

04;10;11;12

Получение углеродных пленок методом близкого переноса

© В.С. Хомченко, Н.В. Сопинский, А.К. Савин, О.С. Литвин, Н.С. Заяц, В.Б. Хачатрян, А.А. Корчевой

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины,
03028 Киев, Украина

e-mail: vsk@isp.kiev.ua, sopinsky@isp.kiev.ua

(Поступило в Редакцию 27 июля 2007 г.)

Впервые пленки углерода получены простейшим, экологически чистым, модифицированным методом сублимации с близкого расстояния при атмосферном давлении. Пленки углерода были нанесены на кварцевые, стеклянные, ситалловые и кремниевые подложки. Детально исследованы основные свойства пленок, такие как скорость роста, морфология и структура пленок, оптические свойства, зависимость этих характеристик от температуры осаждения и материала подложки. Для исследования были использованы различные методы — рентгенодифракционный, микроскопии атомных сил, многоугловой эллипсометрии, измерения спектров пропускания и отражения в видимой и ближней УФ-областях. Скорость роста составляла 5 nm/min при температуре зарождения пленки 800°C. Толщина пленок варьировалась от 0.2 до 2.2 μm . Минимальная шероховатость поверхности образцов — 0.5 nm. Показатель преломления пленок варьируется от 1.3 до 1.8 в зависимости от условий получения и последующей термообработки. Оптическая ширина запрещенной зоны составляет 5.4 eV.

PACS: 81.05.Uw, 81.15.-z, 68.55.-a, 78.20.Ci

Введение

Пленки аморфного углерода представляют значительный интерес для использования в промышленности, поскольку обладают уникальными свойствами. Высокая механическая прочность, химическая стойкость, твердость и биоинертность пленок обеспечивают возможность применения их в пищевой промышленности и медицине [1,2]. Прозрачность в широкой области спектра позволяет использовать пленки углерода в качестве покрытий лазерных дисков [3], а также просветляющих покрытий, одновременно выполняющих функции высококачественных защитных и пассивирующих покрытий [4]. В пленках аморфного углерода наблюдалось отрицательное сродство к электрону и низкие пороги полевой эмиссии ($< 30 \text{ V}/\mu\text{m}$) [5], что делает пленки углерода перспективными для применения в качестве холодных полевых эмиттеров для плоских дисплеев.

Для получения пленок используются различные методы. Наиболее часто используется магнетронное распыление графита в атмосфере аргоно-водородной плазмы на постоянном токе [6,7]. Свободные от водорода наноструктурированные пленки углерода получены недавно в Корее [8] магнетронным распылением в атмосфере аргона. Углеродные пленки различных структурных модификаций выращены распылением графита ионным пучком и воздействием на структуру углеродного конденсата либо электронным, либо ионным пучками при низких температурах и давлениях [8]. Слои аморфного углерода выращивались лазерной абляцией мишени высокоориентированного пиролитического графита в вакуумной камере при давлении 10^{-3} Pa [9,10]. Для абляции мишени использовался эксимерный лазер. Все эти методы изготовления пленок требуют дорогостоящего оборудо-

вания и ограничивают возможности применения их в промышленности.

Целью данной работы является исследование возможности получения пленок углерода дешевым безвакуумным способом, а также изучение их оптических и структурных свойств.

Методика эксперимента

Пленки углерода были нанесены специально модифицированным методом сублимации с близкого расстояния (close space sublimation — CSS) при атмосферном давлении и высокой температуре ($\geq 700^\circ\text{C}$) [11]. Физической основой метода являются вызванная термонагревом сублимация материала и последующая конденсация пара на близкорасположенную подложку. Используемая обычно для нанесения пленок методом близкого переноса установка представляет собой сложное устройство, включающее вакуумный агрегат, устройство для подачи соответствующей газовой смеси, систему нагревателей и контроллеров для регулировки температуры испаряемого материала и подложки. Одна из сравнительно простых схем такого устройства, использовавшегося для напыления пленок CdTe, приведена в работе [12].

