

PACS numbers: 62.20.Qp, 68.37.Ps, 71.15.Pd, 78.66.Jg, 81.15.Gh, 81.40.Pq, 82.80.Pv

## Влияние потенциала смещения на подложке на структурные и механические свойства пленок $\alpha$ -SiC:H

В. И. Иващенко, О. К. Порада, Л. А. Иващенко, С. Н. Дуб,  
И. И. Тимофеева, Л. А. Гришнова

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,  
ул. Кржижановского, 3,  
03142 Киев, Украина*

В работе исследовано влияние отрицательного потенциала смещения на подложке ( $U_D$ ) на структуру и механические свойства аморфного карбида кремния, полученного методом газофазового осаждения, усиленного высокочастотной плазмой (PECVD). Пленки охарактеризованы с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ), ИК-абсорбционной спектроскопии, рентгеновской дифракции и оже-спектроскопии. Нанотвердость, модуль упругости и износостойкость пленок достигают максимума для  $U_D \sim -200$  В. Для объяснения механизма упрочнения пленок использовано моделирование осаждения пленок SiC на кремниевые подложки. Как следует из экспериментальных и теоретических исследований, наблюдаемое усиление механических характеристик, обусловленное ростом отрицательного потенциала смещения на подложке, является следствием улучшения аморфной структуры, уплотнения пленки и уменьшения шероховатости ее поверхности.

У роботі досліджено вплив негативного потенціалу зсуву на підложжі ( $U_D$ ) на структуру й механічні властивості аморфного карбиду кремнію, одержаного методою газофазового осадження, посиленого високочастотною плазмою (PECVD). Плівки охарактеризовано за допомогою атомово-силового мікроскопа (АСМ), ІЧ-абсорбційної спектроскопії, Рентгенової дифракції й Оже-спектроскопії. Нанотвердість, модуль пружності й зносостійкість плівок досягають максимуму для  $U_D \sim -200$  В. Для пояснення механізму зміцнення плівок використано моделювання осадження плівок SiC на кремнійові підложжя. Як впливає з експериментальних і теоретичних досліджень, спостережуване посилення механічних характеристик, обумовлене ростом негативного потенціалу зсуву на підложжі, є наслідком поліпшення аморфної структури, ущільнення плівки й зменшення шорсткості її поверхні.

Plasma-enhanced chemical vapour deposition technique is used to prepare

amorphous silicon carbide films to examine an effect of substrate negative bias ( $U_D$ ) on film properties. The films are characterized by an atomic force microscopy, infrared absorption spectroscopy, X-ray diffraction, and Auger spectroscopy. The nanohardness, elastic modulus, and wear resistance of the films reach maximums for  $U_D \sim -200$  V. To explain film-hardening mechanism, simulation of SiC films deposition on silicon substrates is carried out. Both experimental and theoretical investigations point out that the observed enhancement of the mechanical characteristics is a consequence of an improvement of the amorphous structure, film compactness, and decrease of surface roughness caused by increasing of negative substrate bias.

**Ключевые слова:** *a*-SiC:H пленки, PECVD, метилтрихлорсилан, механические свойства, моделирование методом молекулярной динамики.

*(Получено 15 апреля 2010 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Аморфные гидрогенизированные пленки карбида кремния (*a*-SiC:H) имеют уникальные механические и оптикоэлектронные свойства [1–4]. Усиленный плазмой газофазовый метод осаждения (PECVD) наиболее часто используется для синтеза карбида кремния. Именно этот метод, позволяет осадить пленки SiC, которые демонстрируют хорошие механические и полупроводниковые свойства [1, 2]. Было показано, что *a*-SiC:H пленки, осажденные из метилтрихлорсилана (МТХС,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ), являются перспективными износостойкими покрытиями [3]. Несмотря на всесторонние исследования этих пленок, влияние потенциала смещения на подложке на свойства пленок еще не выяснены.

