

УДК 535.39; 533.924; 533.95 : 537.84

**ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МОРФОЛОГИЯ
АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПЛЁНОК,
ПОЛУЧЕННЫХ В СВЕРХЗВУКОВОМ ПОТОКЕ
УГЛЕВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЫ***

**С. Н. Свиташева¹, Г. А. Поздняков², Д. В. Щеглов¹,
Ю. В. Настаушев¹**

¹ *Учреждение Российской академии наук
Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова Сибирского отделения РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13
E-mail: Svitashева@thermo.isp.nsc.ru*

² *Учреждение Российской академии наук
Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича
Сибирского отделения РАН,
630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 4/1
E-mail: georg@itam.nsc.ru*

Показана возможность применения нового метода синтеза плёнок в сверхзвуковом потоке плазмы углеводородов, генерируемом дисковым магнитогидродинамическим ускорителем. Для характеристики плёнок алмазоподобного углерода использовались два метода: неразрушающий метод спектральной эллипсомерии и метод атомно-силовой микроскопии.

Ключевые слова: спектральная эллипсомерия, атомно-силовая микроскопия, плёнки алмазоподобного углерода, МГД-ускоритель плазмы.

Введение. Интерес к тонким алмазоподобным углеродным плёнкам (DLC — Diamond-Like Carbon) вызван их уникальными физическими и химическими свойствами. Эти плёнки широко используются в настоящее время как защитные покрытия для инфракрасной оптики [1–5], солнечных батарей [6], медицинских инструментов [1, 7], микроэлектромеханических устройств [8–10], электронных эмиттеров (холодных катодов) [3, 11, 12] и нанотранзисторов на базе графена [13]. Свойства углеродных плёнок сильно зависят от метода нанесения [1, 4, 5, 8–12, 14] и химического состава исходной смеси газов. Легирующая примесь влияет на механические напряжения в плёнке, на её коррозионные свойства, твёрдость и устойчивость к истиранию.

Для осаждения DLC-плёнок используются различные методы, основанные на конденсации из газовой или плазменной фазы: PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) [2, 4], RF PCVD (Radio Frequency Plasma Chemical Vapour Deposition) [12], для испарения углерода в фокусе эксимерного KrF-лазера — PLD (Pulsed Laser Deposition) (плёнка толщиной 2 нм вырастает за 10 с) [1].

Выбор того или иного метода определяется областью применения плёнки, поэтому важно иметь большое количество различных технологий их выращивания. Во всех известных методах конденсация плёнок происходит из покоящихся или имеющих невысокую скорость движения потоков газа или плазмы относительно подложки.

Цель предлагаемой работы — оптическая характеристика алмазоподобных плёнок, полученных магнитогидродинамическим (МГД) методом, и определение влияния технологических параметров на свойства плёнок.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-08-00540-а).

1. Методика эксперимента. В данной работе предложен метод SPFD (Supersonic Plasma Flow Deposition) нанесения DLC-плёнки из сверхзвукового потока газа, содержащего димеры C_2 . Поток плазмы генерируется дисковым МГД-ускорителем [15], в котором в качестве плазмообразующего газа используются углеводороды, в частности метан. SPFD-метод характеризуется высокой производительностью, возможностью покрытия алмазоподобными плёнками углерода больших поверхностей, гибкостью (относительно исходных газовых смесей в отличие от методов лазерной абляции) испарения углерода в фокусе эксимерного лазера и конденсации из газовой или плазменной фазы, скорость нанесения которых значительно ниже.

