

03,08

Влияние частоты поля при плазмохимическом осаждении на структуру и свойства кремний–углеродных покрытий

© А.И. Попов¹, А.Д. Баринов¹, П.А. Едельбекова², В.М. Емец¹, И.Н. Мирошникова¹, Т.С. Чуканова¹

¹ Национальный исследовательский университет „МЭИ“, Москва, Россия

² Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН, Москва, Россия

E-mail: popovai2009@gmail.com

Поступила в Редакцию 31 октября 2023 г.

В окончательной редакции 16 ноября 2023 г.

Принята к публикации 27 ноября 2023 г.

Проведены исследования электрофизических, механических свойств, морфологии поверхности и структуры кремний–углеродных покрытий, изготовленных плазмохимическим осаждением кремнийорганического прекурсора при разных частотах аксиального электрического поля. Показано, что причиной изменений исследованных характеристик покрытий при вариации частоты поля является изменение соотношения концентраций атомов углерода с различной гибридизацией электронных орбиталей. Зависимости всех исследованных характеристик от частоты поля имеют два различных по характеру участка. При частотах от 0.1 до 1.0 MHz наблюдаются значительные и немонотонные изменения свойств покрытий при изменении частоты электрического поля. При частотах более 1.0 MHz свойства получаемых покрытий практически не зависят от частоты. На базе совместного анализа результатов исследований физических свойств и рамановской спектроскопии предложена модель эволюции структуры покрытий с изменением частоты поля при их осаждении.

Ключевые слова: кремний–углеродные покрытия, химический состав, фазовый состав, электропроводимость, модуль упругости, рамановские спектры, атомы углерода, гибридизация электронных орбиталей.

DOI: 10.61011/FTT.2024.01.56935.245

1. Введение

Создание кремний–углеродных покрытий, состоящих из атомов углерода, кремния, кислорода и водорода, явилось результатом поиска путей совершенствования эксплуатационных характеристик алмазоподобных пленок аморфного углерода. Введение в аморфный углерод значительного (до 25–30 at.%) количества атомов кремния и кислорода обеспечило уменьшение жесткости структурной сетки, что позволило значительно снизить механические напряжения и увеличить устойчивость аморфного состояния покрытий при сохранении на достаточно высоком уровне эксплуатационных характеристик. В свою очередь это привело к решению проблемы адгезии и увеличению термостабильности материала [1], что существенно расширило возможности применения рассматриваемых покрытий. Однако увеличение областей применения требует расширения возможностей управления свойствами материала.

Управление свойствами аморфных кремний–углеродных пленок, как правило, осуществляется методом химической модификации их свойств переходными металлами [2,3]. Однако отсутствие дальнего порядка в расположении атомов у этих материалов позволяет использовать для управления свойствами структурную модификацию, то есть целенаправленное изменение структуры покрытия в процессе его изготовления при неизменном химическом составе. Поскольку наиболее распростра-

ненным методом изготовления кремний–углеродных покрытий является высокочастотное плазмохимическое разложение кремнийорганических прекурсоров, то в качестве модифицирующих структуру факторов используются напряжение смещения на подложкодержателе (определяющее энергию осаждаемых на подложку частиц) [4], бомбардировка пленки в процессе ее роста ионами инертного газа [5] или воздействие излучения лазера [6]. Все упомянутые выше исследования проводились на пленках, изготовленных при фиксированной частоте аксиального электрического поля в процессе плазмохимического осаждения (1.76 MHz). Вместе с тем частота поля во многом определяет параметры плазмы и влияет на величину самосмещения подложкодержателя в процессе осаждения. Вследствие этого осаждение в полях разной частоты должно приводить к формированию различной структуры покрытий, а следовательно, и к изменению их физических свойств. Подтверждением этого может служить ряд работ, в которых пленки различных материалов ($a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$; H, SiO_x , SiN_x) осаждались при низких частотах (до десятков kHz) [7–9]. В [5] кремний–углеродные покрытия были осажжены при частоте поля 100 kHz. В перечисленных работах отмечено существенное отличие свойств полученных покрытий от образцов, осажженных при высокой частоте поля. Вместе с тем следует отметить, что во всех упомянутых работах осаждение покрытий осуществлялось лишь на отдельных фиксирован-

