

УДК 537.525

## ОСАЖДЕНИЕ ДОПИРОВАННЫХ МЕТАЛЛАМИ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК С ПОМОЩЬЮ РАЗРЯДА С ПОЛЫМ КАТОДОМ

© 2020 г. И. А. Сорокин<sup>a, b, \*</sup>, Д. В. Колодко<sup>a, b</sup>, К. И. Краснобаев<sup>b</sup><sup>a</sup>Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,  
пл. Введенского, 1, Фрязино, Московской обл., 141190 Российская Федерация<sup>b</sup>Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”,  
Каширское ш., 31, Москва, 115409 Российская Федерация

\*E-mail: iasorokin@mail.ru

Поступила в редакцию 11.11.2019 г.

После доработки 11.11.2019 г.

Принята к публикации 15.11.2019 г.

Представлена простая методика получения алмазоподобных пленок с примесью меди путем распыления поверхности медного катода ионами аргона в тлеющем разряде с полым катодом при одновременном химическом осаждении на его поверхность алмазоподобных пленок. Показано, что небольшая (до 1 : 1000) примесь пропана при давлении плазмообразующего газа 40 Па не влияет на параметры плазмы, однако позволяет варьировать относительное содержание меди в алмазоподобной пленке.

DOI: 10.31857/S0033849420030183

### ВВЕДЕНИЕ

Алмазоподобные пленки (АПП) находят широкое применение из-за своих уникальных физических свойств, таких как химическая инертность, износостойкость, теплопроводность, широкая запрещенная зона, низкое пороговое напряжение для полевой электронной эмиссии и др. Получаемые свойства АПП зависят от внутренней кристаллической структуры и наличия примесей в получаемых покрытиях [1–3]. В частности, эффект обратимого резистивного переключения [4] в нанокompозитах (НК) на базе АПП [5] позволяет использовать их при разработке элементарных ячеек энергонезависимой памяти (мемристоров). Переключение в данном случае происходит под действием внешнего электрического поля за счет локального изменения типа гибридизации в пленке, а также электромиграцией анионов (кислорода) и катионов (примеси металлов) [6]. Подобные НК в составе структуры “металл–диэлектрик–металл” элементов имеют ряд преимуществ по сравнению с существующими нанокompозитами на базе оксидов металлов [7, 8], эти преимущества в основном связаны с уникальными свойствами АПП.

В работе представлена методика получения нанокompозитов АПП (Cu) путем распыления поверхности медного катода ионами аргона в тлеющем разряде с полым катодом (РПК) [9–11] при одновременном химическом осаждении на его

поверхность алмазоподобных пленок за счет небольшой примеси в рабочем газе пропана.

### 1. ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ РАЗРЯДА

Эксперименты по получению НК на базе АПП (Cu) проводились на вакуумном стенде объемом 5 л, откачка которого осуществлялась диффузионным насосом с криоловушкой до предельного остаточного давления 0.001 Па. На рис. 1а представлена схема эксперимента. РПК реализуется внутри медного цилиндра, внутренний диаметр которого 18 мм и длина внутренней полости 35 мм. Катод окружен керамической трубкой для предотвращения зажигания паразитных разрядов и установлен на подвижном керамическом вводе, позволяющем изменять расстояние между катодом и поверхностью подложки.

Напуск рабочего и реакционного газов производился с помощью системы газонапуска, основанной на регуляторах расхода газа РРГ-10, предусматривающей одновременный напуск до трех газов. В работе были использованы аргон в качестве плазмообразующего газа (до 40 Па) и пропан в качестве реакционного газа для химического осаждения углеродных пленок на поверхность катода (до 0.06 Па). Давление в вакуумной камере измеряли датчиком абсолютного давления мембранного типа.

Разрядное напряжение подавалось между катодом и анодом (стенкой вакуумной камеры) вы-

соковольтным блоком питания БП (до 1.5 кВ). Горение разряда поддерживалось в режиме стабилизации по напряжению. Наличие гистерезиса на вольт-амперных характеристиках (ВАХ) РПК [10] позволяет после зажигания разряда снижать напряжения горения на ~30%, что дает возможность варьировать условия распыления поверхности катода.

Образцы устанавливали напротив катода на электрическом вводе. В держателе образцов был установлен нагреватель с возможностью нагрева до 900°C. Для определения температуры подложки использовали термопару К-типа. В экспериментах поверхность подложки оставалась под плавающим потенциалом.

