели, параметры которой приведены в таблице).

В качестве метода *in situ* управления соотношением sp^2/sp^3 -гибридного углерода в пленках DLC было предложено изменение мощностей емкостного и индуктивно связанного разрядов.

В качестве метода *ex situ* изменения соотношения sp^2/sp^3 -гибридного углерода в пленках DLC был использован быстрый термический отжиг. Отжиг структур проводился в течение 2 мин в среде аргона при температурах от 500 до 900°C на установке AcuThermo AW 410 System. Диагностика свойств пленок проводилась методами малоугловой рентгеновской рефлектометрии (МУР, Bruker D8 Discover), вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС, IonToF TOFSIMS-5), атомно-силовой микроскопии (АСМ, Протон-МИЭТ СММ-2000), а также методом спектроскопии комбинационного (рамановского) рассеяния света. Для количественного послойного ВИМС анализа доли углерода с sp^3 -гибридизацией применялась разработанная ранее методика [12], основанная на калибровке масс-спектрометра по тестовой серии образцов с известной из данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии долей sp^3 -гибридного углерода.

3. Результаты и обсуждение

На первом этапе исследовалась зависимость доли sp^3 -гибридного углерода в пленках DLC от усло-

вий их осаждения методом PECVD. В таблице приведены характеристики пленок, осажденных на кремнии и алмазе при разных значениях мощности емкостного P (RF) и индуктивно связанного P (ICP) разрядов. Доля sp^3 -гибридного углерода $N(sp^3)$ в пленках определялась методом ВИМС по методике, описанной в работе [12]. Характерный профиль количественного послойного ВИМС анализа доли sp^3 -гибридного углерода для пленки DLC на алмазе приведен на рис. 1, *a*. Для рассматриваемого образца доля sp^3 -гибридного углерода в пленке меняется в пределах 20–40%, средняя величина составляет 30%. На рис. 1, *b* приведена характерная кривая МУР для той же пленки DLC на алмазе. Осцилляции Киссига возникают из-за контраста плотности между пленкой и подложкой, так как плотность DLC меньше плотности алмаза. Результаты МУР эксперимента свидетельствуют о формировании гладкой однородной углеродной пленки на алмазе. Обработка экспериментальных результатов МУР проводилась в программе DIFFRAC.Leptos [13]. В качестве исходной модели для расчета и подгонки кривой МУР была задана однородная пленка углерода с плотностью $\sim 2 \text{ г/см}^3$ на подложке из углерода с плотностью 3.51 г/см^3 (алмаз). При подгонке варьировались параметры толщины пленки h , плотности ρ , ширины интерфейсов пленка/подложка и пленка/воздух. Ширина интерфейса описывалась функцией ошибок с характерным параметром σ . Подгонка

Свойства пленок DLC, полученных при разных параметрах PECVD процесса

| Образец | P (RF), Вт | P (ICP), Вт | $N(sp^3)$, % | h , нм | σ , нм | ρ , г/см ³ |
|-----------|--------------|---------------|---------------|----------|---------------|----------------------------|
| 220/алмаз | 75 | 0 | 30 | 42 | 0.3 | 2.1 |
| 223/Si | 75 | 290 | 62 | 36 | 0.7 | 1.9 |
| 225/Si | 10 | 290 | 40 | 54 | 0.8 | 1.9 |
| 226/Si | 10 | 150 | 35 | 34 | 1.3 | 1.7 |

