



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

H01L 22/12 (2023.01); B82Y 35/00 (2023.01)

(21)(22) Заявка: 2022120559, 25.07.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
25.07.2022

Дата регистрации:  
14.03.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 25.07.2022

(45) Опубликовано: 14.03.2023 Бюл. № 8

Адрес для переписки:

656049, г. Барнаул, пр. Ленина, 61, ФГБОУ ВО  
"Алтайский государственный университет",  
ЦРТПТТУИС

(72) Автор(ы):

Плотников Владимир Александрович (RU),  
Макаров Сергей Викторович (RU),  
Шуткин Алексей Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Алтайский государственный  
университет" (RU)

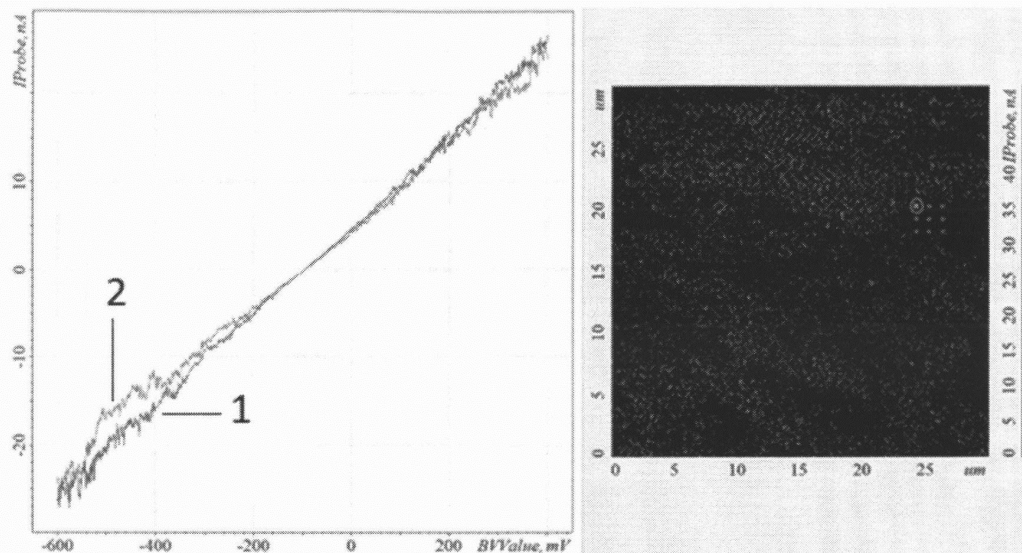
(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: KZ 30547 A4, 16.11.2015. RU 2367059  
C1, 10.09.2009. JP 6623512 B2, 25.12.2019. JP  
2018145060 A, 20.09.2018. US 20120064341 A1,  
15.03.2012.

(54) Способ переключения типа носителя в углеродных алмазоподобных пленках

(57) Реферат:

Цель изобретения состоит в получении углеродной алмазоподобной пленки с достаточной концентрацией графитоподобных кластеров, формирующих цепочечные структуры проводящих каналов и определение порогового эффекта переключения типа носителя заряда в проводящем канале углеродной алмазоподобной пленке. Сущность изобретения: сканированием поверхности алмазоподобной пленки

проводящим зондом сканирующего зондового микроскопа в режиме туннельного тока фиксируются проводящие каналы, распределенные по поверхности. Выбираются локальные проводящие каналы путем построения их вольт-амперных зависимостей, отвечающие необходимым свойствам, например скорости переключения типа носителя заряда. 5 ил.