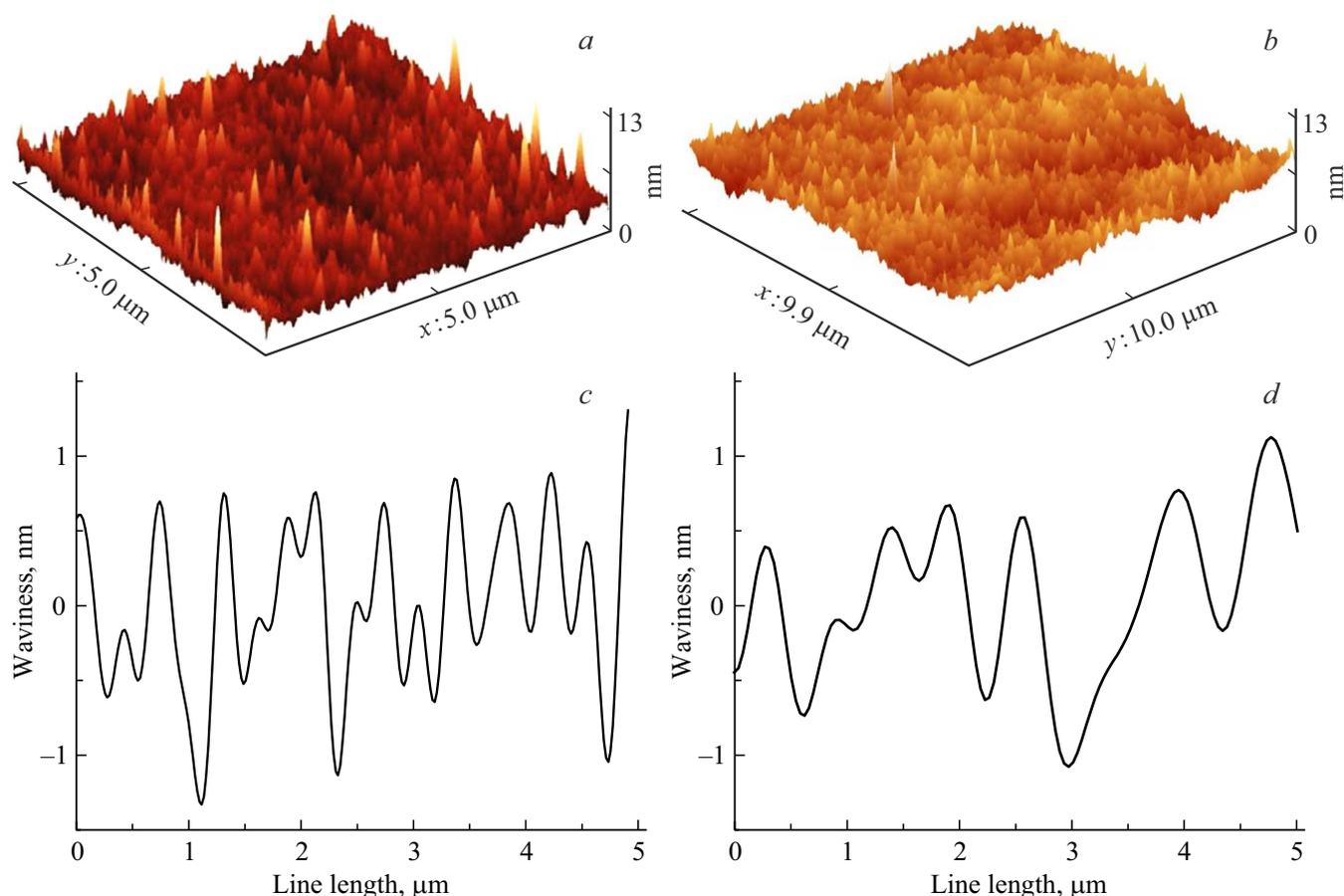


Рис. 1. АСМ-изображения (*a, b*) и волнистость поверхности (*c, d*) кремний–углеродных покрытий, осажденных при частоте поля 0.1 MHz (*a, c*) и 1.5 MHz (*b, d*).

