

УДК 539.23:544.23

ИЗМЕНЕНИЕ ЧАСТОТЫ ПОЛЯ ПРИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК КАК МЕТОД ИХ СТРУКТУРНОЙ МОДИФИКАЦИИ

© 2023 г. А. И. Попов^{a, b, *}, А. Д. Баринов^{a, b, **}, В. М. Емец^a,
М. Ю. Пресняков^c, Т. С. Чуканова^a

^aНациональный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, 111250 Россия

^bИнститут нанотехнологий микроэлектроники РАН, Москва, 119991 Россия

^cНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
Москва, 123182 Россия

*e-mail: popovai2009@gmail.com

**e-mail: barinovad@mpei.ru

Поступила в редакцию 12.01.2023 г.

После доработки 25.02.2023 г.

Принята к публикации 25.02.2023 г.

Исследовано влияние частоты электрического поля в диапазоне от 0.1 до 2.0 МГц при плазмохимическом осаждении алмазоподобных кремний-углеродных пленок на их химический состав, структуру и электрофизические свойства. Показано, что пленки, получаемые во всем исследованном диапазоне частот, имеют аморфную структуру с постоянным, в пределах точности измерений, химическим составом. Вместе с тем морфология поверхности пленок и их электрофизические свойства существенным образом зависят от частоты электрического поля при плазмохимическом осаждении. Это позволяет использовать изменение частоты поля при изготовлении пленок в качестве метода управления их свойствами. Определен диапазон частот, обеспечивающий наиболее эффективную модификацию электрофизических свойств.

Ключевые слова: кремний-углеродные пленки, модификация свойств, частота, структура, состав, морфология, электропроводность.

DOI: 10.31857/S1028096023100175, **EDN:** GVECJN

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные алмазоподобные кремний-углеродные пленки изготавливают методом высокочастотного плазмохимического осаждения кремнийорганических соединений [1, 2]. Благодаря наличию в них атомов углерода, кремния, кислорода и водорода значительно возрастает стабильность аморфного состояния этих материалов по сравнению с алмазоподобными углеродными пленками [3]. Этот факт, с одной стороны, обеспечивает повышенную термостабильность аморфных кремний-углеродных пленок [4], а с другой стороны, допускает введение в них значительного количества примесных атомов (например, металлов более 30 ат. % [5]) без нарушения аморфного состояния. Это открывает возможность управления механическими [6, 7], электрофизическими [8, 9] и другими свойствами аморфных кремний-углеродных пленок. Наиболее эффективным управлением электрофизическими свойствами можно достичь при введении в пленки карбидообразующих переходных металлов: тантала, вольфрама,

молибдена и других [7–9]. Вводимый металл взаимодействует с атомами углерода, содержащимися в пленке, формируя нанокристаллы карбида металла размером единиц нанометров и создавая нанокompозитную систему, состоящую из диэлектрической кремний-углеродной матрицы и проводящих нанокристаллов, концентрация которых определяется количеством введенного металла [4]. Электропроводность материала изменяется на шесть–восемь порядков величины [9].

Однако введение примесей, или химическая модификация, является не единственным методом управления свойствами нанопорядоченных систем в целом и алмазоподобных кремний-углеродных пленок в частности. Не менее эффективный метод – структурная модификация, т.е. управление свойствами путем изменения структуры материала в процессе или по окончании его изготовления [10, 11]. Для изменения структуры в процессе изготовления материала либо модифицируют технологические режимы изготовления пленок (например, изменяют напряжение сме-

шения на держателе подложки), либо воздействуют дополнительными факторами (например, бомбардировкой поверхности растущей пленки ионами инертного газа) [12]. Для изменения структуры пленок, кроме того, используют различные исходные прекурсоры [13], воздействуют на изготовленную пленку лазерным излучением [14].