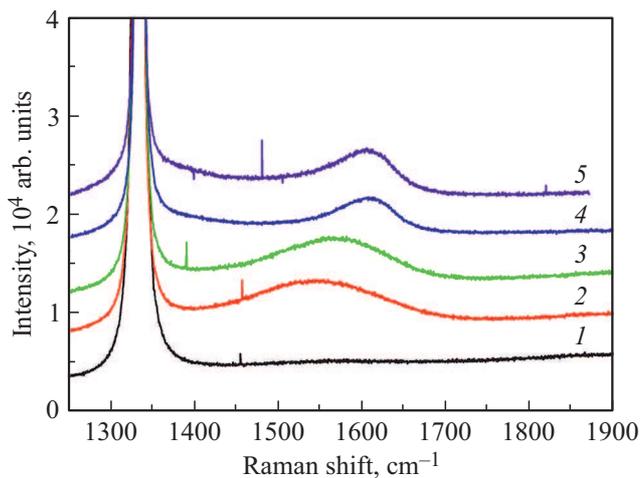


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света для пленки DLC на монокристаллическом алмазе, последовательно отожженной при температурах 500–900°C: 1 — обратная сторона монокристаллической алмазной подложки без пленки, 2 — исходная пленка DLC, 3 — после отжига при 500°C, 4 — после отжига при 700°C, 5 — после отжига при 900°C.

осуществлялась путем минимизации логарифмического функционала невязки градиентным методом. На рис. 1, *b* линией показан наилучший вариант подгонки, соответствующие ему параметры модели приведены в таблице. Аналогичным образом проводилась обработка данных МУР и для пленок DLC на кремнии. Стоит особо отметить меньшую размытость интерфейсов для DLC на алмазе по сравнению с кремнием. Это может объясняться меньшим повреждением подложки алмаза в начале осаждения DLC, а также меньшим перемешиванием на границе пленка/подложка из-за идентичности химического состава материалов пленки и подложки.

Данные, приведенные в таблице, показывают явную корреляцию между мощностью RF и ICP разрядов с долей sp^3 -гибридизованного углерода в осажденных пленках. Увеличение общей мощности разряда в плазме приводит к увеличению доли sp^3 -гибридного углерода в пленке. В литературе это объясняется селективностью травления в плазме sp^2 -гибридизованного углерода по сравнению с sp^3 -фракцией [11].

В качестве метода *ex situ* управления соотношением sp^2 - и sp^3 -фракций углерода в пленках DLC на алмазе возможно использование быстрого термического отжига. Образец 220 с пленкой DLC на алмазе был подвергнут быстрому термическому отжигу в атмосфере аргона последовательно при температурах 500, 700 и 900°C. На рис. 2 приведены спектры комбинационного рассеяния света пленки на разных этапах отжига. Видно, что исходной пленке (рис. 2, линия 2) соответствует слабый широкий *G*-пик вблизи 1535 cm^{-1} с шириной на половине высоты линии равной 260 cm^{-1} , согласно литературе связанный с фазой аморфизованного углерода со слабым упорядочением [11]. *D*-пика не видно, так как он затенен интенсивным пиком от монокристаллической

подложки алмаза (рис. 2, линия 1). Последовательный отжиг структуры приводит к последовательному сдвигу *G*-пика к 1600 cm^{-1} и уменьшению его ширины до 120 cm^{-1} . Такой результат свидетельствует об упорядочивании sp^2 -фракции и формировании нанокристаллических кластеров графита, что, согласно литературе, сопровождается значительным ростом проводимости пленок [11,14]. Зондовые измерения проводимости пленок до и после отжига при 900°C показали уменьшение слоевого сопротивления на 5–6 порядков. Эти результаты свидетельствуют о возможности использования подслоев DLC при формировании комбинированных контактов металл/DLC к алмазу с помощью быстрого термического отжига.

Для исследования электрофизических свойств пленок DLC на монокристаллическом алмазе была подготовлена специальная тестовая структура. На нелегированной подложке монокристаллического алмаза был выращен эпитаксиальный слой сильно легированного алмаза (толщина ~ 1 мкм, концентрация примеси бора ~ $10^{20} cm^{-3}$), затем методом PECVD осаждена пленка алмазоподобного углерода толщиной 30 нм. Для исследования вертикального транспорта на нее методом электронно-лучевого испарения были нанесены металлические алюминиевые контакты. Далее проводились двухзондовые электрофизические измерения: один зонд прижимался к алюминиевому контакту, а второй — к индиевому омическому контакту, сформированному к сильно легированному слою алмаза. Были проведены измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) структуры на нескольких контактах. Измерения проводились в диапазоне напряжений от –20 до +20 В. При первом изменении напряжения (0 → –20 → +20 → 0 В) на ВАХ наблюдался сильный гистерезис. После нескольких проходов величина гистерезиса уменьшалась и при дальнейших измерениях оставалась практически неизменной.