Модификация метода, предложенная нами, состоит в использовании для создания необходимой атмосферы порошковой смеси, которой заполняется рабочее пространство, отсутствии предварительной откачки вакуумными насосами и проведении процесса при одинаковой температуре испарителя и подложки. Пленки углерода получаются в результате термической сублимации исходного материала при атмосферном давлении в муфельной печи в кварцевом тигле. Необходимая для нанесения пленок атмосфера создавалась путем использования специально

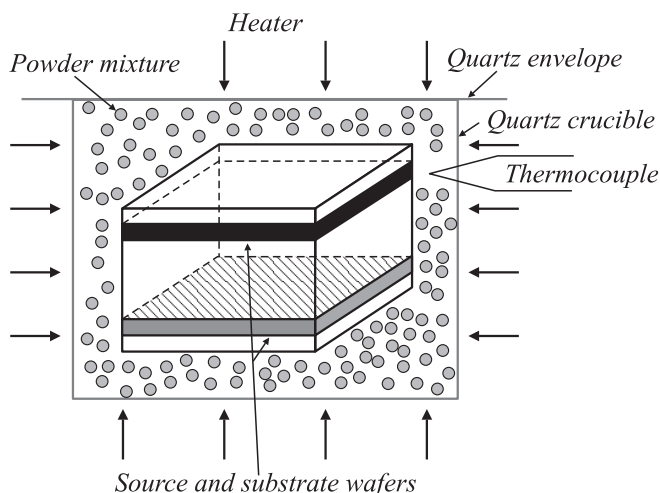


Рис. 1. Схематическая диаграмма устройства для получения пленок углерода методом сублимации с близкого расстояния при атмосферном давлении.

подобранной порошковой смеси, а также адсорбентов для поглощения атмосферного кислорода. В результате этого удалось максимально упростить конструкцию устройства для получения и легирования пленок. Схематическая диаграмма разработанного устройства представлена на рис. 1.

Испаряемым материалом служили монокристаллический графит, стружка из него и порошковый графит марки ГСМ-11. В качестве подложек использовались сапфир, кварц, тугоплавкое стекло Рухе, полированный ситалл и кремний. Процесс нанесения проходил при температуре 700–1000°C. Некоторые образцы после нанесения подвергались дополнительному отжигу при той же температуре и атмосфере, при которой осуществлялось нанесение.

Кристаллическая структура пленок была исследована методом рентгеновской дифракции ($\text{CuK}\alpha$ -излучения) с использованием стандартной симметричной геометрии. Исследование морфологии поверхности пленок осуществлялось с помощью сканирующего зондового микроскопа Nanoscope D3000 фирмы Digital Instruments. Спектры пропускания и отражения в области длин волн 200–750 нм регистрировались с помощью спектрометра МДР-23, отражательной приставки ИПО-76 и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-100. Оптические свойства пленок были также исследованы методом многоугловой эллипсометрии при использовании эллипсометра ЛЭФ-3М-1. Источником излучения служил He-Ne-лазер, длина волны излучения 632,8 нм. Результаты многоугловых измерений эллипсометрических параметров Ψ и Δ анализировались в рамках модели „эффективной подложки“ (ЭП-модель), а также модели „поглощающий однородный изотропный слой/подложка“ (ПОИС-модель) по методике, описанной в [13]. Это позволило определять показатели преломления и поглощения пленок, а также их толщину. Для пленок на кремнии

определение показателя преломления проводилось также по величине минимума спектра отражения в видимой области (детали методики см. в [14]).

Результаты и обсуждение

Полученные пленки прозрачны в широком спектральном диапазоне (250–750 нм). Оптическая ширина запрещенной зоны оценивалась по длинноволновому краю поглощения и составляла 5,4 eV. Такое значение коррелирует с приведенным в литературе для алмазных пленок [15] и свидетельствует о наличии в исследованных пленках алмазоподобной фазы.

Для большинства углеродных пленок на стеклянных и ситалловых подложках характерно то, что, рассматривая при эллипсометрических расчетах подложку с пленкой как эффективную подложку, мы получаем значения эффективных показателей преломления и поглощения такой „подложки“ n_{eff} , k_{eff} , которые являются довольно близкими к значениям оптических констант ситалловой ($n_s = 1.62$, $k_s = 0$) или стеклянной ($n_s = 1.48$, $k_s = 0$) подложек. Причем наблюдается следующая закономерность — чем меньше значения n_{eff} , k_{eff} отличаются для разных углов падения, тем ближе они к значениям оптических констант подложки.