Выделенный проводящий канал в структуре углеродной пленки (справа) и вольт-амперная зависимость этого канала (слева): 1 – Вольт-амперная зависимость при изменении напряжения от -400 mV до +400 mV; 2 - Вольт-амперная зависимость при изменении напряжения от +400 mV до -400 mV

Фиг. 3



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*H01L 22/12 (2023.01); B82Y 35/00 (2023.01)*(21)(22) Application: **2022120559, 25.07.2022**(24) Effective date for property rights:  
**25.07.2022**Registration date:  
**14.03.2023**

Priority:

(22) Date of filing: **25.07.2022**(45) Date of publication: **14.03.2023** Bull. № 8

Mail address:

**656049, g. Barnaul, pr. Lenina, 61, FGBOU VO  
"Altajskij gosudarstvennyj universitet",  
TSRTPTTUIS**

(72) Inventor(s):

**Plotnikov Vladimir Aleksandrovich (RU),  
Makarov Sergej Viktorovich (RU),  
Shutkin Aleksej Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Altajskij gosudarstvennyj  
universitet" (RU)**(54) **METHOD FOR SWITCHING THE CARRIER TYPE IN CARBON DIAMOND-LIKE FILMS**

(57) Abstract:

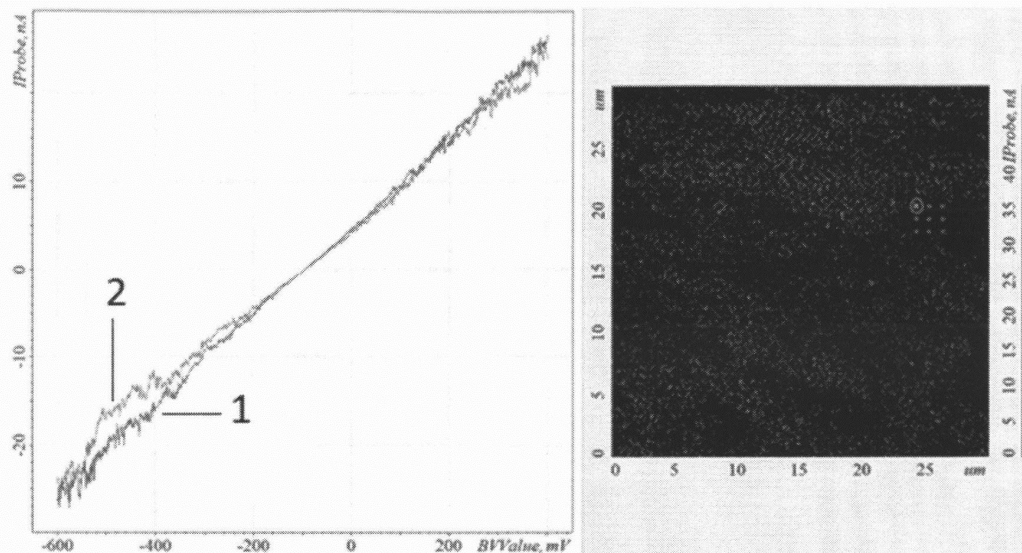
FIELD: carbon films.

SUBSTANCE: purpose of the invention is to obtain a carbon diamond-like film with a sufficient concentration of graphite-like clusters that form chain structures of conductive channels and to determine the threshold effect of switching the type of charge carrier in the conductive channel of a carbon diamond-like film. Essence of the invention: by scanning the surface of a diamond-like film with a conducting probe of a scanning probe microscope in the tunneling current

mode, conducting channels distributed over the surface are registered. Local conductive channels are selected by plotting of their current-voltage dependences that correspond to the necessary properties, for example, the speed of switching the type of charge carrier.

EFFECT: determining the threshold effect when switching types of charge carrier in the conductive channel of a carbon diamond-like film.

1 cl, 5 dwg



Выделенный проводящий канал в структуре углеродной пленки (справа) и вольт-амперная зависимость этого канала (слева): 1 – Вольт-амперная зависимость при изменении напряжения от -400 mV до +400 mV; 2 - Вольт-амперная зависимость при изменении напряжения от +400 mV до -400 mV

Фиг. 3

Согласно кластерной модели углеродных пленок [1] основными структурными составляющими алмазоподобных пленок являются кластеры графита, в которых атомы углерода с  $Sp^2$ -связями организованы в пластины, состоящие из гексагональных колец, связанные  $\pi$ -связями в стопки - кластеры графита. Эти кластеры погружены в матрицу из атомов углерода, связанные  $Sp^3$ -связями. Кластеры  $sp^2$  контролируют электрические свойства, матрица  $sp^3$  контролирует механические свойства. Однако остается неясным главное - какие структурные составляющие доминируют в структуре пленки и каково состояние электронной подсистемы графитоподобных кластеров.