На рис. 1 показана схема установки для синтеза плёнок на поверхности кремниевой подложки. Добавляя в исходный газ различные элементы или химические соединения (в газообразном или конденсированном состоянии), можно легировать получаемую плёнку или синтезировать на поверхности подложки химические соединения, такие как нитриды, карбиды и т. д. (Похожее устройство, но значительно меньшей мощности использовалось в исследованиях [16].) Электрическая мощность ускорителя превышала 1 МВт, время действия разряда 50 мс. Компоненты вектора скорости потока в области, где размещался образец, определялись по измерениям индуцированной разности потенциалов трёх зондов Ленгмюра, при этом учитывалось приэлектродное падение потенциала. Использование трёх электродов с различными расстояниями между ними позволяло вычислить компоненту скорости по измерениям U . Состав газа, истекающего из ускорителя, определялся по спектру его излучения вне разрядного промежутка и содержал только линии атомарного водорода и полосы Свана, принадлежащие димеру углерода C_2 . Статическое давление в потоке плазмы измерялось тензодатчиками, плотность электронов — по уширению линии водорода $H\beta$.

Установка оборудована электромеханическими манипуляторами, позволяющими извлекать обрабатываемые образцы из кассеты, изменять их положение или ориентацию

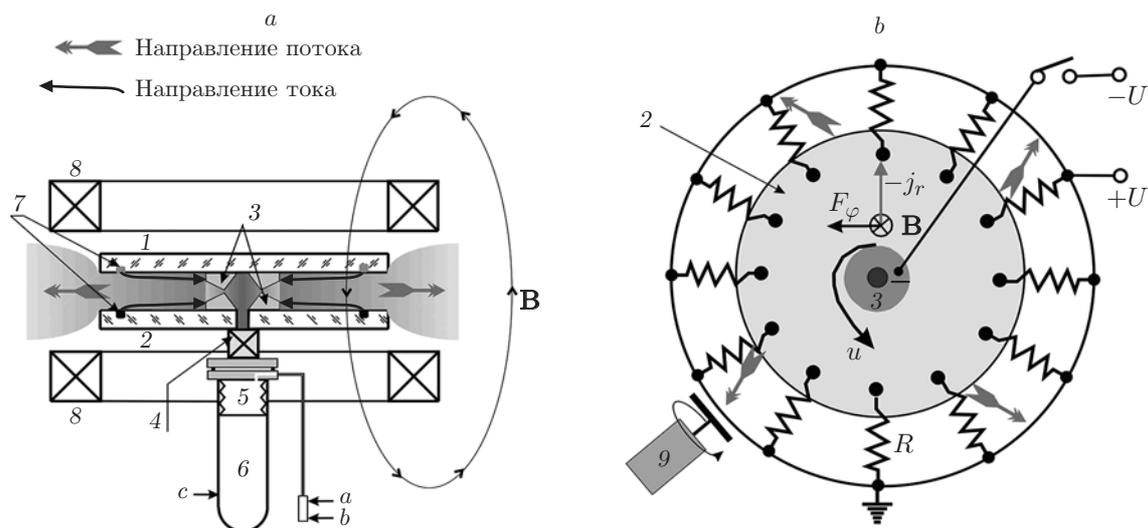


Рис. 1. Схема установки: *a* — осевой разрез (1, 2 — диэлектрические диски, 3 — сопловые вставки, 4 — клапан, 5 — эластичная ёмкость для плазмообразующего газа, 6 — ёмкость для воздуха, задающего давление торможения, 7 — 12 пар анодов, 8 — катушки электромагнита постоянного тока); *b* — вид сверху при снятом диске 1 (2 — нижний диск, 3 — нижняя сопловая вставка, 9 — система крепления и вращения образца)

относительно направления потока. Вращая подложку, можно улучшать однородность получаемой плёнки. Имеется также возможность контролируемого нагрева неподвижного образца вплоть до температуры 1000 К.

Предлагаемый в данной работе метод нанесения DLC-плёнки и конструкция установки для его реализации позволяют изменять условия роста плёнки. Перечислим некоторые из параметров управления. Изменяя состав плазмообразующего газа (добавляя инертные газы), можно не только менять химический состав плёнки, но и скорость её роста. Контролируя расстояние между подложкой и ускорителем, управляем плотностью, температурой и скоростью потока, натекающего на подложку. Поскольку плазма свободно истекает в вакуумный объём, то первые две величины уменьшаются, последняя растёт. Варьируя угол между плоскостью подложки и направлением потока, меняем одновременно температуру газа у поверхности подложки, плотность потоков плазмы и энергии на подложку. Максимальное значение этих величин достигается при нормальном натекании потока на поверхность. Возможно, наклон подложки позволит задавать анизотропию свойств плёнки. Существуют и другие параметры управления. Предполагается в дальнейшем исследовать влияние всех параметров на свойства получаемой плёнки.

