

## УСТАНОВКА ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ПЛЕНОК УГЛЕРОДА ПРИ МАГНЕТРОННОМ РАСПЫЛЕНИИ В УСЛОВИЯХ ФОТОАКТИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНКИ

© 2019 г. А. В. Костановский<sup>а</sup>, А. А. Пронкин<sup>а,\*</sup>,  
М. Г. Зеодинов<sup>а</sup>, М. Е. Костановская<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Объединенный институт высоких температур РАН  
Россия, 125412, Москва, ул. Ижорская, 13, стр. 2

\*e-mail: pronkin.a.a@gmail.com

Поступила в редакцию 04.11.2018 г.

После доработки 04.11.2018 г.

Принята к публикации 10.12.2018 г.

Представлена установка для нанесения тонких пленок углерода при магнетронном распылении в условиях фотоактивации поверхности пленки. Исследование фазового состава пленок, полученных при разных режимах работы установки, выявило наличие атомов углерода в  $sp^1$ - и  $sp^3$ -гибридизированном состоянии. На данной установке получены алмазоподобная пленка, пленка, содержащая карбин, и пленка графита.

DOI: 10.1134/S0032816219030224

### ВВЕДЕНИЕ

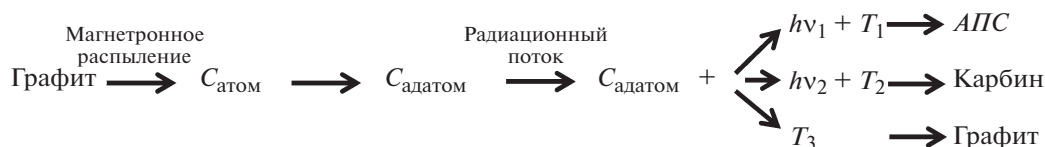
В настоящее время ведется интенсивное совершенствование и развитие новых методов получения углеродных покрытий с минимальными дефектами структуры и отсутствием примесей. К основным методам получения алмазоподобных пленок (а.п.п.) можно отнести химическое осаждение из газовой фазы, например плазменное осаждение [1], ионное осаждение [2], лазерную абляцию [3], осаждение ионно-лучевым и магнетронным распылением [4]. Метод магнетронного распыления характеризуется высокой управляемостью процесса распыления по сравнению с методами термического испарения и химического газофазного осаждения, хорошей адгезией получаемых пленок к поверхности подложки, однородностью структуры по толщине пленки. Метод магнетронного распыления графитовой мишени в атмосфере аргона обеспечивает высокую чистоту, стехиометричность фазового состава и воспроизводимость свойств углеродных пленок.

Одним из способов осаждения углеродных пленок методом магнетронного распыления является использование нагретой нити из тугоплавкого металла (молибдена [5, 6], вольфрама [7]). Например, в работе [7] при магнетронном распылении графитовой мишени и использовании нити из вольфрама, нагретой до температуры  $T = 2100\text{--}2300$  К, были получены углеродные пленки, в которых присутствовала  $sp^1$ -фаза (карбин).

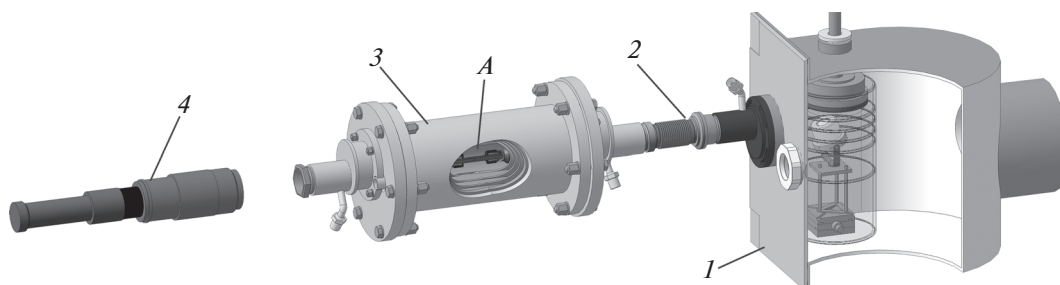
По нашему мнению, образование  $sp^1$ -фазы при использовании нагретой нити может быть связано с влиянием радиационного потока на поверхность роста пленки (в дальнейшем фотоактивации).