Целью данной работы является восполнить этот пробел в исследовании *a*-SiC:H пленок, полученных методом PECVD из МТХС. В данной работе всесторонне исследованы нанотвердость, модуль упругости, абразивная износостойкость, морфология поверхности и картина химических связей пленок, осажденных на различные подложки. Для выяснения влияния смещения на подложке на кинетику роста и свойства пленок были выполнено моделирование методом молекулярной динамики (МД) процесса осаждения пленок SiC на кремниевых подложках.

## 2. ПОДРОБНОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЕТЫ

Пленки *a*-SiC:H были нанесены из метилтрихлорсилана (МТХС,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ), в качестве основного прекурсора. Значение потенциала смещения на подложке  $U_D$  варьировались от 0 до  $-300$  В. Температура подложки и мощность разряда были  $300\text{--}350^\circ\text{C}$  и  $0,6$  Вт/см<sup>2</sup> соответственно. Отношение расхода газов  $\text{H}_2:\text{МТХС} + \text{H}_2$  равнялось

5. Давление газа в реакторе составляло 0,2 Торр. Тонкие покрытия толщиной  $\sim 0,2$  мкм осаждались в течение 45 мин. Перед каждым осаждением, система очищалась аргоновой плазмой. Подложками служили легированные бором пластины кристаллического кремния (100). После очистки в 10% водном растворе HF и промывке в деионизированной воде подложки сразу же помещались на нижний электрод PECVD системы. Кроме того, перед процессом осаждения, подложки травились в водородной плазме в течение 5 мин.

Элементный состав пленок был исследован с помощью оже-спектрометра JAMP-10S (JEOL, Япония). Толщина пленок измерялась с помощью микропрофилометра Альфа-Step 200 (Tencor Instruments, USA) и прибора calowear (для предварительной оценки толщины пленки). Морфология поверхности изучалась с помощью атомно-силового микроскопа (AFM, Наноскоп IIIa). Инфракрасные спектры поглощения были измерены на спектрометре Specord-80. Структурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 (СССР). Наноиндентирование проводилось на наноинденторе Nano Indenter II<sup>TM</sup> (MTS Systems Inc., Oak Ridge, USA). Для оценки абразивной износостойкости тонких пленок был использован тестер calowear с вращающимся шариком из твердой стали в присутствии алмазной пасты (0,1 мкм), который контактировал с испытываемым плоским образцом с образованием на нем кратеров износа. Кратеры износа были проанализированы с помощью оптического микропрофилометра высокого разрешения «Микрон-Альфа» (Украина).

Моделирование осаждения пленок проводили методом молекулярной динамики (МД) на основе эмпирического потенциала. Рассматривалась система, состоящая из 1344 атомов, т.е. 768 атомов кремния, принадлежащих подложке, и 576 атомов, принадлежащих парам SiC в прямоугольной ячейке  $2,172 \times 2,172 \times 20,0$  нм. Учтены периодические граничные условия только в X- и Y-направлениях.

Конденсация пленки моделировалась с помощью МД метода в условиях постоянного числа частиц–объема–температуры (NVT-ансамбль), основанного на Tersoff-потенциале [5]. Смоделированная ячейка содержит атомы (001) Si подложки с конфигурацией  $(4 \times 4 \times 6)$   $a_0$  ( $a_0$  — параметр решетки  $c$ -Si) и верхний резервуар SiC, разбавленного паром. Резервуар с паром термостатирован для поддержания необходимой температуры пара. Нормальные силы направлены на подложку и приложены к каждому атому в резервуаре. Система была неподвижной благодаря зафиксированному нижнему слою подложки. Следующие шесть слоев подложки были термостатированы для контроля температуры подложки. Контролируемыми параметрами осаждения были: температура пара ( $T_G$ ), нормальная сила, приложенная к частице ( $F_N$ ), температура подложки ( $T_S$ ). Перед осаждением пар и подложка были уравновешены в течение 5 псек. Каждое осаждение проводилось при  $T_G = 1000$  К,  $T_S = 600$  К и  $F_N = 0,08, 12$  и  $0,15$  нН в течение 22 псек. Мы исследовали свежесаждаемые пленки, то есть