Исследования морфологии поверхности DLC-плёнок на кремнии выполнялись методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью зондового микроскопа «СОЛВЕР Р47-Н» (НТ-МДТ, г. Зеленоград).

Для оптической характеристики полученных плёнок был использован спектральный эллипсометр UVISEL фирмы "Jobin Yvon" (Франция) с фазовой модуляцией в области 1,50–4,75 эВ.

2. Зависимость морфологии поверхности DLC-плёнок от режима нанесения. Установка позволяет наносить покрытия в различных режимах, при этом изменяется морфология получаемой плёнки. Предлагаемые примеры (рис. 2–4) демонстрируют возможности управления процессом нанесения плёнок. Во всех случаях остаются постоянными следующие параметры: ёмкость батареи 150 кДж, величина магнитной индукции

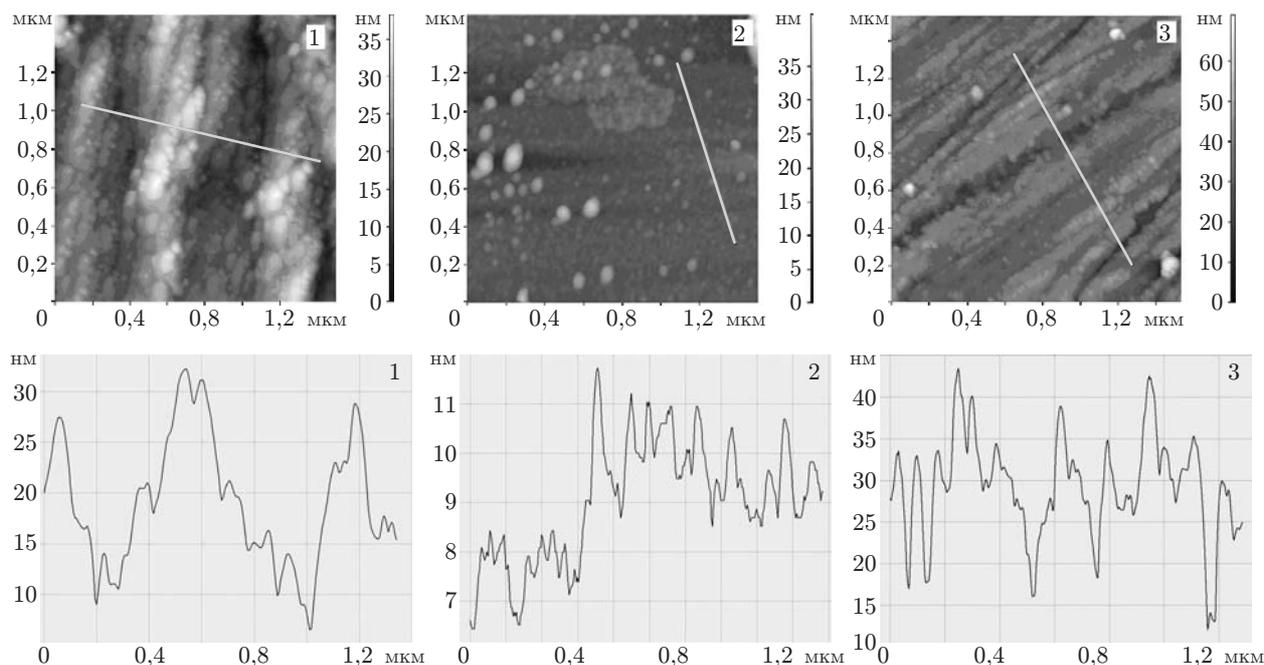


Рис. 2. АСМ-изображения рельефа и профиля рельефа вдоль выделенной линии поверхности DLC-плёнок образцов 1–3