Это служит доказательством близости значений оптических констант исследованных пленок и этих двух прозрачных диэлектрических подложек. В этом случае величина коэффициента отражения от границы подложка–пленка составляет доли процента. Поэтому в первом приближении этим отражением можно пренебречь и для оценки значений оптических констант пленок рассматривать отражающую систему как эффективную среду с оптическими константами пленки. Проанализировав результаты решения обратной задачи эллипсометрии для ЭП-модели, получим начальную оценку значений оптических констант пленки и полукачественно оценим степень отличия этих значений от констант подложки. Проведенные исследования показали, что ЭП-модель дает в первом приближении оценку показателя преломления пленки, а ПОИС-модель в целом дает удовлетворительное описание экспериментальных угловых зависимостей при значениях показателя поглощения, не превышающих нескольких сотых единицы. Отметим, что ранее в работах [16,17] для пленок $a\text{-C:H}$, выращенных методом магнетронного распыления графитовой мишени, также были получены значения показателя преломления, близкие к значениям для ситалловых и кварцевых подложек.

В ряде случаев отличие между значениями показателя преломления пленок и диэлектрических подложек было больше. В таких случаях, а также в случае пленок на кремниевых подложках, для которых характерно наличие сильного оптического контраста между пленкой и подложкой, для получения оптических констант углеродных пленок сразу использовалась ПОИС-модель.

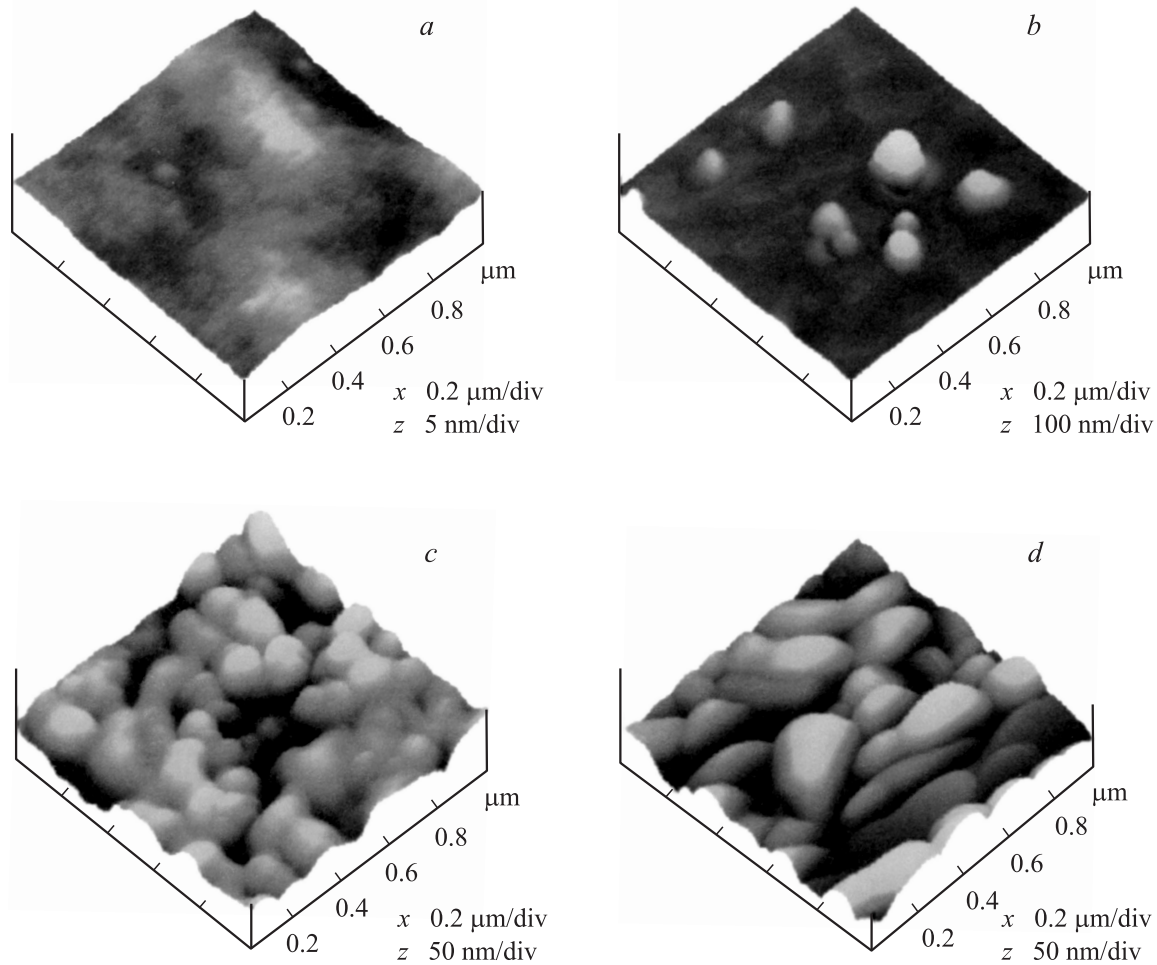


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности углеродных пленок на различных подложках при прямом (*a-c*) и скользящем (*d*) падении ионов углерода: *a* — ситалл; *b* — кремний; *c, d* — стекло.