Известен способ получения тонкой алмазоподобной пленки путем конденсации углерода на стеклянные подложки из парогазовой фазы, получаемой лазерным испарением в вакууме углеродных мишеней, где в качестве мишени используются спрессованные таблетки из высокочистого графита диаметром 5 мм и толщиной 2-3 мм, а в качестве источника лазерного излучения используют расфокусированное излучение лазера на основе алюмо-иттриевого граната с длиной волны 1064 нм с диаметром пятна 3 мм, энергией импульса не ниже 9,0 Дж, длительностью импульса не менее 8 мс (миллисекунд), то есть интенсивностью лазерного излучения  $1,6 \cdot 10^4$  Вт/см<sup>2</sup>. В результате на подложку из парогазовой фазы конденсируется углерод, в котором доля  $sp^3$  связей не ниже 80%, что позволяет сформировать алмазоподобные пленки толщиной до 100 нм и более [2]. Однако интегральная проводимость таких пленок как макрообъектов близка к нулю, то есть такая пленка проявляет диэлектрические свойства.

Известен способ контроля структурного состояния алмазоподобных тонких пленок, суть которого состоит в том, что после получения углеродной алмазоподобной тонкой пленки осуществляют сканирование поверхности в сканирующем зондовом микроскопе в режиме туннельного тока [3]. Выявляемая структура локальных токовых каналов и непроводящих областей свидетельствует о структуре композита, состоящего из алмазоподобных и графитоподобных кластеров. Графитоподобные кластеры формируют цепочки из проводящих кластеров, а совокупность алмазоподобных кластеров выполняет роль диэлектрической среды, в которую погружены графитоподобные кластеры. Данный способ, взятый за прототип, не позволяет управлять типом носителя заряда в цепочке графитоподобных кластеров, так как не осуществляется селекция проводящих каналов по состоянию их электронной подсистемы.

Цель изобретения состоит в получении углеродной алмазоподобной пленки с достаточной концентрацией графитоподобных кластеров, формирующих цепочечные структуры проводящих каналов и определение порогового эффекта переключения типа носителя заряда в проводящем канале углеродной алмазоподобной пленке.

Сущность изобретения. Предлагается получать алмазоподобные пленки на металлической или диэлектрической с металлическим подслоем подложках путем конденсации углерода из парогазовой фазы, получаемой прямым испарением углеродной мишени расфокусированным лазерным излучением лазера на основе алюмо-иттриевого граната с длиной волны 1,064 мкм с энергией 5-7 Дж, обладающие локальной проводимостью. Последующим сканированием поверхности алмазоподобной пленки проводящим зондом сканирующего зондового микроскопа в режиме туннельного тока фиксируются проводящие каналы, распределенные по поверхности. Выбираются локальные проводящие каналы путем построения их вольт-амперных зависимостей, отвечающие необходимым свойствам, например, скорости переключения типа носителя заряда.

Способ реализуется следующим образом.

1. Готовят углеродные мишени из высокочистого пиролитического графита в виде таблеток диаметром 5 мм и толщиной 2-3 мм с помощью прессформы и прессы с усилием 500 кг.

2. Размещают в вакууме с остаточным давлением 10-5 мм.рт. столба мишени и металлические или диэлектрические с металлическим подслоем подложки.

3. Производят воздействие на поверхность углеродной мишени расфокусированным излучением лазера на основе алюмо-иттриевого граната с длиной волны 1,064 мкм с энергией 5-7 Дж для получения парогазовой фазы в вакуумном объеме.