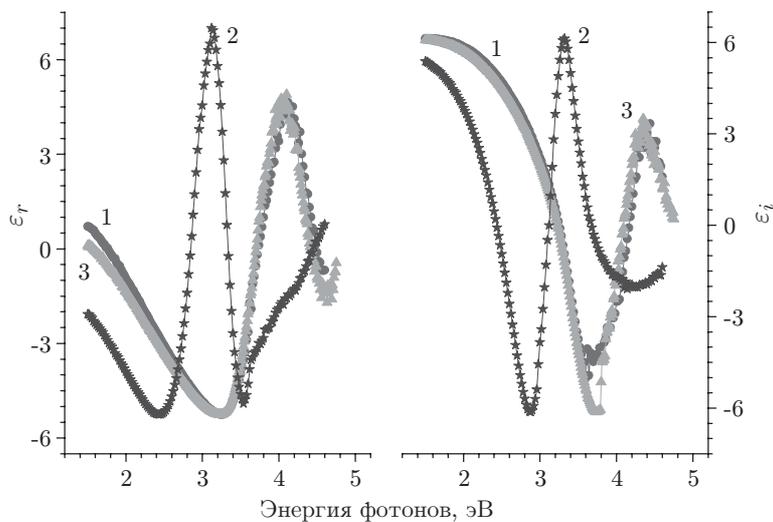


Рис. 3. Оптические свойства плёнок образцов 1–3, полученных двумя импульсами в установке с МГД-ускорителем и последующим отжигом в различных газовых смесях (см. разд. 2)

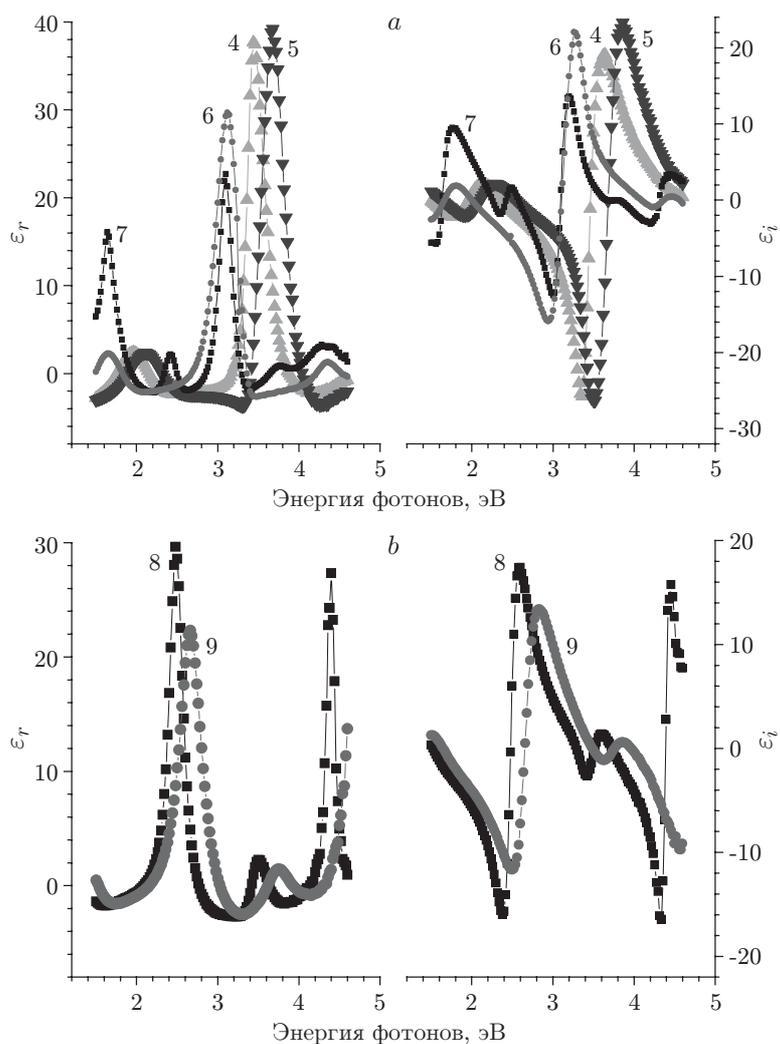


Рис. 4. Спектральная дисперсия действительной и мнимой частей псевдодieleктрической функции плёнок, осаждённых: тремя (а) и шестью (б) импульсами в различных газовых смесях в установке плазменного осаждения