Как указано выше, исследуемые алмазоподобные кремний-углеродные пленки изготавливают методом высокочастотного плазмохимического разложения кремнийорганического прекурсора (как правило, при частоте 1.76 МГц). Однако достаточно очевидно, что частота электрического поля в данном методе может оказывать существенное влияние на структуру и свойства получаемых пленок, поскольку она определяет параметры электронной и ионной подсистем плазмы, величину отрицательного самосмещения держателя подложки.

Вместе с тем необходимо отметить, что исследований влияния этого фактора на свойства пленок весьма мало. В [15, 16] изучали пленки гидрогенизированного аморфного кремния и пленки $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$, изготовленные методом низкочастотного плазмохимического осаждения (при частоте 55 кГц). В [17] пленки SiO_x получали методом газофазного осаждения при частотах в единицы килогерц, а в [18] тем же методом при частоте 50 Гц были изготовлены пленки SiN_x . Во всех случаях было обнаружено существенное влияние частоты аксиального электрического поля в методе плазмохимического разложения на свойства получаемых пленок. В связи с этим настоящая работа посвящена исследованию влияния частоты электрического поля при плазмохимическом осаждении алмазоподобных кремний-углеродных пленок на их структуру и свойства.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Кремний-углеродные пленки изготавливали плазмохимическим разложением полифенилметилсилоксана $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_n\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$. Для изготовления пленок использовали установку, описанную в [12], которая была модернизирована для обеспечения возможности плазмохимического осаждения при различных частотах аксиального электрического поля. В результате модернизации установка обеспечивала возможность изменения частоты поля от 0.1 до 2.5 МГц при напряжении смещения на держателе подложки от 100 до 2000 В. При напряжениях смещения менее 100 В наблюдалась неудовлетворительная адгезия пленок к подложке. В качестве подложек использовали монокристаллический кремний, ситалл и стекло. Толщина пленок составляла от 0.5 до 2.0 мкм. Для проведения электрофизических измерений на поверхность подложек и пленок напыляли металлические электроды.

Исследования структуры, фазового и химического составов пленок осуществляли в растровом электронном микроскопе Vega II SBV с энергодисперсионным детектором Inca x-Act и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Titan 80-300. Морфологию поверхности пленок исследовали в атомно-силовом микроскопе (АСМ) NteGRA Prima в полуконтактном режиме. Обработку АСМ-изображений осуществляли с помощью программы Gwyddion [19]. Для определения толщины пленки использовали профилометр M 130. Электрофизические свойства измеряли с помощью автоматизированной системы электрофизических исследований ASEC-03 E в диапазоне напряжений, соответствующих участку омической проводимости.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ

Кремний-углеродные пленки, изготовленные плазмохимическим разложением полифенилметилсилоксана при различных частотах электрического поля в диапазоне от 100 кГц до 1.9 МГц, имели аморфную структуру без каких-либо кристаллических включений. Типичное ПЭМ-изображение высокого разрешения и электронограмма в виде размытых диффузных гало приведены на рис. 1. Результаты исследования химического состава пленок, изготовленных при разных частотах электрического поля, представлены в табл. 1. Как видно из таблицы, во всех исследованных пленках содержание атомов углерода составляет 72–75 ат. %, кремния 13–14 ат. %, кислорода 12–13 ат. %, соотношение между содержанием атомов углерода и кислорода 5.3–5.7 и в пределах погрешности измерений не зависит от частоты поля при изготовлении пленок.

Морфологию поверхности пленок исследовали методом АСМ. Следуя [20], для характеристики

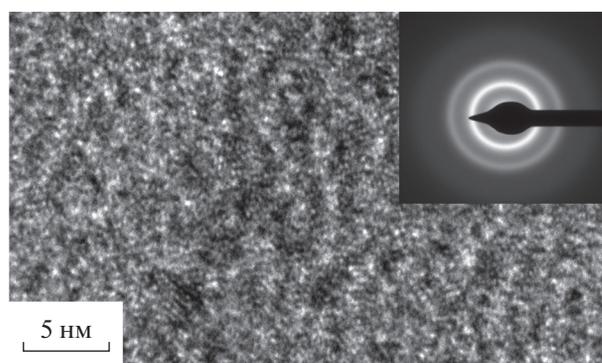


Рис. 1. ПЭМ-изображение и электронограмма (на вставке) кремний-углеродной пленки.