пленки, которые не были уравновешенными после осаждения, и отожженные образцы, которые были уравновешены при температуре равной  $T_s$  в течение 50 псек., далее охлаждены до 300 К и уравновешены в течение 5 псек. Для оценки адгезии пленок мы вычислили разницу между потенциальными энергиями образцов до и после смещения всех атомов пленки в  $Z$ -направлении относительно подложки до 0,8 нм. Расстояния 0,8 нм было достаточно, так как атомы подложки и пленки на этом расстоянии не взаимодействуют.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ рентгеновских дифракционных спектров пленок, нанесенных на подложку Si (100) показал, что пленки рентгеноаморфные. На рисунке 1 приведены АСМ-фотографии поверхности пленок, полученных при  $U_D = 0$  и  $-100$  В. Анализ морфологии поверхности обоих образцов, показывает, что поверхность пленки состоит из полусферических фрагментов. Применение отрицательного смещения на подложке приводит к диспергированию полусферических объектов.

Инфракрасные спектры пленок показаны на рис. 2. Усиление интенсивности спектра около  $800 \text{ см}^{-1}$  представляет собой главным образом Si-C колебания, в то время как связи в области  $1000 \text{ см}^{-1}$  относятся к Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>-Si и Si-O колебаниям [2]. Зона, характеризующая связи в районе  $800 \text{ см}^{-1}$ , резко возрастает с увеличением отрицательного потенциала  $U_D$ , что указывает на усиление Si-C колебаний. Увеличение потенциала смещения приводит к увеличению содержания водорода [1]. Мы предполагаем, что понижение спектральной кривой в районе  $1000 \text{ см}^{-1}$  с увеличением  $U_D$  является следствием ослабления Si-O колебаний. Кислород адсорбируется в основном из окружающего воздуха. При этом, чем плотнее пленка, тем меньше

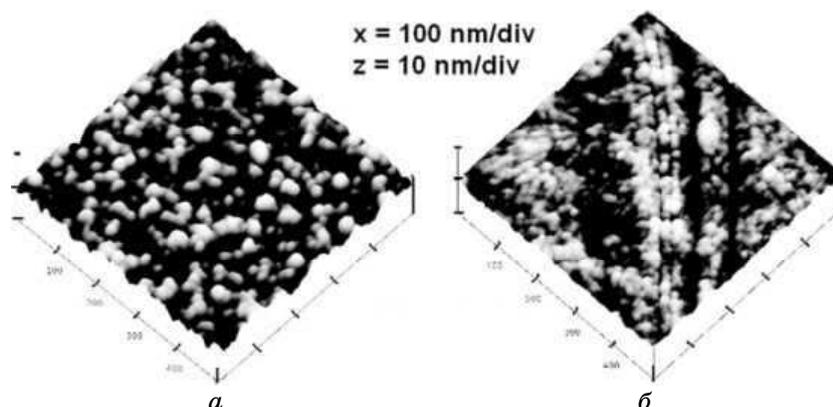
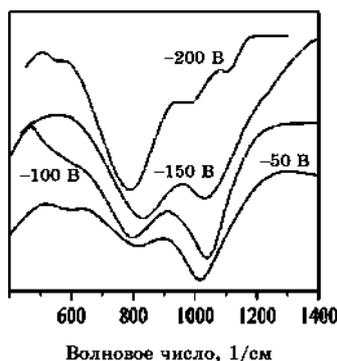


Рис. 1. АСМ-изображения  $a$ -SiC:H пленок при  $U_D = 0$  (а) и  $U_D = -100$  В (б).