ных частотах, а систематические исследования влияния частоты электрического поля при плазмохимическом осаждении на структуру и свойства получаемых покрытий в литературе отсутствуют. Представленная работа является попыткой восполнить этот пробел, для чего было проведено исследование структуры и свойств кремний–углеродных покрытий, изготовленных плазмохимическим осаждением при разных частотах электрического поля.

2. Изготовление покрытий и методы исследования

Изготовление кремний–углеродных покрытий осуществлялось методом плазмохимического разложения кремнийорганического прекурсора полифенилметилсилоксана. Для осуществления технологического процесса при разных частотах электрического поля была проведена модернизация установки, описанной в [5], которая позволяла проводить процесс при фиксированной частоте 1.76 MHz. В результате модернизации частота аксиального электрического поля при плазмохимическом разложении прекурсора могла устанавливаться в

диапазоне от 0.1 до 2.0 MHz. Напряжение на подложкодержателе во всех экспериментах поддерживалось постоянным и составляло минус 200 V, а температура находилась в пределах 120–130°C. В качестве подложки использовался ситалл и монокристаллический кремний. Проведение электрофизических измерений осуществлялось на образцах сэндвич конструкции с металлическими электродами. Толщина кремний–углеродных покрытий лежала в пределах от 0.5 до 2.0 μm.

Исследования химического и фазового составов и морфологии поверхности покрытий проводились методами растровой электронной микроскопии (Vega II SBU с энергодисперсионным детектором Inca x-Act), просвечивающей электронной микроскопии (Tecnaï G2 20) и атомно-силовой микроскопии (NteGRA Prima). Исследования электропроводимости осуществлялись на автоматизированной установке электрофизических исследований ASEC-03E. Механические свойства исследовались на нанотвердомере NHT2-TTX с алмазной пирамидой Берковича в качестве индентора. Максимальная нагрузка составляла 5 mN. Толщина покрытий измерялась профилометром M 130. Исследование спектров комбинационного рассеяния проводилось на рамановском конфокальном микроскопе inVia Qontor (Renishaw) с длиной волны излучения 532 nm.

3. Экспериментальные исследования покрытий, осажденных при разных частотах электрического поля

Анализ химического состава кремний–углеродных покрытий, осажденных при разных частотах аксиального электрического поля, показал, что в исследованном диапазоне частот от 0.1 до 2.0 МГц содержание основных элементов остается постоянным в пределах точности эксперимента и составляет: углерода $73.5 \pm 1.5 \text{ at.}\%$, кремния $13.5 \pm 1.0 \text{ at.}\%$, кислорода $13.0 \pm 1.0 \text{ at.}\%$. Соотношение концентраций атомов углерода и кремния равно 5.5 ± 0.2 . Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения свидетельствует об отсутствии во всех исследованных образцах кристаллических включений. Аморфное состояние материала также подтверждается результатами дифракционного анализа.

Исследования морфологии поверхности образцов проводились методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Примеры изображений поверхности покрытий, осажденных при разной частоте электрического поля, представлены на рис. 1, *a* и *b*. В качестве количественных характеристик морфологии поверхности использовались высота и шаг волнистости (рис. 1, *c* и *d*), отражающие низкочастотную составляющую рельефа [10,11].

Проведенные исследования показали, что при низких частотах электрического поля (менее 0.8 МГц) высота волнистости снижается (до 30%) с увеличением частоты поля, а при частотах выше указанной величины она остается практически постоянной. При этом шаг волнистости имеет тенденцию к возрастанию с увеличением частоты поля при осаждении покрытий (см. рис. 1, *c* и *d*).