0,32 Тл, начальное давление в ёмкости 5 (см. рис. 1) 0,5 МПа и время работы ускорителя 49 мс. Толщина осаждённой плёнки определяется скоростью и плотностью потока газа и временем разряда. Образцы устанавливались нормально к потоку плазмы на расстоянии 100 мм от ускорителя. Перед каждым пуском ускорителя рабочий объём установки откачивался до 0,1 Торр.

Образец 1 получен путём двукратной обработки кремниевой подложки, нагретой до температуры 573 К, потоком метановой плазмы. Нагрев образца перед нанесением покрытия должен изменять его состав, например уменьшать содержание водорода.

Образец 2 получен двукратным воздействием потока метановой плазмы с последующим однократным воздействием азотной плазмой. Последовательная обработка плазмой разного состава даёт возможность синтеза плёнки CN_x с изменяющимся по глубине составом. Образец имел комнатную температуру.

Образец 3 получен в результате двукратной обработки кремниевой подложки, имевшей комнатную температуру, потоком метановой плазмы. После нанесения плёнки образец отжигался в инертной атмосфере (смесь аргона и гелия 1 : 1) при низком давлении (100 Па): нагревался до температуры 773 К в течение 0,5 ч и затем медленно охлаждался в вакууме. Отжиг образца применяется, например, для уменьшения плотности дефектов структуры. Образцы 1–3 крепились на неподвижных суппортах.

На рис. 2 показаны АСМ-изображения поверхности DLC-плёнок на кремнии в полутонном варианте и графики рельефа вдоль выделенной линии на поверхности. Морфология поверхностей трёх плёнок отличается одна от другой: поверхность образца 1 имеет волнистый характер с определённым периодом волн, поверхность образца 2 более плоская, чем образцов 1 и 3. Поверхность образца 3 напоминает волокнистую структуру из линейных нановолокон.

В табл. 1 приведены численные характеристики шероховатости среднеквадратичного отклонения (СКО) поверхности, размеров наночастиц и главных пространственных частот в порядке убывания их амплитуды для волнистых и волокнистых линейчатых структур. Пространственные частоты получены с помощью фурье-анализа графиков профилей, изображённых на рис. 2.

Исследования элементного состава плёнки образца 2 с использованием рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии на рентгеновском анализаторе MAC 2 фирмы "Riber" (Франция) с источником немонахроматического излучения $Al K\alpha$ (1486,6 эВ) мощностью 300 Вт показали, что после очистки поверхности плёнки образца 2 в потоке аргона относительное содержание азота в плёнке сильно уменьшилось, а углерода увеличилось. Это может соответствовать неоднородному распределению азота по толщине плёнки с уменьшением вглубь. Обнаружено заметное содержание меди на поверхности образца 2 (0,15–0,30 %), появляющейся из-за распыления медных электродов при нанесении плёнки, которое значительно уменьшается после травления поверхности плёнки в потоке Ag.

Таблица 1

Параметры, характеризующие морфологию плёнок, осаждённых в установке с дисковым МГД-ускорителем

№ образца	СКО шероховатости, нм	Пространственная частота линий рельефа, мкм^{-1}	Размер наночастиц, нм
1	6,5	1,1; 1,85; 3,7	5–30
2	3,1	1,5; 5,6; 7,5; 10,0	9–11
3	5,9	3,1; 4,7;	20–40

3. Оптические свойства алмазоподобных углеродных плёнок исследовались методом спектральной эллипсометрии, который является неразрушающим, невозмущающим и бесконтактным методом анализа. В качестве начальных значений во всех расчётах брались значения диэлектрической функции в видимом диапазоне длин волн из [17], где авторы изучали методом спектральной эллипсометрии свойства аморфных (а-С) и гидрогенизированных (а-С:Н) углеродных плёнок в диапазоне энергий 0,7–6,5 эВ. Для определения толщины и комплексного показателя преломления исследованных плёнок использовались однослойная отражающая система и модель Таука — Лорентца [17], описывающая диэлектрическую функцию алмазоподобной углеродной плёнки.