Локальные параметры плазмы РПК внутри полого катода были измерены с помощью одиночного цилиндрического зонда Ленгмюра (см. рис. 1б), установленного на подвижном вводе, позволяющем получать пространственные распределения параметров плазмы внутри полого катода и за его пределами. Измерения проводились в центральной части полого катода. Развертка напряжения смещения зонда представляла собой пилообразный сигнал амплитудой 100 В с частотой 50 Гц. Полученные ВАХ одиночного зонда обрабатывали стандартными методами [12, 13]. Были измерены параметры плазмы РПК для нескольких напряжений разряда без примеси пропана и с примесью ( $C_3H_8/Ar = 1 : 1000$ ). В табл. 1 представлены результаты зондовых измерений.

Результаты зондовых измерений плазмы РПК показали, что при увеличении напряжения разряда в пределах 500...750 В значительно увеличивается (в четыре раза) плотность плазмы и, как следствие, скорость распыления поверхности катода. Изменение плотности плазмы при добавлении пропана незначительно.

Эмиссионный спектр излучения плазмы РПК с медным катодом в оптическом диапазоне был измерен с помощью обзорного спектрометра AvaSpec 2048 × 14. На рис. 2 представлен оптический спектр излучения плазмы РПК на аргоне с добавлением пропана.

Как видно из рис. 2, в спектре помимо наиболее интенсивных линий возбужденного и ионизованного аргона также наблюдаются характерные линии меди (материала катода) и водорода. В спектрах практически не видны сильные линии углерода, это указывает на то, что разложение углеводородов преимущественно происходит на стенках катода и камеры. Характерные линии и полосы углеводородов имеют незначительную интенсивность в наблюдаемом диапазоне. Наличие широкой полосы гидроксила на спектре свидетельствует о недостаточной чистоте пропана и остаточного газа в камере.

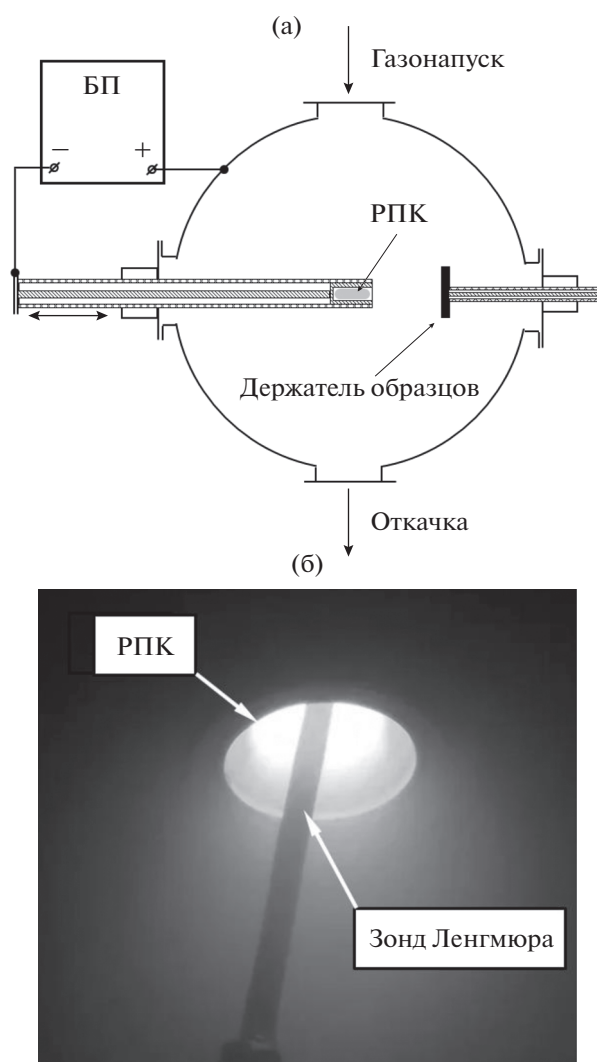


Рис. 1. Схема эксперимента (а) и фотография РПК во время зондовых измерений (б).

Выявлены прямые зависимости интенсивности линий меди от увеличения напряжения разряда, а также от соотношения парциальных давлений плазмообразующего и реакционного газа

Таблица 1. Результаты зондовых измерений при  $P_{Ar} = 40$  Па

$P_{C_3H_8}/P_{Ar}$	РПК		Параметры плазмы	
	$U$ , кВ	$P$ , Вт	$T_e$ , эВ	$n_e$ , $10^{12}$ см $^{-3}$
—	0.50	10	0.7	1.2
	0.75	75	0.8	4.1
	1.00	130	0.9	4.6
1 : 1000	0.50	10	0.8	1.1
	0.75	75	0.7	4.2
	1.00	140	1.3	5.0

Примечание:  $T_e$  — температура электронов,  $n_e$  — концентрация плазмы.