4. Поверхность углеродной алмазоподобной пленки сканируется в режиме туннельного тока для фиксации проводящих каналов, распределенных по поверхности углеродной пленки

5. Получают вольт-амперные зависимости проводящих каналов и выбирают каналы со скачкообразной вольт-амперной зависимостью при достижении критического напряжения.

Воздействие расфокусированным лазерным излучением до размера пятна 3-5 мм в основном осуществляет прямое испарение мишени и формирование парогазовой фазы с высокой кинетической энергией атомов углерода, конденсация которой на подготовленные подложки формирует алмазоподобную пленку с преимущественным содержанием алмазоподобных кластеров и низкой концентрацией графитоподобных кластеров. Локальная проводимость углеродных алмазоподобных пленок обусловлена наличием в структуре пленок графитоподобных кластеров, организованные в цепочки кластеров, формирующих проводящие каналы между проводящим зондом и металлическим подслоем. Фиксация проводящих каналов осуществляется сканированием поверхности пленки проводящим зондом в режиме туннельного тока в сканирующем зондовом микроскопе Solver Next. Скачкообразный характер вольт-амперной зависимости проводящего канала при достижении критического напряжения свидетельствует о смене типа носителя с электронного на дырочный и наоборот - с дырочного на электронный в цепочке графитоподобных кластеров алмазоподобной пленки.

Осуществление изобретение осуществляется следующим образом.

Пример 1. В вакуумной камере располагают углеродные мишени и металлические или диэлектрические с предварительно нанесенным проводящим подслоем металла (например алюминия) подложки. Расфокусированное лазерное излучение (диаметр пятна 3-5 мм) лазера на основе алюмо-иттриевого граната с длиной волны 1,064 мкм с энергией 5-7 Дж вводится в вакуумный объем при достижении давления не хуже  $10^{-5}$  торр (фиг. 1). Расфокусированное лазерное излучение с энергией 5-7 Дж осуществляет испарение мишени и формирование парогазовой фазы, конденсация углерода которой формирует углеродную алмазоподобную пленку, структурное состояние которой можно определить как композит, состоящий из преимущественно алмазоподобных кластеров и графитоподобных кластеров, распределенных случайным образом среди алмазоподобных кластеров. Проводимость такой пленки как макрообъекта нулевая, то есть макроскопически углеродная алмазоподобная пленка является диэлектриком.

Пример 2. Для идентификации объектов, сформированных  $sp^3$ - или  $sp^2$ -связями, провели сканирование поверхности пленки в режиме туннельного тока. На фиг. 2 показано распределение токовых каналов, зафиксированных проводящим зондом.

Из данных фиг. 2 следует, что токовые каналы сконцентрированы в своеобразные ансамбли, внутри которых расположены непроводящие области. Естественно предположить, что токовые каналы представляют собой цепочки углеродных

графитоподобных кластеров, сформированные за счет  $sp^2$ -связей, а непроводящие области алмазоподобные кластеры, сформированные за счет  $sp^3$ -связей. Отметим, что токовые каналы фактически представляют собой точечные объекты на поверхности пленки.

Пример 3. Выделили проводящий канал (фиг. 3 справа) в структуре проводящих каналов и построили его вольт-амперную зависимость (фиг. 3 слева). Вольт-амперная зависимость в интервале приложенного напряжения от -600 мВ и до +600 мВ представляет собой фактически линейную (омическую) зависимость тока от напряжения. Такая зависимость не удовлетворяет условиям переключения типа проводимости (типа носителя заряда), так как не фиксируется в данном интервале напряжений критерий переключения, например, ток насыщения.