Из эллипсометрических спектров псевдодиэлектрической функции образцов 1–3 (рис. 3) при различных температурных режимах осаждения определены толщины плёнок: $d_1 = 630 \text{ \AA}$ (получена из чистого метана), $d_2 = 740 \text{ \AA}$ (из метана с последующей обработкой азотом), $d_3 = 587 \text{ \AA}$ (из метана с последующим отжигом в смеси аргона и гелия).

Эллипсометрические спектры псевдодиэлектрической функции образцов 4–9 представлены на рис. 4, *a, b*. Серия этих образцов была осаждена на подложки, вращавшиеся во время нанесения плёнок со скоростью около 4000 оборот./мин при комнатной температуре, режим работы ускорителя аналогичен режиму, при котором получены образцы 1–3. Целью второй серии экспериментов было выявление влияния на оптические свойства получаемой плёнки концентрации метана в потоке и добавки азота в метан.

Разбавление метана смесью инертных газов ($2\text{He} + \text{Ar}$) почти не меняет начальной плотности плазмообразующего газа, что сохраняет режим работы ускорителя и, по нашему мнению, должно уменьшить содержание водорода в получаемой плёнке. Добавление азота в плазмообразующий газ должно приводить к образованию соединений CN_x , распределённых однородно по толщине плёнки, в отличие от последовательных обработок поверхности метаном и азотом.

Из оптических измерений следует, что добавление к метану смеси инертных газов изменяет только плотность и толщину синтезированной плёнки алмазоподобного углерода. Добавление азота в газовую смесь вызывает изменение не только толщин плёнок (образец 2 на рис. 3), но и оптических свойств, причём добавка 20 % азота сильно влияет на коэффициент поглощения в коротковолновой части спектра (образец 7 на рис. 4, *a*).

Сравнение эллипсометрических спектров псевдодиэлектрической функции образцов 5–9, представленных на рис. 4, *a, b*, результатов моделирования и расчёта из табл. 2 по-

Таблица 2

**Режимы обработки образцов
и толщины осаждённых плёнок алмазоподобного углерода**

№ образца	Режимы обработки образцов		Толщина плёнки, нм	Примечание
	число импульсов	смесь газов		
4	3	CH_4	122,8	—
5		$\text{CH}_4 : \Gamma = 50 : 50 \%$	113,6	$\Gamma = 2\text{He} + \text{Ar}$
6		$\text{CH}_4 : \text{N}_2 (95 : 5 \%)$	—	$\Gamma = \text{N}_2$
7		$\text{CH}_4 : \text{N}_2 (80 : 20 \%)$	—	$\Gamma = \text{N}_2$
8	6	CH_4	187,7	—
9		$\text{CH}_4 : \Gamma = 50 : 50 \%$	172,9	$\Gamma = 2\text{He} + \text{Ar}$

казывает, что толщина нанесённой плёнки не строго пропорциональна числу импульсов разряда в плазмообразующей смеси газов.