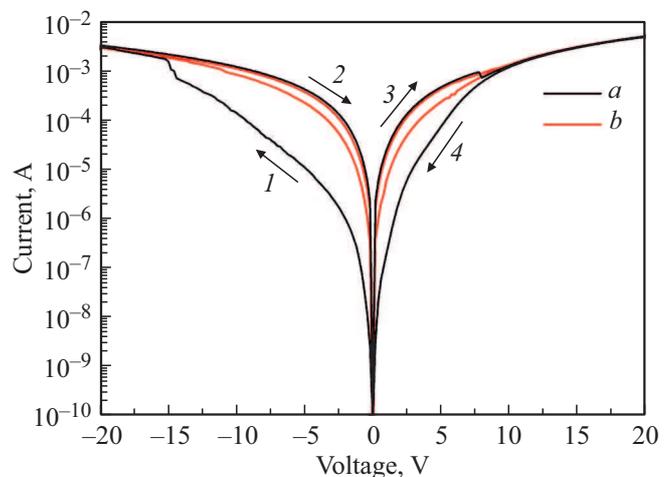


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики для структуры Al/DLC/ p^+ -алмаз/In-контакт. Стрелками показана последовательность измерений: *a* — первая ВАХ в серии, *b* — последняя ВАХ в серии.

На рис. 3 представлены ВАХ одного из алюминиевых контактов диаметром 60 мкм. Стрелками обозначена последовательность снятия кривой. Уменьшение гистерезиса под воздействием сильного (~ 10 МВ/см) электрического поля, очевидно, связано с необратимыми процессами, происходящими в пленке DLC. В качестве такого процесса может выступать формирование и упорядочивание проводящих нанокристаллических кластеров графита, сформированных фракцией углерода с sp^2 -гибридизацией [14]. При этом пленка переходит в низкорезистивное состояние, ее проводимость необратимо растет более чем на 2 порядка, как и при быстром термическом отжиге.