Пример 4. Выделили проводящий канал в структуре проводящих каналов (фиг. 4 справа) и построили его вольт-амперную зависимость (фиг. 4 слева). Вольт-амперная зависимость в интервале приложенного напряжения от -600 мВ и до +600 мВ представляет собой фактически переключение тока насыщения одной проводимости на ток насыщения противоположной. Однако линейная (омическая) зависимость тока от напряжения в интервале напряжений от -300 мВ и до +100 мВ между зондом и проводящим подслоем размывает эффект переключения и во времени, определяемом временным интервалом изменения напряжения. Такая зависимость не удовлетворяет условиям переключения типа проводимости (типа носителя заряда), так как эффект переключения типа проводимости растянут во временном интервале изменения напряжения.

Пример 5. Выделили проводящий канал в структуре проводящих каналов (фиг. 5 справа) и построили его вольт-амперную зависимость (фиг. 5 слева). Вольт-амперная зависимость в интервале приложенного напряжения от -600 мВ и до +600 мВ представляет собой фактически переключение тока насыщения одной проводимости на ток насыщения противоположной при достижении критического напряжения между зондом и проводящим подслоем примерно -100 мВ. Такая зависимость удовлетворяет условиям переключения типа проводимости (типа носителя заряда), так как фактически представляет собой триггерный эффект переключения.

Представленные на фиг. 3, 4, 5 вольт-амперные зависимости демонстрируют некоторое многообразие, обусловленное как структурным состоянием углеродной алмазоподобной пленки, представляющим собой фактически композит из алмазоподобных кластеров и графитоподобных кластеров, организованных в цепочечные структуры, так и состоянием электронной подсистемы углеродных графитоподобных кластеров. Цепочки графитоподобных кластеров могут представлять собой одномерные структуры, в которых графитоподобные кластеры могут непосредственно контактировать со смежными. В этом случае мы получаем локальную линейную (омическую) зависимость тока от напряжения. Однако тот факт, что нулевой ток наблюдается не при нулевом напряжении может свидетельствовать о более сложной ситуации при формировании тока в цепочечных структурах.

Во-первых, переключение (инверсия) типа носителя в углеродной алмазоподобной пленке с электронного на дырочный или с дырочного на электронный, скачек тока при изменении приложенного локального напряжения в критическом интервале связана с особой структурой графитоподобного кластера, представляющей собой совокупность от 1 до 3 гексагональных плоскостей, смещенных относительно друг друга в положения, отличающиеся от их положения в идеальном кристалле графита [4]. Такую совокупность графитоподобных и алмазоподобных кластеров углеродных пленок по своим

электронным свойствам можно считать полупроводниковым материалом, в котором перенос заряда осуществляется как электронами, так и дырками.

Во-вторых, цепочки графитоподобных кластеров могут быть разделены алмазоподобными кластерами, представляющими собой диэлектрические барьеры. В такой структуре цепочки кластеров электрический ток может протекать за счет одноэлектронного туннелирования [5], где переход электрона с одного графитоподобного кластера на другой требует совершения работы по преодолению электростатического силового барьера.

1. J. Robertson, Diamond-like amorphous carbon. Mater. Sci. Eng. R, 37 (2002)129-281.

2. Плотников В.А., Демьянов Б.Ф., Макаров С.В., Ярцев В.И. Способ получения алмазоподобных тонких пленок. Патент РФ №2668240 от 27.09.2018 г.

3. Плотников В.А., Макаров С.В. Способ контроля структурного состояния алмазоподобных тонких пленок. Патент РФ №2723893 от 18.06.2020 г.

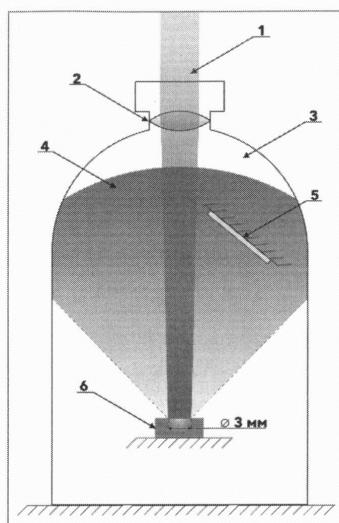
4. V.A. Plotnikov, B.F. Dem'yanov, S.V. Makarov Atomic structure of carbon clusters laser-produced diamond-like carbon films // Diamond Relat. Mater. V. 114, (2021), 108334

5. Д.В. Аверин, К.К. Лихарев. Когерентные колебания в туннельных переходах малых размеров // ЖЭТФ. 1986. Т. 90. С. 733-783.