Исследования электропроводности покрытий показали, что на зависимостях от частоты электрического поля при осаждении образцов имеются два участка (рис. 2): высокочастотный (при частотах более 1 МГц) и низкочастотный (при частотах от 0.1 до 1.0 МГц). На высокочастотном участке значения электропроводности практически не зависят от частоты поля при изготовлении и составляют 10^{-10} – $10^{-11} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ при комнатной температуре, а энергия активации электропроводности лежит в пределах 0.20–0.25 eV. В противоположность этому на низкочастотном участке рассматриваемая зависимость имеет немонотонный характер с максимумом при частотах в районе 0.4 МГц. Изменения абсолютных значений электропроводности достигают 4 порядков величины, а энергия активации электропроводности равна 0.40–0.50 eV.

Зависимости механических свойств кремний–углеродных покрытий от частоты электрического поля при осаждении имеют характер, аналогичный рассмотренным зависимостям электропроводности.

На рис. 3 приведена зависимость модуля упругости покрытий от частоты электрического поля при их осаждении. Как видно из рисунка, увеличение частоты от 0.1 до 0.4 МГц приводит к росту модуля упругости до 80 ГПа. При дальнейшем увеличении частоты до 1 МГц происходит спад указанного параметра, после чего наблюдается стабилизация его величины.

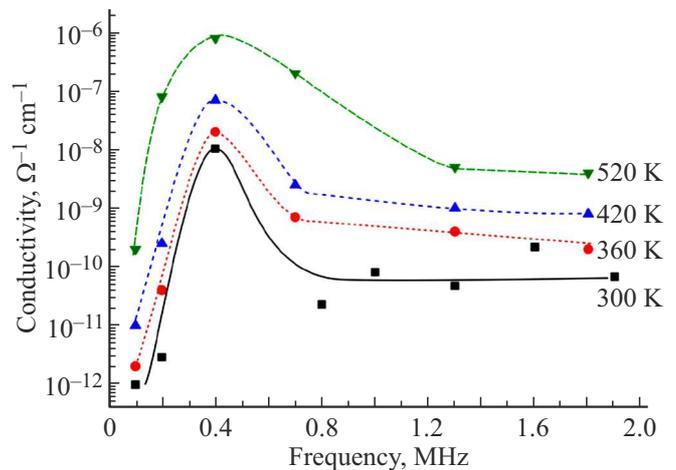


Рис. 2. Зависимости электропроводности кремний–углеродных покрытий от частоты поля при их осаждении (цифры у кривых соответствуют температуре измерений).

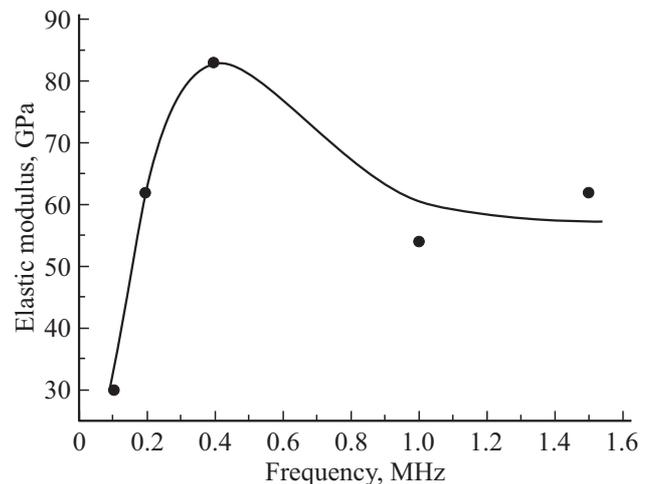


Рис. 3. Зависимость модуля упругости кремний–углеродных покрытий от частоты поля при их осаждении.