Заключение. В данной работе продемонстрировано влияние температурного режима подложки и состава газовой смеси в реакционной камере на морфологию и оптические свойства алмазоподобных углеродных плёнок, осаждённых на кремниевые подложки на установке со сверхзвуковым потоком плазмы углеводородов, генерируемой дисковым МГД-ускорителем. Определены параметры, характеризующие шероховатость поверхности плёнок и степень прозрачности (поглощения света) в видимом диапазоне спектра, а также толщины полученных плёнок. Максимальная скорость роста плёнки для образца 4 составила величину около 0,8 мкм/с, что значительно превышает скорость роста плёнок при использовании других известных методов осаждения DLC.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Ding X.-L., Li Q.-S., Kong X.-H.** Optical and electrical properties evolution of diamond-like carbon thin films with deposition temperature // *Chin. Phys. Lett.* 2009. **26**, N 2. 027802.
2. **Kim Y. T., Yoon S. G., Suh S. J. et al.** The effect of H₂, N₂ and N₂O doping on DLC thin films deposited by a PECVD method // *Journ. Ceramic Proces. Res.* 2005. **6**, N 3. P. 205–208.
3. **Wort C. J. H., Balmer R. S.** Diamond as an electronic material // *Mater. Today.* 2008. **11**, N 1–2. P. 22–28.
4. **Tinchev S. S., Dyulgerska Y., Nikolova P. et al.** Optical properties of PECVD deposited DLC films prepared with air addition // *Journ. Optoelectron. and Adv. Mater.* 2006. **8**, N 1. P. 308–311.
5. **Mednikarov B., Spasov G., Babeva Tz. et al.** Optical properties of diamond-like carbon and nanocrystalline diamond films // *Journ. Optoelectron. and Adv. Mater.* 2005. **7**, N 3. P. 1407–1413.
6. **Klyui N., Litovchenko V., Neselevska L. et al.** Solar cells based upon multicrystalline Si with DLC antireflection and passivating coatings // *Ukr. Journ. Phys.* 2006. **51**, N 1. P. 61–65.
7. **Manhabosco T. M., Muller I. L.** Electrodeposition of diamond-like carbon (DLC) films on Ti // *Appl. Surface Sci.* 2009. **255**, N 7. P. 4082–4086.
8. **Fang T.-H., Chang W.-J.** Nanomechanical characterization of amorphous hydrogenated carbon thin films // *Appl. Surface Sci.* 2006. **252**, N 18. P. 6243–6248.
9. **Papakonstantinou P., Zhao J. F., Lemoine P. et al.** The effects of Si incorporation on the electrochemical and nanomechanical properties of DLC thin films // *Diamond Related Mater.* 2002. **11**, N 3–6. P. 1074–1080.
10. **Fu Y. Q., Luo J. K., Flewitt A. J. et al.** Laser micromachining of sputtered DLC films // *Appl. Surface Sci.* 2006. **252**, N 13. P. 4914–4918.
11. **Ahmed Sk. F., Mitra M. K., Chattopadhyay K. K.** The effect of fluorine doping and temperature on the field emission from diamond-like carbon films // *Journ. Phys.: Condens. Matter.* 2007. **19**, N 34. 346233.
12. **Jarzynska D., Znamirovski Z., Clapa M., Staryga E.** Investigations of electron emission from DLC thin films deposited by means of RF PCVD at various self-bias voltages // *Journ. Telecommun. and Inform. Technol.* 2007. **3**, N 34. P. 39–43.
13. **Wu Y., Lin Y.-M., Bol A. A. et al.** High-frequency, scaled graphene transistors on diamond-like carbon // *Nature.* 2011. **472**. P. 74–78.

14. **Moolsradoo M., Watanabe S.** Deposition and tribological properties of sulfur-doped DLC films deposited by PVI method // Adv. in Mater. Sci. Eng. 2010. **2010**. 958581.
15. **Поздняков Г. А.** Дисковый газофазный магнитогидродинамический ускоритель // Письма в ЖТФ. 2007. **33**, вып. 11. С. 52–56.
16. **Makrinich G., Fruchtman A.** Experimental study of a radial plasma source // Phys. Plasmas. 2009. **16**, N 4. 043507.
17. **Kassavetis S., Laskarakis A., Logothetidis S.** Effect of ion bombardment and hydrogen pressure during deposition on the optical properties of hydrogenated amorphous carbon thin films // Diamond Related Mater. 2011. **20**, N 2. P. 109–114.

Поступила в редакцию 15 июля 2011 г.