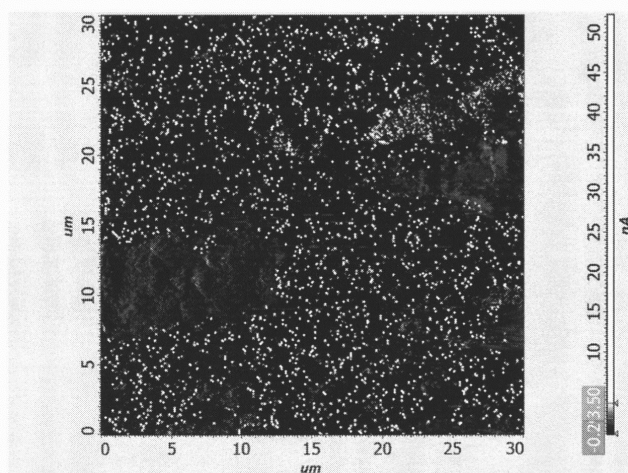
#### (57) Формула изобретения

Способ переключения типа носителя заряда в проводящем канале углеродной алмазоподобной пленки, состоящий в сканировании поверхности пленки в сканирующем зондовом микроскопе в режиме туннельного тока, отличающийся тем, что после получения распределения токовых каналов осуществляют их селекцию путем построения локальных вольт-амперных зависимостей и выбирают проводящий канал с триггерным эффектом переключения типа проводимости.

1

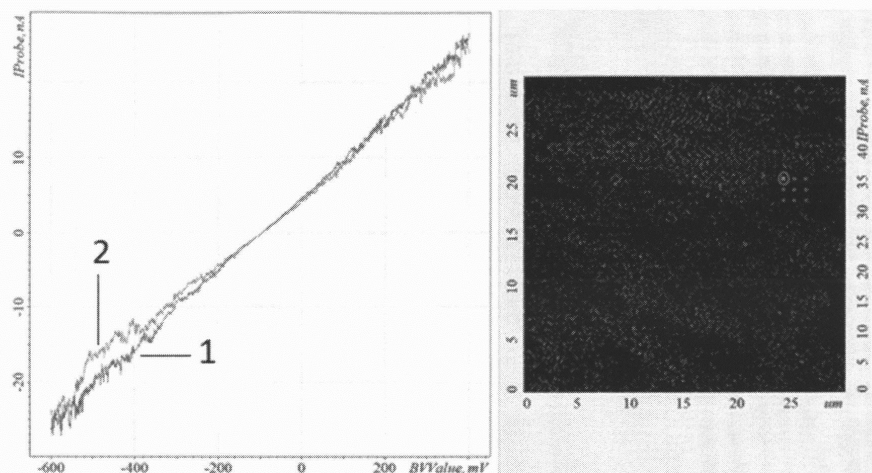


Фиг. 1. Схема получения алмазоподобной пленки методом лазерного испарения углеродных мишеней в вакууме: 1 – лазерный пучок, 2 – фокусирующая линза, 3 – вакуумный объем, 4 – парогазовое облако углерода, 5 – подложка, 6 – мишень (графитовая таблетка), выделенная область мишени диаметром 3 мм – размер расфокусированного лазерного пятна.