4. Анализ и интерпретация результатов исследований

Отмеченное в предыдущем разделе постоянство химического и фазового составов покрытий, синтезированных при разных частотах электрического поля, свидетельствует о том, что наблюдаемые изменения физических свойств обусловлены структурными изменениями в материале. Учитывая при этом высокое содержание углерода (72–75 at.%), можно предположить, что основную роль в формировании свойств покрытий играет соотношение долей атомов углерода с различной гибридизацией электронных орбиталей. Для получения информации об этом соотношении была проведена рамановская спектроскопия исследуемых образцов. Соотношения концентраций атомов углерода с sp^3 - и sp^2 -гибридизацией электронных орбиталей и эволюция рамановского спектра

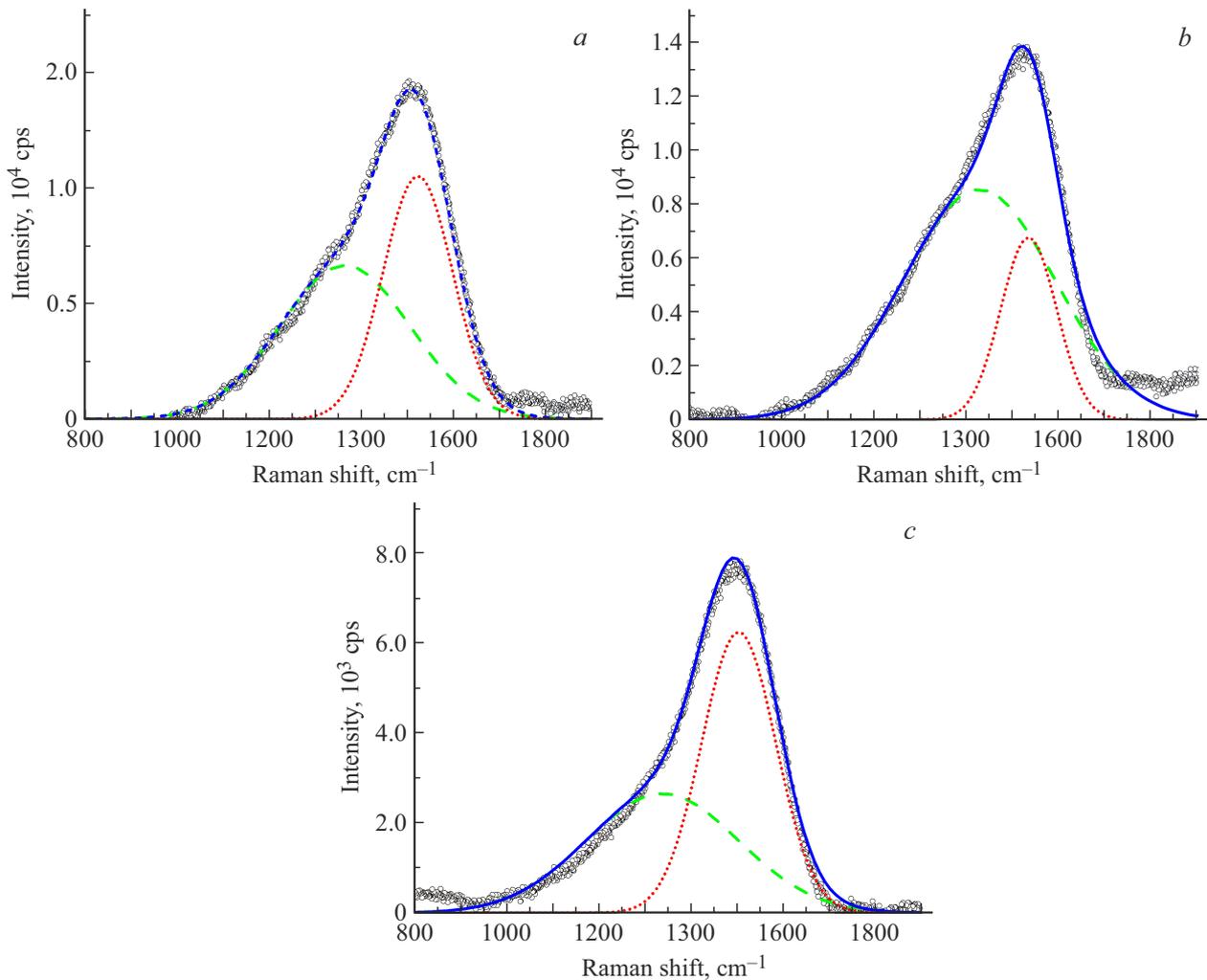


Рис. 4. Разложение пика рамановских спектров (сплошная линия) для покрытий, осажденных при частотах 0.2 MHz (a), 0.4 MHz (b), 1.2 MHz (c) на D- (штриховая линия) и G- (пунктирная линия) пики.