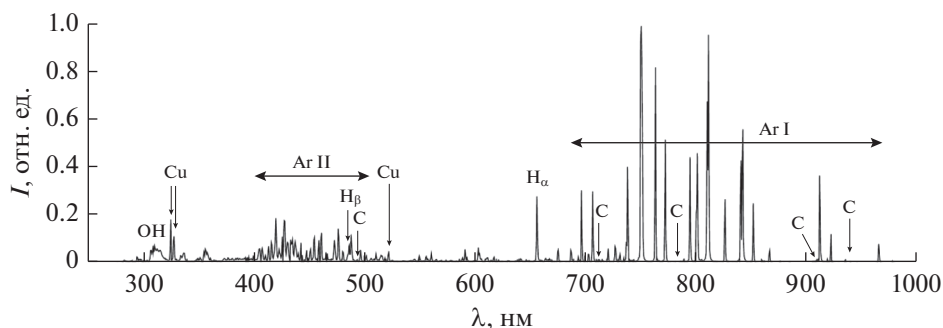


Рис. 2. Эмиссионный спектр РПК (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/Ar = 1 : 1000).

(при увеличении давления пропана уменьшается интенсивность линий меди). Таким образом, требуемое соотношение металлической примеси в алмазоподобной пленке можно контролировать по оптическим спектрам *in-situ* во время нанесения нанокompозитов.

## 2. МЕТОДИКА НАНЕСЕНИЯ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ПОКРЫТИЯ

Для напыления АПП пленок с примесью меди с помощью ионно-плазменного распыления необходимо сформировать комбинированную мишень-катод. Для этого предварительно необходимо в течение длительного времени поддерживать РПК в требуемом соотношении газов, для того чтобы установился баланс между плазмохимическим осаждением графита [14] на поверхности катода и распылением ионами аргона. Установление баланса фиксировалось с помощью энергодисперсионной спектроскопией (ЭДС) поверхности серии образцов по выходу в насыщение относительного сигнала меди и материала подложки (Mo). Экспериментально было выявлено, что

комбинированный катод образовывался через 10–20 мин работы разряда при напряжении до 1 кВ.

После формирования комбинированного катода проводилось осаждение композитов на поверхность образцов. Образцы устанавливали на расстоянии 4...5 см от катода (много больше длины свободного пробега ионов из РПК) под плавающим потенциалом. Проводили откачку камеры до предельного остаточного вакуума. Напускали пропан до давления 0.02...0.05 Па. Затем устанавливали напряжение 1 кВ на катоде, и напускали аргон до момента зажигания РПК. После зажигания разряда проводили контроль и регулировку необходимых параметров разряда.

Скорость роста АПП определяли по измерениям толщины пленки, выполненным сканирующим электронным микроскопом. Для этого пленку наносили на поверхность стекла, покрытую молибденом. Затем стекло ломали и на образовавшемся сколе определяли толщину покрытия. Скорость осаждения пленки в среднем составила 0.3 мкм/ч.

Однородность структуры полученных углеродных пленок контролировали с помощью раман-микроспектрометра RamMics (ООО «ИнСпектр», г. Черноголовка, Россия). На рис. 3 представлены спектры комбинационного рассеяния (СКР) поверхности одного из образцов, измеренные в разных точках.

Спектры показывают наличие на поверхности нанокристаллической алмазоподобной пленки. Соотношение интенсивности характерных углеродных пиков по поверхности остается постоянным, что свидетельствует об однородности покрытия и кристаллической структуры. Электрическое сопротивление полученных пленок составило более 70 МОм.

Процентное соотношение меди в алмазоподобной пленке было рассчитано косвенным методом — по соотношению интенсивностей характеристического излучения меди и материала подложки (молибдена) [15, 16] во время ЭДС-анализа состава встроенным в сканирующий электронный микроскоп Hitachi TM1000 модулем. Так как

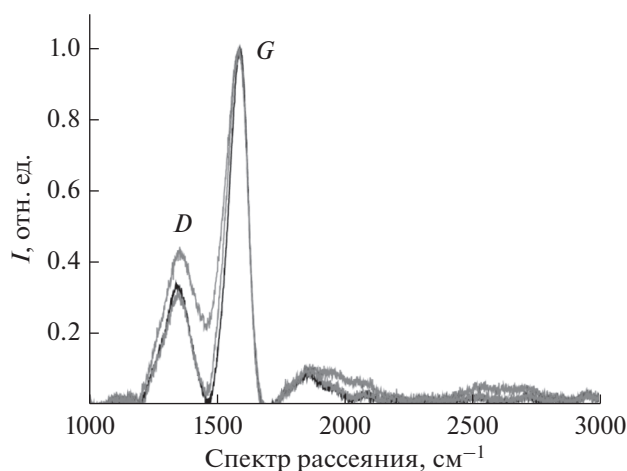
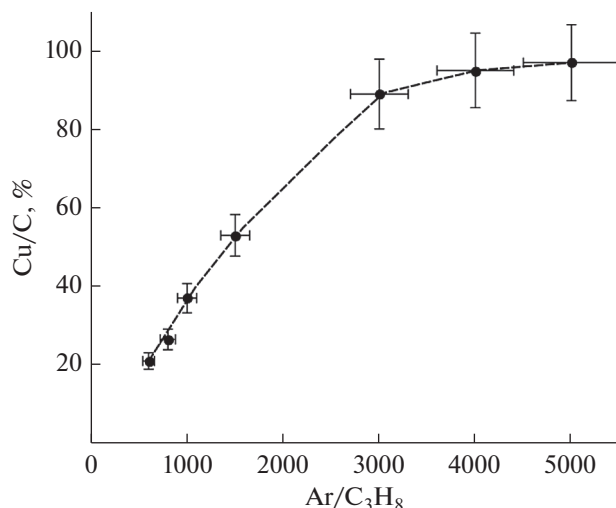