4. Заключение

В работе продемонстрированы возможности влияния на соотношение долей sp^2 - и sp^3 -связанного углерода в PECVD пленках DLC как *in situ* непосредственно в процессе их получения, так и *ex situ* при постростовом отжиге, а также электрическим полем. Полученные результаты позволяют варьировать долю sp^2 -фракции в пленках, управляя их структурными свойствами и проводимостью. Показаны возможности получения как диэлектрических (при высокой доле sp^3 -фракции), так и проводящих (при высокой sp^2 -фракции) покрытий DLC на монокристаллическом алмазе. Использование продемонстрированных подходов может оказаться перспективным для формирования изолирующих и контактных слоев на монокристаллическом полупроводниковом алмазе.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ № МК-3450.2019.2. В части развития методики ВИМС работа поддержана грантом РФФИ № 18-02-00565. В работе использовано оборудование ЦКП ИФМ РАН „Физика и технология микро- и наноструктур“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Koizumi, H. Umezawa, J. Pernot, M. Suzuki. *Power Electronics Device Applications of Diamond Semiconductors* (Chennai, Woodhead Publishing, 2018).
- [2] П.А. Юнин, П.В. Волков, Ю.Н. Дроздов, А.В. Колядин, С.А. Королев, Д.Б. Радишев, Е.А. Суругина, В.И. Шашкин. ФТП, **52** (11), 1321 (2018).
- [3] П.А. Юнин, Ю.Н. Дроздов, В.В. Чернов, В.А. Исаев, С.А. Богданов, А.Б. Мучников. ФТП, **50** (12), 1647 (2016).
- [4] A.L. Vikharev, A.M. Gorbachev, M.A. Lobaev, A.B. Muchnikov, D.B. Radishev, V.A. Isaev, V.V. Chernov, S.A. Bogdanov, M.N. Drozdov, J.E. Butler. *Phys. Status Solidi RRL*, **10** (4), 324 (2016).
- [5] J.E. Butler, A.L. Vikharev, A.M. Gorbachev, M.A. Lobaev, A.B. Muchnikov, D.B. Radishev, V.A. Isaev, V.V. Chernov, S.A. Bogdanov, M.N. Drozdov, E.V. Demidov, E.A. Surovegina, V.I. Shashkin, A. Davidov, H. Tan, L. Meshi, A.C. Pakpour-Tabrizi, M.-L. Hicks, R.B. Jackman. *Phys. Status Solidi RRL*, **11** (1), 1600329 (2017).
- [6] T.T. Pham, J. Pernot, G. Perez, D. Eon, E. Gheeraert, N. Rouger. *IEEE Electron Dev. Lett.*, **38** (11), 1571 (2017).
- [7] W. Wang, K. Fu, C. Hu, F. Li, Z. Liu, S. Li, F. Lin, J. Fu, J. Wang, H. Wang. *Diamond Relat. Mater.*, **69**, 237 (2016).
- [8] Z. Ren, J. Zhang, J. Zhang, C. Zhang, S. Xu, Y. Li, Y. Hao. *IEEE Electron Dev. Lett.*, **38** (6), 786 (2017).
- [9] А.И. Охупкин, П.А. Юнин, М.Н. Дроздов, С.А. Королев, С.А. Краев, Е.А. Архипова, Е.В. Скороходов, П.А. Бушуйкин, В.И. Шашкин. ФТП, **53** (9), 1229 (2019).
- [10] A. Galbiati, S. Lynn, K. Oliver, F. Schirru, T. Nowak, B. Marczevska, J. Duenas, R. Berjillos, I. Martel, L. Lavergne. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **56** (4), 1863 (2009).
- [11] J. Robertson. *Mater. Sci. Eng. R*, **37**, 129 (2002).
- [12] М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов, А.И. Охупкин, П.А. Юнин, О.А. Стрелецкий, А.Е. Иешкин, Письма ЖТФ, **46** (6), 38 (2020).
- [13] *Diffra. Leptos 7. User Manual* (Karlsruhe, Bruker AXS GmbH, 2009).
- [14] А.С. Веденев, В.А. Лузанов, В.В. Рыльков. Письма ЖЭТФ, **109**, 170 (2019).

Редактор А.Н. Смирнов

Modification of the sp^2/sp^3 -hybridized carbon ratio in PECVD DLC films

P.A. Yunin¹, A.I. Okhapkin¹, M.N. Drozdov¹, S.A. Korolev¹, E.A. Arkhipova¹, S.A. Kraev¹, Yu.N. Drozdov¹, V.I. Shashkin¹, D.B. Radishev²

¹ Institute for Physics of Microstructures, Russian Academy of Sciences, 603950 Nizhny Novgorod, Russia

² Institute for Applied Physics, Russian Academy of Sciences, 603950 Nizhny Novgorod, Russia

Abstract It is known that diamond-like carbon (DLC) layers consist of carbon fractions with both „graphite-like“ sp^2 -hybridization of electronic orbitals and „diamond-like“ sp^3 -hybridization. The quantitative ratio of sp^2/sp^3 -fractions strongly affects the structural, morphological, tribological, optical, and electrophysical properties of the films. In this study, we investigate the possibility of controlling the fractions of sp^2 - and sp^3 -hybridized carbon in DLC films deposited by PECVD technique on single-crystal silicon and diamond substrates. The ways for varying the fraction of the sp^3 -hybridized carbon both in-situ during film deposition by varying the power of RF and ICP discharges, and ex-situ by thermal annealing and strong electric field are demonstrated.