Не вдаваясь в физические основы процесса, кратко рассмотрим механизм образования аллотропных фаз углерода в условиях фотоактивации. Предположим, что образование определенной аллотропной фазы под воздействием излучения обусловлено поглощением адатомами углерода фотонов определенной длины волны, энергия которых в итоге расходуется на образование определенной аллотропной фазы углерода. Например, можно представить, что процесс образования аллотропных фаз углерода под воздействием фотонов происходит по схеме, представленной на рис. 1.

На схеме приведен процесс образования различных аллотропных форм углерода в процессе магнетронного распыления. На первом этапе графитовая мишень распыляется на атомарный углерод. Атомы углерода, попадая на подложку, некоторое время находятся в свободном стоянии (адатомы). Адатом может поглотить энергию фотона  $h\nu$  и в данном возбужденном состоянии образовать связь со свободным радикалом углерода на поверхности пленки. Для устойчивого роста конкретной фазы вторым необходимым условием является температура подложки. Таким образом, из схемы следует, что для образования тон-



**Рис. 1.** Схема образования различных аллотропных форм углерода.  $C_{\text{атом}}$  – атомарный углерод,  $C_{\text{адатом}}$  – адатом углерода,  $\nu$  – частота падающего света,  $T$  – температура на поверхности пленки (подложки),  $h$  – постоянная Планка, АПС – алмазоподобная структура.



**Рис. 2.** Общая схема установки. А – излучатель модели а.ч.т. в разрезе. 1 – вакуумная камера с рабочим участком; 2 – быстроразъемный гибкий фланец с «плавающей» посадкой на дверце камеры; 3 – камера модели а.ч.т.; 4 – автоматический микропиrometer.

ких пленок аллотропных форм углерода (карбин, а.п.п., графит) необходимыми условиями являются температура поверхности пленки  $T_1$ ,  $T_2$  и определенная энергия фотонов  $h\nu_1$ ,  $h\nu_2$ , воздействующих на растущий слой пленки.

Тот факт, что в указанных выше экспериментальных работах нить была расположена в зоне магнетронного распыления, не позволяет полностью исключить химическое воздействие материала нити в процессе формирования пленки. Поэтому для изучения процесса формирования углеродных пленок под воздействием фотоактивации необходимо исключить химические влияния материала нити. Было принято решение вынести источник активирующего излучения из рабочей зоны магнетрона. В качестве источника излучения была использована высокотемпературная модель абсолютно черного тела (а.ч.т.).

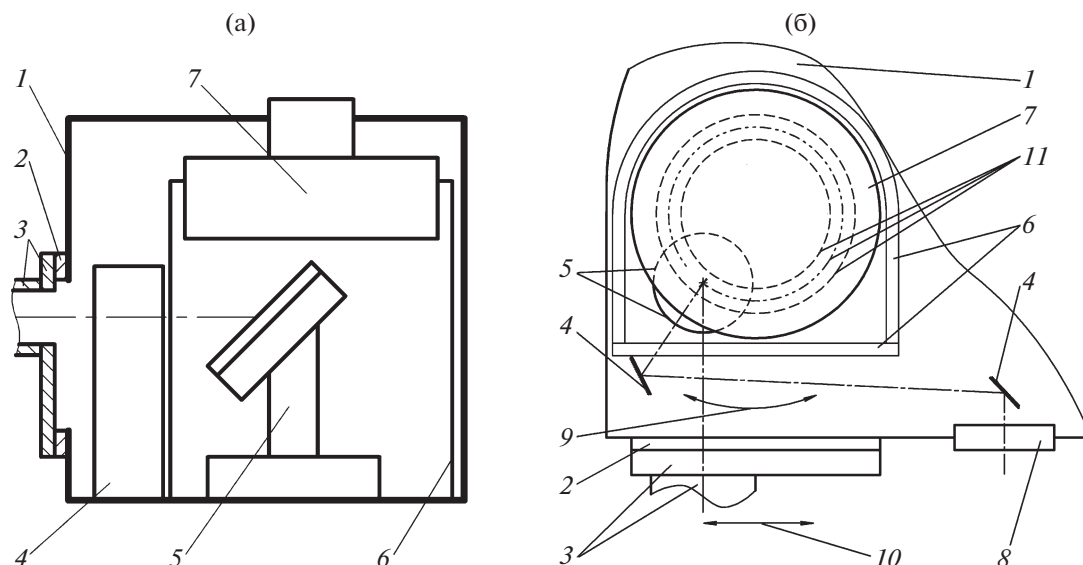
В данной работе описана установка для нанесения покрытий при магнетронном распылении в условиях фотоактивации поверхности пленки от внешнего источника излучения, выполненного в виде модели а.ч.т.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Основные элементы установки представлены на рис. 2. Экспериментальная установка состоит из газовакуумной камеры 1, конструкции модели а.ч.т. 3, соединяющего их сильфонного фланцевого соединения 2 и пирометра 4.