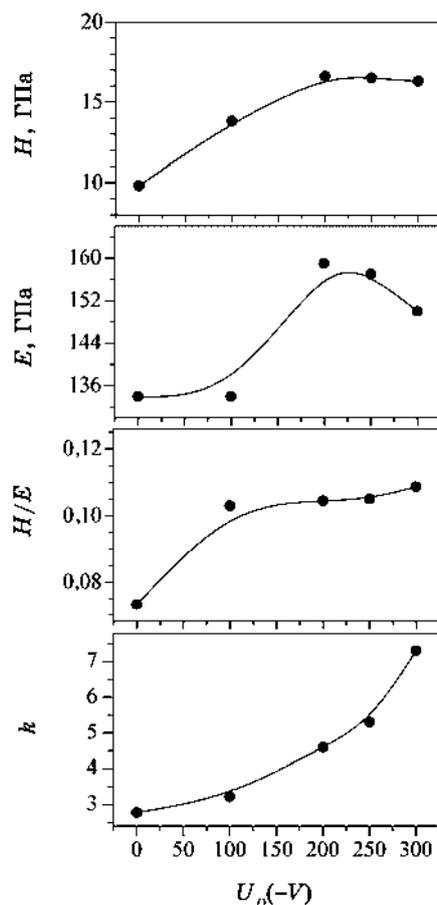


**Рис. 2.** Инфракрасный спектр поглощения  $a$ -SiC:H пленок, осажденных при различных потенциалах смещения на подложке.

адсорбированного кислорода. Из вышеизложенного следует, что увеличение отрицательного потенциала подложки приводит к повышению Si–C связей и уплотнению пленки. Здесь и далее термин «повышение  $U_D$ » означает увеличение по абсолютной величине отрицательного смещения на подложке.

На рисунке 3 показано влияние потенциала смещения на подложке на нанотвердость ( $H$ ), модуль упругости ( $E$ ), соотношение  $H/E$  и абразивную износостойкость ( $k$ ).  $H$  и  $E$  увеличиваются с увеличением  $U_D$  до  $-200$  В, а затем уменьшается. Поскольку наноиндентирование было проведено с одинаковой глубиной вдавливания индентора для всех пленок (до 70 нм), уменьшение  $H$  и  $E$  могут быть отнесены к меньшей толщине пленок, осажденных при  $U_D = -300$  В (180 нм), по сравнению с толщинами пленок при  $U_D$  (около  $-200$  В). Соотношение  $H/E$  достигает плато после  $U_D = -200$  В. Коэффициент износостойкости  $k$  увеличивается с потенциалом смещения на подложке, что может быть связано с уменьшением коэффициента трения из-за снижения шероховатости поверхности (см. рис. 1). Принимая во внимание предыдущие выводы, наблюдаемое увеличение механических характеристик при увеличении  $U_D$  можно объяснить укреплением Si–C связей и увеличением плотности  $a$ -SiC:H пленок.

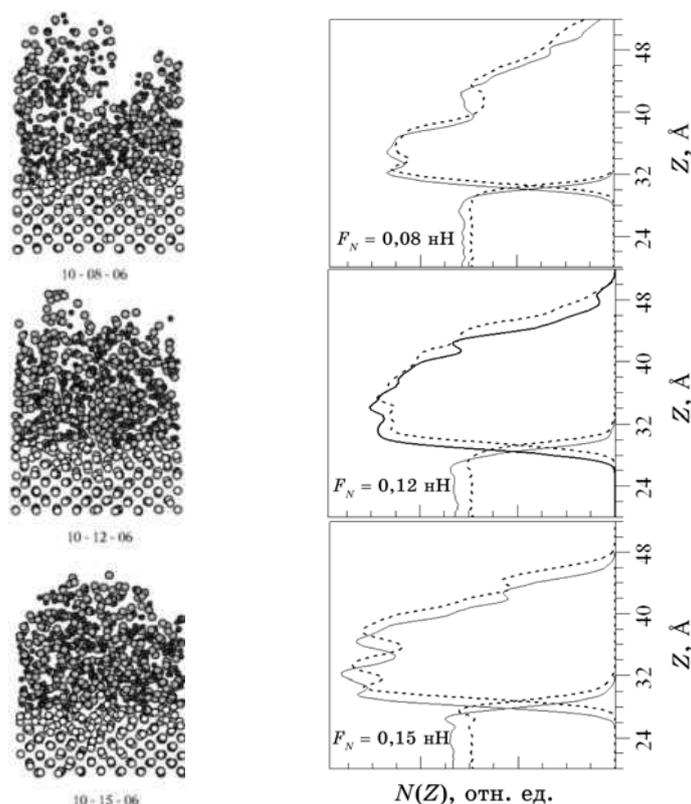
Для выяснения механизма формирования пленок, рассмотрим результаты МД моделирования. На рисунке 4 (слева) мы показываем атомные конфигурации только что осажденных  $a$ -SiC пленок. Серия образцов была смоделирована в зависимости от сил, действующих на частицы. В МД расчетах мы проводим аналогию между нормально приложенной силой к частице  $F_N$  и отрицательным потенциалом на подложке в PECVD процессе. Принята следующая аббревиатура для пленок:  $T_G(100)-F_N(08)-T_S(06)$ , что означает, что пленка 12–10–06 была создана при  $T_G = 1000$  К,  $F_N = 0,08$  нН и  $T_S = 600$  К. Как видно из рис. 4, что с увеличением  $F_N$  верхние слои подложки аморфизируются.