с изменением частоты поля при осаждении покрытий оценивались по параметрам G- и D-пигов атомов углерода на базе модели, предложенной в [12]. Несмотря на то, что модель разработана для пленок углерода, она позволяет провести качественную оценку содержания атомов углерода с sp^3 и sp^2 гибридизацией электронных орбиталей и в случае кремний-углеродных покрытий (см., например, [13]).

На рамановских спектрах кремний-углеродных покрытий наблюдался пик неправильной формы в диапазоне частот $1300\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$. Его разложение на D-пик (при частотах вблизи 1350 cm^{-1}) и G-пик (в области частот $1500\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$) гауссовой формы для покрытий, осажденных при разных частотах поля, приведено на рис. 4. Из рисунка видно, что частота поля при осаждении покрытий влияет как на интенсивность, так и на положение пиков атома углерода в рамановских спектрах.

На рис. 5 показаны изменение положения G-пика и отношения интенсивностей пиков I_D/I_G в зависимости от частоты поля при осаждении покрытий.

Как видно из рисунка, для покрытий, полученных при высоких частотах электрического поля (более 1 MHz) интенсивность G-пика в 2.5 раза превышает интенсивность D-пика и слабо зависит от частоты. При этом G-пик находится в диапазоне частот $1500\text{--}1510\text{ cm}^{-1}$. В соответствии с [12] значения отношения интенсивностей пиков I_D/I_G существенно меньше единицы при положении G-пика в левой части характерного для него диапазона частот свидетельствуют о значительной концентрации атомов углерода с sp^3 -гибридизацией электронных орбиталей. Снижение частоты электрического поля при осаждении покрытия приводит к резкому росту интенсивности D-пика и при частоте 0.4 MHz его интенсивность существенно превышает интенсивность G-пика. При этом G-пик сдвигается в область высоких частот до $\sim 1535\text{ cm}^{-1}$. Рост отношения интенсивностей пиков I_D/I_G при указанном сдвиге G-пика обусловлен уменьшением доли атомов углерода с sp^3 -гибридизацией электронных орбиталей за счет их перехода в состояние с sp^2 -гибридизацией. При дальнейшем уменьшении частоты поля до 0.2 MHz соотношение интенсивностей

I_D/I_G вновь становится меньше единицы и происходит сдвиг G -пика в обратную сторону до 1523 cm^{-1} . Такая эволюция спектра свидетельствует о снижении концентрации sp^2 -гибридизированных атомов углерода в получаемом при этом покрытии.

Проведенный анализ спектров рамановского рассеяния позволяет объяснить зависимость электропроводимости кремний–углеродных покрытий от частоты электрического поля при их осаждении, приведенную на рис. 3. Низкие значения электропроводимости ($10^{-11}–10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) при частотах осаждения более 1 МГц обусловлены преобладанием атомов углерода с sp^3 -гибридизацией электронных орбиталей, которые формируют алмазоподобную структуру покрытий (увеличение числа σ -связей). Уменьшение частоты поля при осаждении до 0.4 МГц приводит к снижению концентрации sp^3 -гибридизированных атомов и росту доли атомов углерода с sp^2 -гибридизацией, обеспечивающих формирование графитоподобной структуры с высокой электропроводностью (увеличение числа π -связей). Наблюдаемое при дальнейшем снижении частоты поля до 0.1 МГц резкое снижение электропроводимости покрытий происходит за счет уменьшения графитоподобной фракции в структуре материала. При этом необходимо отметить, что анализ рамановских спектров не дает возможности идентифицировать, какова преобладающая гибридизация (sp^3 или sp^1) атомов углерода в покрытиях, получаемых в данном диапазоне частот электрического поля.