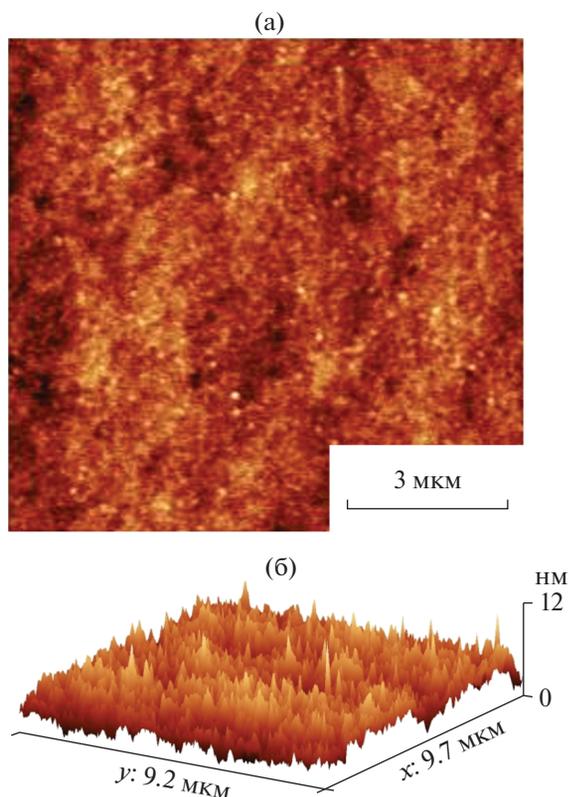


Рис. 2. Двух- (а) и трехмерное (б) АСМ-изображения поверхности кремний-углеродной пленки, осажденной при частоте электрического поля 0.1 МГц.

рельефа поверхности в нанометровом диапазоне использовали параметр волнистость поверхности. Типичные двух- и трехмерное изображения поверхности кремний-углеродных пленок показаны на рис. 2, а на рис. 3 приведена зависимость волнистости поверхности от частоты электрического поля при осаждении пленок. Значения волнистости определяли, как среднее из пяти измерений для каждого образца. Как видно из рисунка, при увеличении частоты поля от 100 до 800 кГц волнистость поверхности пленок уменьшается более чем на 30%, а при дальнейшем увеличении частота стабилизируется на значениях около 0.4 нм.