Рабочий участок, расположенный в газовакуумной камере, представлен на рис. 3. Он состоит из подогреваемого держателя образца 5 с пятью степенями свободы, на который устанавливается подложка, и магнетрона 7. Наблюдение за подложкой и юстировка пятна излучения от модели а.ч.т. осуществляется с использованием системы зеркал 4 через смотровое окно 8. Подобрать оптимальное положение и угол поворота каждого зеркала, можно отчетливо наблюдать поверхность подложки и положение центра пятна излучения модели а.ч.т. Диэлектрический экран 6 из кварцевого стекла защищает область осаждения углеродной пленки, чем обеспечивается ее химическая чистота [8]. Посадочный фланец 2 и фланец с «плавающей посадкой» 3 позволяют подстраивать положение пятна излучения от модели а.ч.т. на образце при изменении положения последнего. Такая конструкция рабочего участка позволяет установить подложку в области оптимальной скорости осаждения материала 11, настраивать расстояние между подложкой и магнетроном, изменять угол наклона подложки для выбора оптимального соотношения освещенности, создаваемого моделью а.ч.т., и угла падения осаждаемых атомов на подложку. Держатель образца позволяет осуществлять контролируемый нагрев подложки до максимальной температуры  $\sim 1100$  К. На планарном магнетроне постоянного тока 7 закрепляется мишень в форме диска  $\varnothing 100$  мм из графита DE-24.

Отличительной особенностью конструкции модели а.ч.т. является излучатель А (рис. 2), который представляет собой полый цилиндр с тонкой



**Рис. 3.** Газовакуумная камера с рабочим участком: **а** – общая схема расположения основных элементов рабочего участка, **б** – вид на рабочий участок сверху с обозначениями компенсации горизонтального перемещения оси выходного патрубка модели а.ч.т. 1 – газовакуумная камера; 2 – посадочный фланец, приваренный к двери газовакуумной камеры; 3 – фланец с “плавающей посадкой”; 4 – система поворотных зеркал; 5 – терморегулируемый, подогреваемый держатель образца с пятью степенями свободы ( $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ , поворот, наклон); 6 – диэлектрический экран; 7 – планарный магнетрон постоянного тока с мишенью из графита DE-24; 8 – смотровое окно; 9 – траектория оптимального движения центра основания держателя образца (параллельно перенесена из линии центра распыления); 10 – горизонтальное движение патрубка фланца при его вращении; 11 – зона распыления (штриховые линии) и линия максимума распыления (штрихпунктирная линия) материала мишени.

перегородкой в центре. Данная конструкция излучателя [9] позволяет, используя одну плоскость перегородки, измерять ее действительную температуру, а другая ее плоскость с известной температурой вместе с цилиндрической частью излучателя – формировать радиационный поток, которым осуществляется фотоактивация поверхности пленки. Температура излучателя измеряется автоматическим спектральным микропиометром 4 (рис. 2), который был разработан и создан в ОИВТ РАН [10]. Выходные окна конструкции модели а.ч.т. выполнены из стекла КУ-1, которое характеризуется широкой спектральной областью пропускания света ( $190\text{--}1200\text{ нм} > 90\%$ ,  $170\text{--}2500\text{ нм} > 50\%$ ).