**Рис. 3.** Нанотвердость ( $H$ ), модуль упругости ( $E$ ), соотношение  $H/E$  и износостойкость относительно кремниевой подложки ( $k$ ) как функции отрицательного потенциала на подложке  $U_D$ .

ся. Кроме того, увеличение  $F_N$  приводит к снижению шероховатости поверхности пленки в согласии с экспериментом.

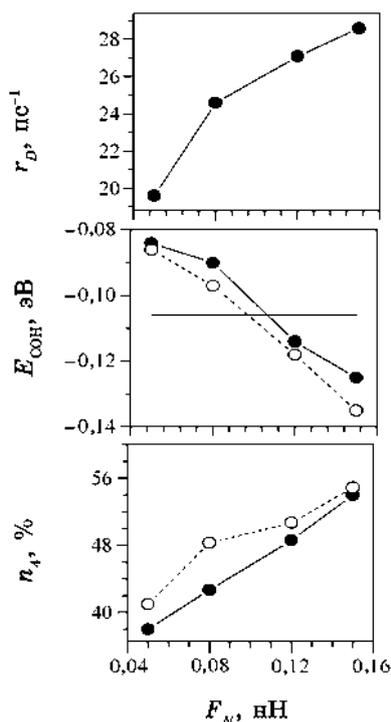
Плотности образцов как функции расстояния в  $Z$  направлении для только что осажденных и отожженных образцов, —  $N(Z)$ , — представлены на рис. 4 (правая панель). Результаты указывают, что плотность только что осажденных пленок возрастает с увеличением  $F_N$ . Сравнение плотностей  $N(Z)$  только что осажденных и отожженных образцов показывает, что толщина подложки увеличивается после отжига, что приводит к уменьшению ее плотности. В отожженных образцах аморфная зона уже по сравнению с таковой в только что осажденных образцах. Из этих результатов мы можем заключить, что подложки во всех неотожженных образцах нахо-



**Рис. 4.** Левая панель: проекции атомных конфигураций на  $x$ - $z$ -плоскости только что осажденных  $a\text{-SiC}$  пленок. Обозначение образцов:  $T_c(1000\text{ К})-F_N(0,08, 0,12 \text{ и } 0,15 \text{ нН})-T_s(600\text{ К})$  (см. текст). Полые и заштрихованные кружки — атомы подложки и пленки, соответственно. Большие и малые кружки — атомы Si и C, соответственно. Показана только половина атомов подложки. Правая панель: плотности  $N(Z)$  только что осажденных (сплошная линия) и отожженных (пунктирная линия) образцов в зависимости от расстояния в  $Z$ -направлении ( $Z$ ).

дятся под напряжением сжатия. Как видно из рис. 4, неотожженные пленки также находятся под напряжением сжатия. Соответственно, отжиг приводит к уменьшению остаточного напряжения сжатия, как в пленках, так и в подложках.

Средняя скорость роста ( $r_D$ ), энергии адгезии ( $E_{\text{Coh}}$ ) и число в четырехкоординированных (Т4) атомах ( $n_4$ ) неотожженных и отожженных пленок показаны на рис. 5 как функции приложенной силы  $F_N$ . Ниже мы проанализируем свойства  $a\text{-SiC}$  пленок в зависимости от этого параметра. Теоретические расчеты прогнозируют увеличение скорости роста пленки с  $F_N$ . В PECVD процессе, средняя скорость роста  $a\text{-SiC:H}$  пленок увеличивается с  $U_D$  до  $-200\text{ В}$ , а затем не-



**Рис. 5.** Средняя скорость роста ( $r_D$ ), энергия адгезии ( $E_{\text{CoH}}$ ) и среднее число четырехкоординированных атомов ( $n_4$ ) в неотожженных (сплошная линия) и отожженных (пунктирная линия) пленках, как функции нормальной силы ( $F_N$ ). Горизонтальная линия обозначает энергию когезии, необходимой для разделения подложки на две равные части в  $Z$ -направлении.