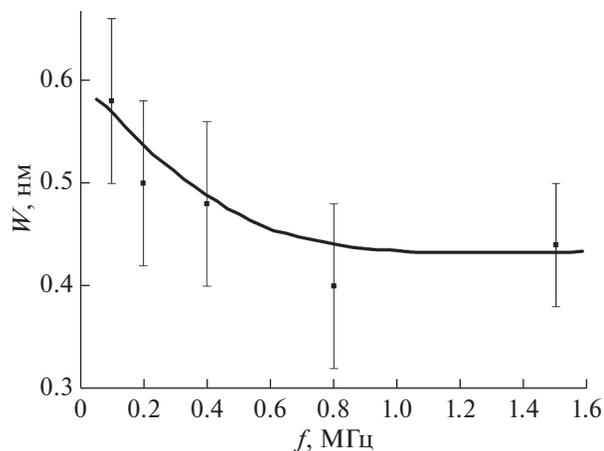


Рис. 3. Зависимость волнистости поверхности пленок W от частоты электрического поля f при их осаждении.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Механизм электропроводности в некристаллических материалах, как правило, оценивается по характеру частотной зависимости электропроводности. При переносе носителей по нелокализованным состояниям в разрешенных зонах электропроводность в широком диапазоне не зависит от частоты. В противоположность этому наличие частотной зависимости проводимости с наклоном около единицы свидетельствует о прыжковом характере проводимости по локализованным состояниям в хвостах разрешенных зон [21]. Именно такой вид частотной зависимости электропроводности начиная с частот единицы—десятки герц наблюдается в алмазоподобных кремний-углеродных пленках, изготовленных методом высокочастотного (1.76 МГц) плазмохимического разложения (например, [3]). В настоящей работе такой же вид частотной зависимости электропроводности наблюдался для пленок, изготовленных при частотах поля более 1 МГц. Однако в случае пленок, изготовленных при частоте плазмохимического разложения от 200 до 800 кГц, электропроводность не зависела от частоты измерений вплоть до частот 10^4 – 10^5 Гц, что свидетельствует об изменении механизма проводимости.

Таблица 1. Содержание химических элементов в пленках, изготовленных при разных частотах электрического поля

Частота поля, МГц	Содержание элементов, ат. %			Отношение C/Si
	C	Si	O	
0.4	72.6 ± 1.0	13.7 ± 0.8	13.7 ± 0.7	5.3 ± 0.3
0.7	73.2 ± 1.8	12.8 ± 0.7	14.0 ± 1.6	5.7 ± 0.2
1.0	72.4 ± 1.5	13.2 ± 0.8	14.4 ± 1.3	5.5 ± 0.2
1.3	74.5 ± 2.4	14.0 ± 1.6	11.4 ± 1.4	5.3 ± 0.4
1.5	74.3 ± 1.7	13.3 ± 0.6	12.4 ± 1.8	5.6 ± 0.2

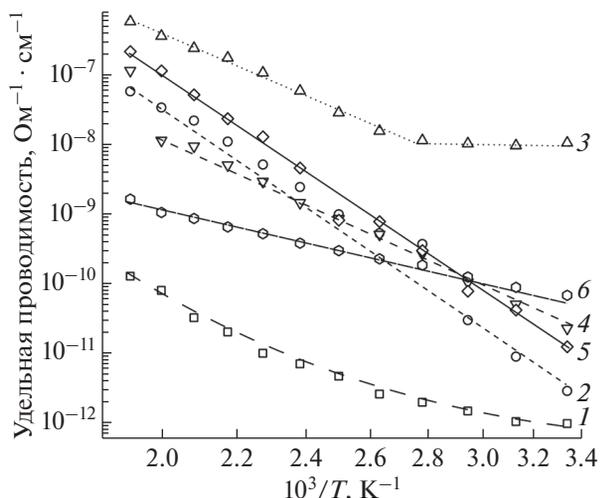


Рис. 4. Зависимости от обратной температуры электропроводности пленок, изготовленных при частоте электрического поля: 0.1 (1); 0.2 (2); 0.4 (3); 0.8 (4); 1 (5); 1.9 МГц (6).

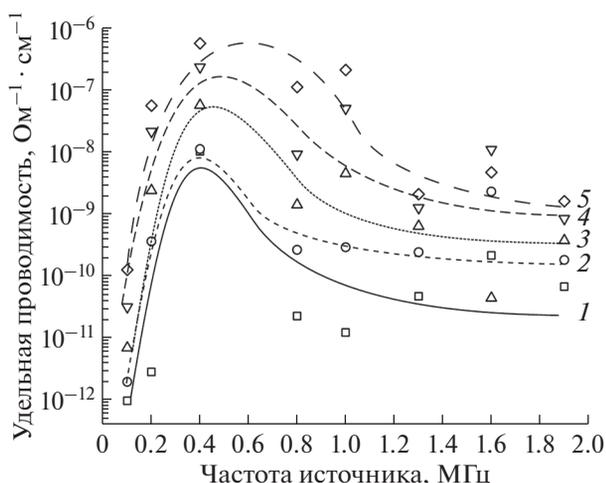


Рис. 5. Зависимости электропроводности пленок от частоты поля при их изготовлении, температура измерения: 300 (1); 360 (2); 420 (3); 480 (4); 520 К (5).