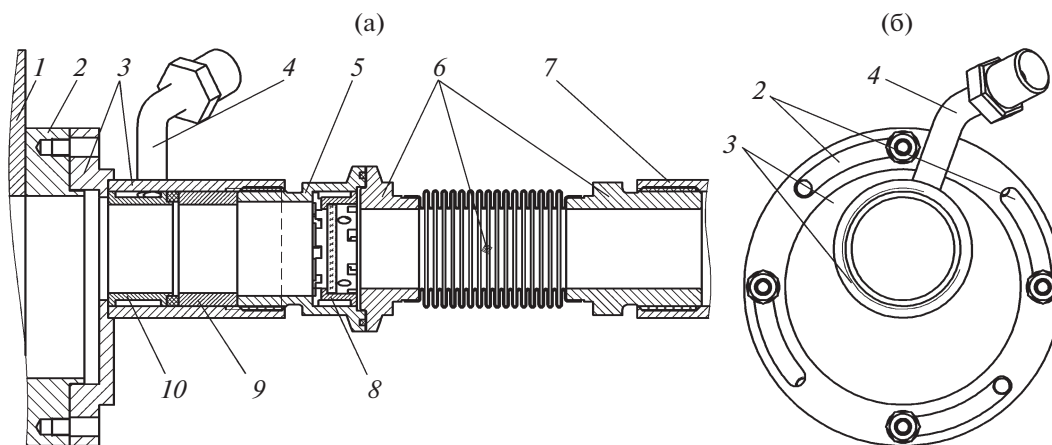
Рабочее давление в газовакуумной камере составляет  $1\text{--}10\text{ Па}$ , в камере модели а.ч.т. –  $2 \cdot 10^5\text{ Па}$ . Для возможности регулировки положения пятна излучения модели а.ч.т. при перемещении подложки было разработано разъемное фланцевое соединение, которое состоит из 4 основных частей (рис. 4). Первая часть представляет собой посадочный фланец 2, который приварен к двери газовакуумной камеры 1 и имеет 8 отверстий под шпильки. К этому фланцу крепится второй фланец 3 с “плавающей посадкой”. Фланец представляет собой диск  $\varnothing 110\text{ мм}$ , в котором имеется смещенное от центра на 20 мм отверстие  $\varnothing 30\text{ мм}$ . С внешней стороны от этого отверстия приварен

патрубок с внутренней резьбой. В патрубок второго фланца вворачивается втулка 5, к которой крепится фланец сильфона 6. Второй фланец сильфона при помощи резьбы сопрягается с выходным патрубком фланца конструкции модели а.ч.т. 7.

Во фланце 3 имеются четыре крепежных отверстия – дугообразные прорезы под углом  $50^\circ$ . Конструкция посадочного фланца 2 и фланца с “плавающей посадкой” 3 позволяет перемещать центр светового пятна модели а.ч.т. по вертикальной оси на максимальную величину 40 мм, благодаря чему можно наводить радиационный поток на подложку при изменении расстояния между мишенью и подложкой.

При необходимости проведения эксперимента без модели а.ч.т. вместо удлиняющей втулки 9 устанавливается кварцевое стекло КУ-1. Через трубку 4 осуществляется подача рабочего газа в газовакуумную камеру. Внутри патрубка находится рассекатель газа 10, который направляет его поток на стекло, что позволяет исключить осаждение распыляемого материала на окно газовакуумной камеры. Внутри втулки 5 имеется паз, в который устанавливается держатель 8 для оптических фильтров.