Рис. 3. СКР НК на поверхности молибдена.



**Рис. 4.** Зависимость относительного содержания меди в НК от парциального давления пропана; напряжение разряда 750 В, давление аргона 40 Па.

ЭДС не позволяет измерять сигнал углерода, было необходимо при моделировании ЭДС-спектров в коде Casino [17] варьировать плотность пленки меди при известной толщине НК, для того чтобы подобрать соответствующее значение экспериментальным измерениям ЭДС. На рис. 4 показана зависимость относительного содержания меди в углеродной пленке от парциального давления пропана во время нанесения покрытия при напряжении разряда 750 В.

При давлении пропана выше 0.01 Па ( $C_3H_8/Ar = 1 : 3000$ ) наблюдается практически линейный спад содержания меди в наносимой пленке. Варьирование парциального давления пропана при заданном напряжении разряда (энергии распыляющих ионов) позволяет изменять относительное содержание примеси металла в широком диапазоне.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разработана и апробирована простая методика получения алмазоподобных пленок с примесью меди путем распыления ионами аргона в РПК поверхности комбинированного катода, формирующегося за счет химического осаждения на поверхность медного цилиндра алмазоподобных пленок PECVD-методом за счет небольшой примеси в рабочем газе пропана. Небольшая (до 1 : 1000) примесь пропана при давлении плазмообразующего газа 40 Па слабо влияет

на параметры плазмы, однако позволяет варьировать относительное содержание меди в алмазоподобной пленке.

Данная методика представляется перспективной для получения НК на базе АПП не только с примесью меди, но и других металлов. Плавная регулировка парциального давления пропана и напряжения разряда (энергии ионов) позволит подобрать необходимые режимы нанесения в соответствии с коэффициентом распыления необходимого металла.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания и при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 18-29-19047 и 18-38-00884).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vojs M., Vesely M.* // *Komunikacie*. 2006. V. 8. № 1. P. 39.
2. *Moriguchi H., Ohara H., Tsujioka M.* // *Featur. Top*. 2016. P. 52–58.
3. *Bewilogua K., Hofmann D.* // *Surf. Coatings Technol.* 2014. V. 242. P. 214.
4. *Lee J.S., Lee S., Noh T.W.* // *Appl. Phys. Rev.* 2015. V. 2. P. 031303.
5. *Peng P., Xie1 D., Yang Y. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111. P. 084501.
6. *Panin G.N., Kapitanova O.O., Lee S.W. et al.* // *Japanese J. Appl. Phys.* 2011. V. 50. № 7R. P. 70110.
7. *Strukov D.B., Snider G.S., Stewart D.R. et al.* // *Nature*. 2008. V. 453. P. 80.
8. *Kwon D.H., Kim K.M., Jang J.H. et al.* // *Nat. Nanotechnol.* 2010. V. 5. P. 148.
9. *Delahoy A.E., Jansen K., Robinson C. et al.* // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2012. V. 1323. P. 35.
10. *Kolobov V.I., Metel A.S.* // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2015. V. 48. № 23. P. 233001.
11. *Muhl S., Pérez A.* // *Thin Solid Films*. 2015. V. 579. P. 174.
12. *Godyak V.A., Alexandrovich B.M.* // *J. Appl. Phys.* 2015. V. 118. P. 233302.
13. *Godyak V.A., Demidov V.I.* // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2011. V. 44. № 26. P. 269501.
14. *Sorokin I.A., Kolodko D.V., Shustin E.G.* // *Tech. Phys.* 2018. V. 63. № 8. P. 1157.
15. *Pryds N., Toftmann B., Bilde-Sorensen J.B. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2006. V. 252. № 13. P. 4882.
16. *Bishop H.E., Poole D.M.* // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 1973. V. 6. № 9. P. 1142.
17. *Drouin D., Couture A.R., Joly D. et al.* // *Scanning*. 2007. V. 29. № 3. P. 92.