Таким образом, результаты рамановской спектроскопии свидетельствуют, что причина влияния частоты электрического поля при осаждении кремний–углеродных покрытий на их электропроводимость заключается в изменениях соотношений долей атомов углерода с различной гибридизацией электронных орбиталей. Однако, при этом возникают трудности в объяснении зависимости механических свойств покрытий от частоты поля при их осаждении. Поскольку среди аллотропных модификаций углерода минимальными значениями механических свойств обладает графит, то рост концентрации атомов углерода с sp^2 -гибридизацией должен вызывать уменьшение абсолютных значений этих свойств. Вместе с тем, из рис. 4 следует, что модуль упругости имеет максимальное значение для покрытий, осажденных при частоте поля 0.4 МГц, при которой доля атомов углерода с sp^2 -гибридизацией электронных орбиталей максимальна. Такой же вид зависимостей наблюдается и для других механических свойств (микротвердость, индекс пластичности, сопротивление пластической деформации). Следовательно, осаждение при частотах в области 0.4 МГц ведет к образованию покрытий, обладающих как высокой электропроводимостью, так и высокими значениями механических свойств. Учитывая преобладание в этих условиях атомов углерода с sp^2 -гибридизацией, данный факт может быть объяснен формированием при указанной частоте осаждения покрытий со структурой стеклоподобного углерода, состоящей из сильно искаженных и переплетенных между

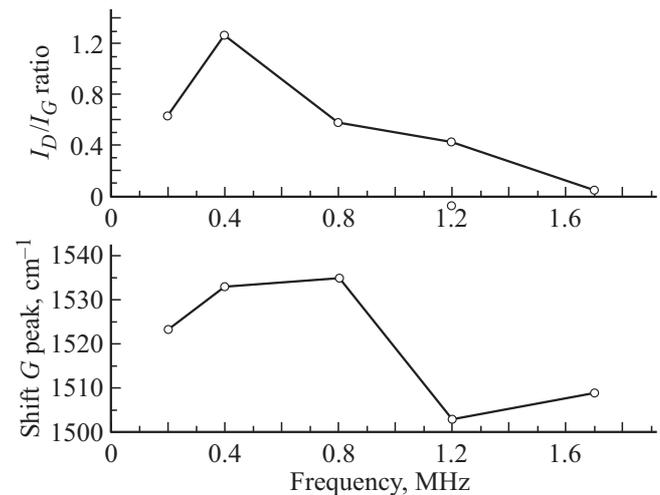


Рис. 5. Зависимости отношения интенсивностей пиков I_D/I_G (a) и положения G -пика (b) от частоты поля при осаждении покрытий.

собой слоев с sp^2 -гибридизацией [13]. Наличие переплетений обеспечивает высокие механические свойства, а слоистая структура определяет высокую электропроводность материала.

Интересно отметить, что при снижении частоты поля менее 0.4 МГц происходит резкое уменьшение как электропроводности (на 3–4 порядка величины), так и модуля упругости (в 2.5–3 раза) покрытий. Как указывалось выше, результаты рамановской спектроскопии свидетельствуют лишь об уменьшении доли sp^2 -гибридизированных атомов углерода, оставляя открытым вопрос о том, какая гибридизация электронных орбиталей атомов становится преобладающей при использованных технологических режимах осаждения покрытий. Данный вопрос требует дальнейших исследований. Однако наблюдаемое сочетание низких значений, как электропроводности, так и механических свойств может свидетельствовать о формировании молекул полимерной модификации углерода [15] с sp^1 гибридизацией электронных орбиталей атомов.

5. Заключение

Проведенные исследования показали, что изменение частоты аксиального электрического поля при плазмохимическом разложении полифенилметилсилоксана в целом существенным образом влияет на структуру и свойства получаемых кремний–углеродных покрытий при неизменности их химического и фазового составов. При этом на зависимостях электрофизических, механических свойств и морфологии поверхности покрытий от частоты поля имеется два ярко выраженных участка: высокочастотный (частоты более 1 МГц), на котором изменений свойств практически не наблюдается, и низкочастотный (частоты менее 1 МГц), характеризующийся

значительными и немонотонными изменениями свойств с изменением частоты поля.