Сильфонное соединение 6 состоит из трех частей: гофры и двух фланцев, приваренных с каж-



**Рис. 4.** Быстроразъемный гибкий фланец с “плавающей” посадкой на дверце камеры: **а** – схема соединения входного отверстия газовакуумной камеры и выходного патрубка модели а.ч.т. и основные элементы; **б** – фронтальный вид на фланец с “плавающей посадкой”, закрепленный на посадочном фланце. 1 – газовакуумная камера; 2 – посадочный фланец, приваренный к двери газовакуумной камеры; 3 – фланец с “плавающей” посадкой; 4 – трубка подачи рабочего газа; 5 – резьбовой фланец с посадочным местом для фильтра; 6 – сильфонное соединение; 7 – выходной патрубок камеры модели а.ч.т.; 8 – держатель фильтра; 9 – удлинительное кольцо (может заменяться на стекло окна); 10 – рассекатель газа (для очистки окна).

дой стороны. Левым плоским прижимным фланцем через уплотнительную резинку, осуществляется вакуумное соединение с втулкой 5. Правый фланец резьбовым соединением сопрягается с выходным патрубком 7 конструкции модели а.ч.т. Использование сильфона минимизирует механические напряжения в месте соединения газовакуумной камеры и конструкции модели а.ч.т., которые обусловлены нарушением параллельности между плоскостью дверцы камеры и выходным окном модели а.ч.т. Дополнительно гофра позволяет перемещать центр светового пятна модели а.ч.т. по подложке в радиусе 7 мм и юстировать его в выбранную область подложки.

Во время наведения излучения модели а.ч.т. в выбранную область подложки наблюдение за ней осуществляется с помощью системы зеркал, как было описано выше.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На данной установке был выполнен ряд экспериментов по получению пленок различных аллотропных форм углерода. Во всех экспериментах осаждение осуществлялось на пластину размерами  $6 \times 12$  мм и толщиной 0.125 мм, изготовленную из кремния *p*-типа с ориентацией (100). Подложка предварительно очищалась в спиртовом растворе борной кислоты при температуре  $50^\circ\text{C}$  в течение 20 мин, затем промывалась в спирте и в ультразвуковой ванне с дистиллированной водой в течение 20 мин при температуре  $70^\circ\text{C}$ . Очищенная и промытая подложка помещалась на нагреваемый держатель образца и отжигалась 10 мин при температуре  $120^\circ\text{C}$  на воздухе. Держатель об-

разца устанавливался на расстояние  $\sim 50$  мм от мишени магнетрона. Камера модели а.ч.т. предварительно откачивалась до давления  $P = 10^{-1}$  Па и затем заполнялась Ag высокой чистоты (объемная доля Ag  $\geq 99.993\%$ ,  $\text{O}_2 \leq 0.0007\%$ ) до давления  $P = 2 \cdot 10^5$  Па. Центр пятна излучения диаметром  $\sim 3$  мм наводился в центральную часть подложки перемещением входного патрубка газовакуумной камеры (вращением фланца с “плавающей посадкой”) и незначительным изменением угла выходного фланца конструкции модели а.ч.т. с использованием сильфонного соединения. Затем проводилась откачка объема газовакуумной камеры до  $P = 10^{-3}$  Па и заполнение ее аргоном высокой чистоты до рабочего давления  $P = 1$  Па. Подложка и излучатель модели а.ч.т. нагревались до заданных значений температуры. Температура черного тела измерялась пирометром. Для измерения толщины полученных пленок использовался микроинтерферометр МИИ-4.

### *Пленки, содержащие карбин*

Основные параметры эксперимента: мощность магнетрона 70 Вт, рабочее давление аргона в камере  $\sim 4 \cdot 10^{-1}$  Па, температура подложки 660 К, действительная температура излучателя модели а.ч.т. 3000 К. Продолжительность напыления составляла 60 мин и позволяла сформировать тонкую пленку толщиной 200 нм, что соответствует скорости осаждения  $\sim 30 \text{ \AA}/\text{мин}$ .