Таблица 2. Зависимость энергии активации электропроводности кремний-углеродных пленок от частоты поля при их осаждении

Частота, МГц	0.1	0.2	0.4	0.8	1.3	1.6	1.9
ΔE , эВ	0.98	1.21	0.88	0.80	0.43	0.50	0.39

Температурные зависимости электропроводности пленок, изготовленных при разных частотах аксиального электрического поля, представлены на рис. 4. Из рисунка виден активационный характер электропроводности, ее зависимость от частоты поля при осаждении пленок носит не-

нотонный характер: в диапазоне частот поля при осаждении пленок от 100 до 400 кГц их электропроводность возрастает на четыре порядка величины, а при дальнейшем увеличении этого параметра она уменьшается примерно на два порядка (рис. 5). Энергия активации проводимости уменьшается от значений 1.0–1.2 эВ при частотах изготовления пленок 100–200 кГц до 0.4–0.5 эВ при частотах более 1 МГц, т.е. в два–три раза (табл. 2). Это свидетельствует о существенном изменении плотности локализованных состояний в запрещенной зоне материала, в результате которого уровень Ферми сдвигается от середины к краю запрещенной зоны. Учитывая изменения в частотных зависимостях электропроводности, описанных выше, можно предположить, что в пленках, осажденных плазмохимическим разложением прекурсора при частотах поля менее 0.5 МГц, преобладает перенос носителей заряда по протяженным (нелокализованным) состояниям (в отличие от традиционной для этого класса материала прыжковой проводимости по хвостам локализованных состояний).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изменение частоты электрического поля при изготовлении алмазоподобных кремний-углеродных пленок методом плазмохимического разложения прекурсора в диапазоне частот от 100 кГц до 2 МГц не изменяет аморфного состояния пленок, а также практически не влияет на их химический состав. Вместе с тем снижение частоты поля от стандартной величины 1.76 МГц до частот ниже 500 кГц вызывает существенные изменения электрофизических свойств получаемых пленок — при этих частотах изменяется морфология их поверхности. Изменение частоты поля при изготовлении пленок от 100 до 400 кГц вызывает изменение абсолютных величин электропроводности на четыре порядка величины и изменение механизма электропереноса по сравнению с пленками, полученными при высоких частотах. Это позволяет использовать изменение частоты электрического поля при плазмохимическом осаждении пленок в качестве метода управления их свойствами. Наиболее эффективное управление свойствами обеспечивается при изготовлении пленок в диапазоне частот от 100 до 500 кГц.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Meskinis S., Tamuleciene A.* // Mater. Sci. (Medžiagotyra). 2011. V. 17. № 4. P. 358.
<https://doi.org/10.5755/j01.ms.17.4.770>
2. *Шупегин М.Л.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 2. С. 28.
3. *Popov A.* *Disordered Semiconductors: Physics and Applications (2nd Edition).* Pan Stanford Publishing, 2018. 330 p.
<https://doi.org/10.1201/b22346>
4. *Пресняков М.Ю., Попов А.И., Усольцева Д.С., Шупегин М.Л., Васильев А.Л.* // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 7–8. С. 59.
<https://doi.org/10.1134/S1995078014050139>
5. *Vencatraman C., Goel A., Lei R., Kester D., Outten C.* // Thin Solid Films. 1997. V. 308–309. P. 173.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00384-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00384-2)
6. *Pimenov S.M., Zavedeev E.V., Arutyunyan N.R., Zilova O.S., Barinov A.D., Presniakov M.Yu., Shupegin M.L.* // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 402. P. 126300.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126300>
7. *Баринов А.Д., Попов А.И., Пресняков М.Ю.* // Неорг. материалы. 2017. Т. 53. № 7. С. 706.
<https://doi.org/10.1134/S0020168517070019>