сколько снижается. Соответственно, диапазон  $F_N$  (0,04–0,15 нН) должен соответствовать диапазону изменения  $U_D$  до –200 В. Кроме того, в пользу того говорит замедление роста пленок  $a$ -SiC при приближении к  $F_N = 0,15$  нН (см. рис. 5). Энергия адгезии только что осажденных и отожженных пленок к кремниевой подложке  $E_{\text{CoH}}$  усиливается при росте  $F_N$ . Значение  $E_{\text{CoH}}$  всех пленок увеличивается при отжиге. Адгезия пленок увеличивается за счет расширения переходной зоны подложка–пленка. Адгезия отожженных пленок при высоких  $F_N$  к кремниевой подложке оказалась выше энергии сцепления между слоями подложки. Мы не нашли прямого экспериментального подтверждения наших результатов по изменению адгезии пленки в зависимости от потенциала смещения на подложке. Тем не менее, предварительные результаты скретч-тестирования (не показаны здесь) указывают, что адгезия пленок, полученных при высоких потенциалах смещения на подложке, сильнее по сравнению с адгезией пленок, осажденных при низких смещениях на подложке.

И, наконец, отклонение аморфной решетки от идеальной тетраэдрической структуры может быть оценено путем учета числа Т4 атомов в  $a$ -SiC пленках. Чем выше число четырехкоординированных атомов  $n_4$  в  $a$ -SiC, тем ближе аморфная структура к идеальной тетраэдрической [6]. Рисунок 5 показывает, что  $n_4$  увеличивается с  $F_N$ . Это означает, что применение нормальной силы к каждому атому, направленной к подложке (прикладывание потенциала смещения к подложке по аналогии с PECVD-процессом) приводит к улучшению аморфной структуры пленки. Для PECVD  $a$ -SiC:H пленок это подтверждается усилением S–C-колебаний около  $800\text{ см}^{-1}$  в инфракрасных спектрах поглощения [1, 2] (см. рис. 2).

#### 4. ВЫВОДЫ

Мы осадили  $a$ -SiC:H пленки на кремниевые подложки при различных потенциалах смещения на подложке. Пленки были исследованы с помощью экспериментальных и теоретических методов. Наблюдаемое увеличение нанотвердости, модуля упругости и абразивной износостойкости при увеличении смещения на подложке объясняется: уплотнением пленки; улучшением ее аморфной структуры; уменьшением шероховатости поверхности пленки. Результаты исследования показывают, что  $a$ -SiC:H пленки, осажденные при высоких потенциалах смещения на подложке перспективны в качестве износостойких покрытий.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. L. Calcagno, A. Hallen, R. Martins, and W. Skorupa, *Amorphous and Microcrystalline Silicon Carbide: Materials and Applications* (Elsevier: Amsterdam: 2001), 508.
2. J. Bullo and M. P. Schmidt, *Physica Status Solidi (b)*, **143**: 345 (1987).
3. O. K. Porada, V. I. Ivashchenko, L. A. Ivashchenko, G. V. Rusakov, S. N. Dub, and A. I. Stegnij, *Surf. Coat. Techn.*, **180–181**: 122 (2004).
4. M. A. El. Khakani, M. Chaker, M. E. O'Hern, and W. C. Oliver, *J. Appl. Phys.*, **82**: 4310 (1997).
5. J. Tersoff, *Phys. Rev. B*, **39**: 5566 (1989).
6. V. I. Ivashchenko, P. E. A. Turchi, V. I. Shevchenko, and J. A. Shramko, *Phys. Rev. B*, **70**: 115201–12 (2004).