Фазовый состав осажденной тонкой пленки определяли по спектру комбинационного рассеяния света (к.р.с.). Для этой цели использовалась установка с микроскопической приставкой на ба-

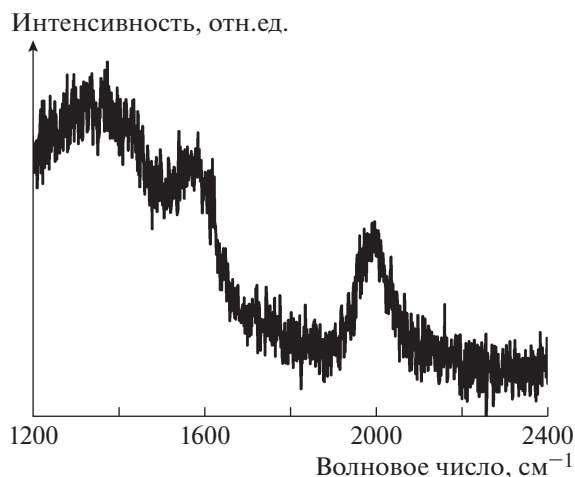


Рис. 5. Спектр комбинационного рассеяния света тонкой углеродной пленки.

зе спектрометра TRIAX 552 (Jobin Yvon) и детектора CCD Spec-10, 2KBUV (2048x512) (Princeton Instruments) с системой отрезающих фильтров для подавления возбуждающих лазерных линий. Источником света являлся лазер BeamLok® 2065-7S, работающий на длине волны  $\lambda = 514.5$  нм. Мощность лазера составляла 1.0 мВт. На рис. 5 приведен один из спектров к.р.с. (анализировались различные участки поверхности пленки). Наличие на всех спектрах пика на длине волны  $2000 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует о присутствии  $sp^1$ -гибридизированных ацетиленовых  $C\equiv C$ -связей углерода [11], и, следовательно, получена тонкая пленка, в которой присутствует  $\alpha$ -карбин.

#### Алмазоподобные пленки и пленки графита

Исследование пленки (рис. 6), полученной при других параметрах: мощность магнетрона 70 Вт, рабочее давление аргона в камере  $\sim 4 \cdot 10^{-1}$  Па, температура подложки 787 К, действительная температура излучателя модели а.ч.т. 2950 К, установило присутствие в пленке атомов углерода в  $sp^3$ -гибридизированном состоянии с концентрацией около 30% [12], что характеризует ее как алмазоподобную пленку [13]. Толщина осажденных пленок была около 140 нм.

Для анализа пленок использовался метод спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (с.х.п.э.э.). При исследовании данных пленок методом к.р.с. он оказался малоинформативным из-за интенсивного D-пика на спектре. В структуре мелкокристаллического графита возможно образование отдельных включений (кластеров) с атомами углерода в  $sp^3$ -гибридизированном состоянии, но в случае их малого количества они могут проявляться только лишь как уширение линии D на спектре к.р.с. Как из-

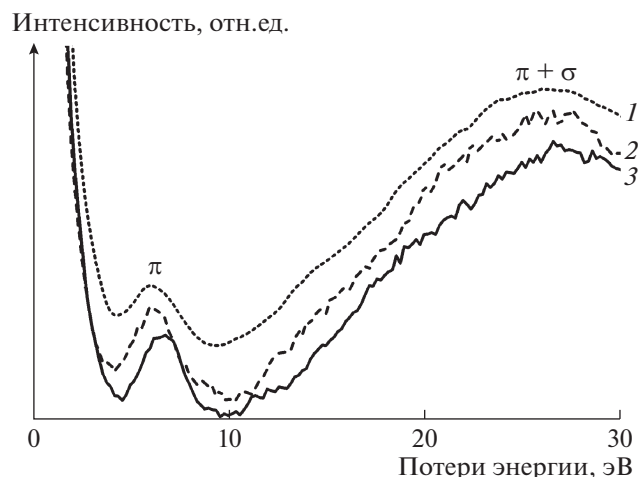


Рис. 6. Часть спектра характеристических потерь энергии электронами в области  $\pi$ - и  $\pi + \sigma$ -плазмонов. 1 – а.п.п.; 2 – пленка графита; 3 – графит DE-24 (материал мишени).