Совместный анализ результатов исследований физических свойств и рамановских спектров покрытий, изготовленных при разных условиях, позволил предложить следующую картину эволюции структуры материала при изменении частоты электрического поля. Плазмохимическое осаждение при высоких частотах электрического поля формирует покрытия с алмазоподобной структурой, в которой преобладают атомы углерода с sp^3 -гибридизацией электронных орбиталей. В результате материал обладает низкой электропроводимостью (10^{-10} – $10^{-11} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) и достаточно высокими механическими свойствами (модуль упругости достигает 60 GPa).

Уменьшение частоты электрического поля при осаждении ниже 1 MHz ведет к росту sp^2 -гибридизации атомов углерода, которая достигает максимума при частотах в области 0.4 MHz. Результатом является увеличение электропроводимости на 2–3 порядка величины. При этом также наблюдается возрастание на $\sim 30\%$ модуля упругости. Такое сочетание электрофизических и механических свойств при преобладании sp^2 -гибридизации атомов углерода приводит к заключению, что при данных условиях формируется структурная сетка стеклоподобного углерода.

При дальнейшем снижении частоты поля (меньше 0.4 MHz) уменьшается доля sp^2 -гибридизированных атомов углерода и происходит резкое изменение значений как электропроводимости, так и механических свойств материала. Возможно, это обусловлено возникновением sp^1 -гибридизации у части атомов углерода.

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-29-00864 (<https://rscf.ru/project/22-29-00864/>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Popov. *Disordered Semiconductors: Physics and Applications*. 2d ed. Pan Stanford Publ. (2018). 327 p.
- [2] А.Д. Баринов, А.И. Попов, М.Ю. Пресняков. Неорганические материалы **53**, 706 (2017).
- [3] А.И. Попов, В.П. Афанасьев, А.Д. Баринов, Ю.Н. Бодиско, А.С. Грязев, И.Н. Мирошникова, М.Ю. Пресняков, М.Л. Шупегин. *Поверхность. Рентген-, синхротрон. и нейтрон. исслед.* № 9. 49 (2019).
- [4] А.С. Гренадеров, А.А. Соловьев, К.В. Оскомов, М.О. Жульков. *ЖТФ* **91**, 1286 (2021).
- [5] А.И. Попов, А.Д. Баринов, В.М. Емец, Т.С. Чуканова, М.Л. Шупегин. *ФТТ* **62**, 1612 (2020).
- [6] E.V. Zavedeev, O.S. Zilova, A.D. Barinov. *Diamond Rel. Mater.* **74**, 45 (2017).
- [7] А.А. Шерченков. *Материалы электронной техники* **1**, 48 (2003).
- [8] T. Yamaguchi, N. Sakamoto, H. Tagashira. *J. Appl. Phys.* **83**, 554 (1998).
- [9] M. Shimozuma, K. Kitamori, H. Ohno, H. Hasegawa, H.J. Tagashira. *Electron. Mater.* **14**, 573 (1985).
- [10] Одномерные параметры шероховатости [Электронный ресурс] / Руководство пользователя Gwyddion. Режим доступа: <http://gwyddion.net/documentation/user-guide-ru/roughness-iso.html>.
- [11] С.Г. Лакеев, П.И. Мисуркин, Ю.С. Поляков, С.Ф. Тимашев. *Флуктуационные и деградационные процессы в полупроводниковых приборах*. Сб. науч. тр. МЭИ, М. (2011). С. 5.
- [12] A.C. Ferrari, J. Robertson. *Phys. Rev. B* **61**, 14095 (2000).
- [13] A.S. Grenadyorov, A.A. Solovyev, V.O. Oskirko, K.V. Oskomov, V.A. Semenov, V.S. Sypchenko, A.A. Saraev. *Vacuum*. **219**, part A. 112706 (2024).
- [14] V. Uskokovic. *Carbon Trends* **5**, 100116 (2021).
- [15] Т.Г. Шумилова. *Алмаз, графит, карбин, фуллерен и другие модификации углерода*. УрО РАН, Екатеринбург (2002). 88 с.

Редактор Т.Н. Василевская