8. *Попов А.И., Афанасьев В.П., Баринов А.Д., Бодиско Ю.Н., Грязев А.С., Мирошникова И.Н., Пресняков М.Ю., Шупегин М.Л.* // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 9. С. 49.
<https://doi.org/10.1134/S0207352819090129>
9. *Попов А.И., Баринов А.Д., Емец В.М., Кастро Арта Р.А., Колобов А.В., Кононов А.А., Овчаров А.В., Чуканова Т.С.* // Физика твердого тела. 2021. Т. 63. № 11. С. 1844.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2021.11.51586.132>
10. *Barinov A.D., Popov A.I., Makarov A.A.* // Proc. Eur. Modeling and Simulation Symposium, 2019. ISBN 978-88-85741-25-6; Affenzeller, Bruzzone, Longo and Pereira Eds. P. 42.
11. *Yang W.J., Choa Y.-H., Sekino T.* // Mater. Lett. 2003. V. 57. № 21. P. 3305
[https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00053-3](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00053-3)
12. *Попов А.И., Баринов А.Д., Емец В.М., Чуканова Т.С., Шупегин М.Л.* // Физика твердого тела. 2020. Т. 62. № 10. С. 1612.
<https://doi.org/10.1134/S1063783420100261>
13. *Баринов А.Д., Гуринович Т.Д., Попов А.И., Чуканова Т.С., Шапелкина М.А., Шупегин М.Л.* // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 8. С. 844.
<https://doi.org/10.1134/S0020168520080026>
14. *Zavedeev E.V., Zilova O.S., Barinov A.D.* // Diamond Related Mater. 2017. V. 74. P. 45.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2017.02.003>
15. *Будагян Б.Г., Шерченков А.А., Бердников А.Е., Черномордик В.Д.* // Микроэлектроника. 2000. Т. 29. Вып. 6. С. 442.
16. *Шерченков А.А.* // Материалы электронной техники. 2003. Т. 1. С. 48.
17. *Yamaguchi T., Sakamoto N., Tagashira H.* // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. P. 554.
<https://doi.org/10.1063/1.366722>
18. *Shimozuma M., Kitamori K., Ohno H., Hasegawa H., Tagashira H.J.* // Electron. Mater. 1985. V. 14. P. 573.
19. Одномерные параметры шероховатости [Электронный ресурс] / Руководство пользователя Gwyddion. Режим доступа: <http://gwyddion.net/documentation/user-guide-ru/roughness-iso.html>.
20. *Лакеев С.Г., Мисуркин П.И., Поляков Ю.С., Тимашев С.Ф. и др.* // Флуктуационные и деградиационные процессы в полупроводниковых приборах (метрология, диагностика, технология, учебный процесс): сб. науч. тр. М.: МЭИ, 2011. С. 5.
21. *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 658 с.

Field Frequency Variation during Plasma-Chemical Deposition of Silicon-Carbon Films as a Method for Their Structural Modification

A. I. Popov^{1, 2, *}, A. D. Barinov^{1, 2, **}, V. M. Yemets¹, M. Yu. Presnyakov³, T. S. Chukanova¹

¹National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Moscow, 111250 Russia

²Institute of Nanotechnology of Microelectronics RAS, Moscow, 119991 Russia

³National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia

*e-mail: popovai2009@gmail.com

**e-mail: barinovad@mpei.ru

The influence of the electric field frequency in the range from 0.1 to 2.0 MHz during plasma-chemical deposition of diamond-like silicon-carbon films on their chemical composition, structure, and electrical properties has been studied. It is shown that the films obtained in the entire studied frequency range have an amorphous structure with a constant, within the measurement precision, chemical composition. At the same time, the morphology of the surface of the films and their electrophysical properties significantly depend on the frequency of the electric field during plasma-chemical deposition. This makes it possible to use the change in the field frequency in the preparation of films as a method of controlling their properties. The frequency range providing the most effective modification of electrophysical properties is determined.

Keywords: silicon-carbon films, modification of properties, frequency, structure, composition, morphology, electrical conductivity.