вестно, атомы графита и алмаза имеют соответственно  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизации электронов валентных уровней и только алмаз образует  $\sigma$ -связь между атомами. Вследствие этого в спектрах с.х.п.э.э. алмаза отсутствует пик  $\pi$ -плазмона. Изменение интенсивности пика  $\pi$ -плазмона (площади под пиком) свидетельствует об изменении концентрации атомов в  $sp^3$ -гибридном состоянии [12]. Именно поэтому данный метод был выбран как основной при исследовании изменений концентрации атомов в  $sp^3$ -гибридном состоянии в пленке углерода.

Также были исследованы пленки, полученные при аналогичных параметрах осаждения: мощность магнетрона 70 Вт, рабочее давление аргона в камере  $\sim 4 \cdot 10^{-1}$  Па, температура подложки 787 К, но без использования излучения от модели а.ч.т. Спектр с.х.п.э.э. данных пленок представлен на рис. 8. Площади под пиками  $\pi$ -плазмона пленки, полученной без излучения от модели а.ч.т., и исходного графита практически совпадают. Из этого можно заключить, что без воздействия на растущий слой излучения от модели а.ч.т. осаждается пленка графита.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе приведено описание созданной установки для получения тонких пленок аллотропных фаз углерода методом магнетронного распыления при фотоактивации радиационным тепловым потоком. Впервые источник излучения (конструкция модели а.ч.т.) вынесен из области магнетрон-подложка. Приведенный эксперимент подтвердил возможность получения тонких пленок, содержащих карбин, и алмазоподобных

пленок в результате фотоактивации радиационным тепловым потоком. При отсутствии излучения от модели а.ч.т. получались пленки графита.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jacob W.* // *Thin Solid Films*. 1998. V. 326. P. 1. doi 10.1016/S0040-6090(98)00497-0
2. *Rossi F., André B., Van Veen A., Mijnaerends P.E., Schut H., Delplancke M.P., Gissler W., Haupt J., Lucazeau G., Abello L.* // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 75. P. doi 3121. 10.1063/1.356164
3. *Collins C.B., Davanloo F., Jander D.R., Lee T.J., Park H., You J.H.* // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 69. P. 7862. doi 10.1063/1.347519
4. *Polyynes: synthesis, properties, and applications* / Ed. Franco Cataldo. CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC, 2006.
5. *Костановский А.В., Жияяков Л.А., Пронкин А.А., Кириллин А.В.* // *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2008. Т. 6. № 3. С. 911.
6. *Костановский А.В., Жияяков Л.А., Пронкин А.А., Кириллин А.В.* // *ТВТ*. 2009. Т. 47. № 1. С. 141.
7. *Yoshifumi Kawai, Myo Than Oo, Masato Nakao, Kiichi Kamimura, Hisao Matsushima, Yoshiharu Onuma* // *Appl. Surf. Sci.* 1997. V. 121–122. P. 156. doi 10.1016/S0169-4332(97)00277-8
8. *Костановский А.В., Пронкин А.А., Костановский И.А., Батраков А.А.* // *Вестник МЭИ*. 2012. № 4. С. 86.
9. *Костановский А.В., Нефедкина Л.Б., Костановская М.Е.* // *ТВТ*. 1997. Т. 35. № 1. С. 122.
10. *Зеодинов М.Г., Костановский А.В., Лапин В.И., Рогатнев Н.Т.* // *Высокоскоростная фотография и фотоника*. М.: Изд-во ВНИИОФИ, 1997. С. 37.
11. *Костановский А.В., Пронкин А.А., Кириченко А.Н.* // *ТВТ*. 2013. Т. 51. № 5. С. 787. doi 10.7868/S0040364413050128
12. *Костановский А.В., Пронкин А.А., Костановский И.А.* // *Письма в ЖТФ*. 2014. Т. 40. № 7. С. 35.
13. *Casiraghi C., Ferrari A.C., Robertson J.* // *Phys. Rev. B*. 2005. V. 72. P. 085401. doi 10.1103/PhysRevB.72.