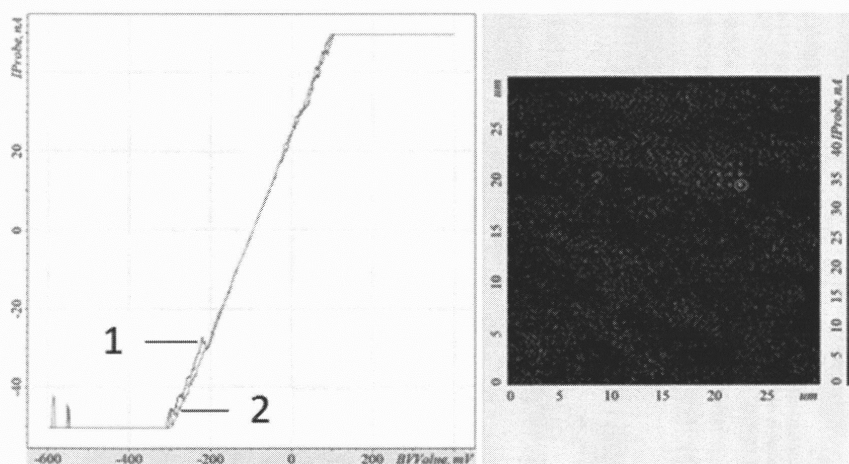


Фиг. 2. Распределение токовых каналов (белые точечные объекты) по поверхности алмазоподобной пленки.

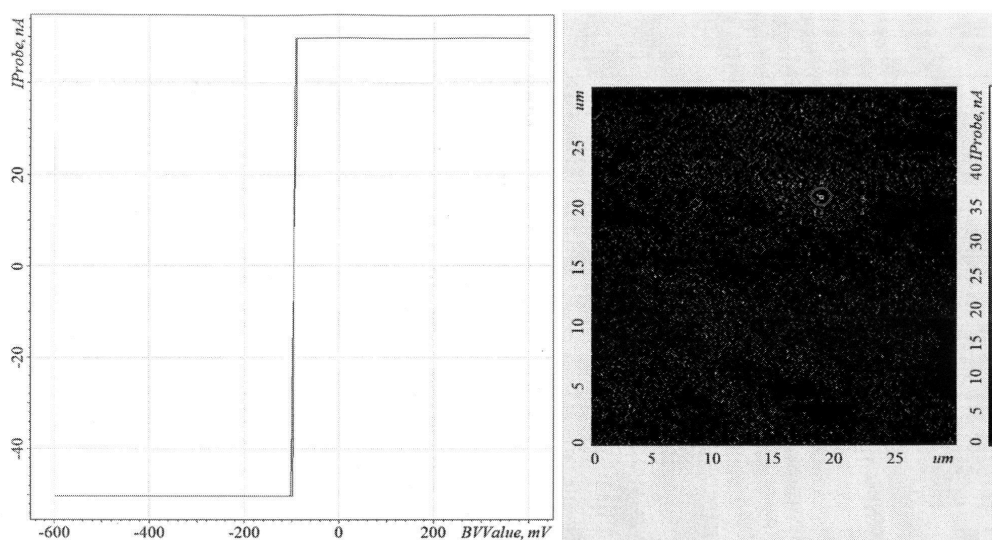
2



Фиг. 3. Выделенный проводящий канал в структуре углеродной пленки (справа) и вольт-амперная зависимость этого канала (слева): 1 – Вольт-амперная зависимость при изменении напряжения от -400 mV до +400 mV; 2 - Вольт-амперная зависимость при изменении напряжения от +400 mV до -400 mV.



Фиг. 4. Выделенный проводящий канал в структуре углеродной пленки (справа) и вольт-амперная зависимость этого канала с участками тока насыщения (слева): 1 – Вольт-амперная зависимость при изменении напряжения от -400 mV до +400 mV; 2 - Вольт-амперная зависимость при изменении напряжения от +400 mV до -400 mV.



Фиг. 5. Выделенный проводящий канал в структуре углеродной пленки (справа) и вольт-амперная зависимость этого канала с участками тока насыщения и скачкообразным переключением типа носителя заряда (слева). Гистерезис при «прямом» и «обратном» изменении напряжения отсутствует.