Для пленок на кремнии получено удовлетворительное согласие значений показателя преломления, полученных в ПОИС-модели и из минимума спектра отражения. Это служит дополнительным доказательством применимости ПОИС-модели для определения усредненного показателя преломления получаемых пленок углерода.

Обнаруженные значительные вариации показателя преломления пленок говорят о существенных различиях в микро- и(или) макроструктуре пленок. Поэтому значительное внимание в работе было уделено установлению корреляций между условиями получения пленок и их свойствами. Анализ влияния различных технологических факторов на процесс формирования углеродных пленок показал, что важнейшими из них являются материал подложки, источник углерода, расстояние между источником и подложкой, температура в процессе нанесения и при последующем отжиге.

Наилучшую адгезию к углероду имеют полированные ситалловые и кремниевые подложки, наихудшую — подложки из тугоплавкого стекла. Морфология поверхности и оптические свойства пленок на разных поверхностях

существенно разнятся. Как видно из рис. 2, *a*, наиболее гладкую, бесструктурную поверхность имеют пленки углерода на ситалловой подложке. Пленка углерода на кремнии (рис. 2, *b*) характеризуется неоднородной мелкозернистой структурой, тогда как пленка углерода на стекле имеет отчетливо выраженную зернистую структуру (рис. 2, *c*).

Оптические константы пленок также сильно отличаются. Значения их приведены в табл. 1. Наибольший показатель преломления имеют пленки, выращенные на ситалловой подложке, — 1.64, наименьший — 1.34 — на кремниевой подложке. Эти данные относятся к пленкам, полученным при одной и той же температуре — 800°C. Соответственно различны скорости нанесения пленок: 5.5 — для ситалла, 3.3–3.5 nm/min — для стекла и кремния. Все пленки имеют хорошую зеркальность. Наибольшая шероховатость — 8 nm — наблюдается для пленок на стекле, тогда как пленки на ситалле имеют очень малую шероховатость — 0.5 nm. Заметим, что влияние материала подложки на скорость роста и оптические параметры пленок было установлено ранее

Таблица 1. Технологические и оптические параметры пленок углерода для различных подложек при температуре нанесения 800°C

Материал подложки	Показатель преломления пленки	Скорость нанесения, nm/min	Шероховатость (RMS), nm
Ситалл	1.6	5.5	0.5
Стекло марки „Рух“	1.45	3.5	8
Кремний	1.3	3.5	1

Таблица 2. Показатель преломления в зависимости от условий роста и толщины пленки для $T = 900^\circ\text{C}$ (подложка — стекло марки „Рух“)

Условия роста	n	d , nm
Скользящее падение потока углерода	1.8	217
Прямое падение потока углерода	1.49	206
—”—	1.42	2210

и для пленок углерода, которые были получены методом реактивного магнетронного испарения [16]. Однако в нашем случае такое влияние гораздо более сильное. Возможной причиной влияния подложки на свойства пленок углерода в [16] называлось взаимодействие углерода с компонентами подложки. Этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Процесс нанесения очень критичен к агрегантому состоянию испаряемого материала. Так, при использовании в качестве источника блочного полированного графита или стружки из него нанесение пленки с заметной скоростью идет только с расстояния 0.2 mm, тогда как для мелкозернистого графита ГСМ-11 такая же скорость нанесения достигается при расстоянии, на порядок большем — 2 mm.

Морфология поверхности пленок различна при прямом и скользком падении испаряемого вещества. Для пленок на стекле такие изменения отчетливо заметны (см. рис. 2, *c, d*). При прямом падении потока зерна круглой формы расположены хаотически, при скользком — зерна имеют веретенообразную форму и упорядоченное расположение. Оптические свойства при этом также существенно различаются. При одной и той же толщине пленок показатель преломления при прямом падении потока испаряемого материала составляет 1.49, при скользком падении — 1.8 (табл. 2). Кристаллическая структура пленок при этом также отличается.

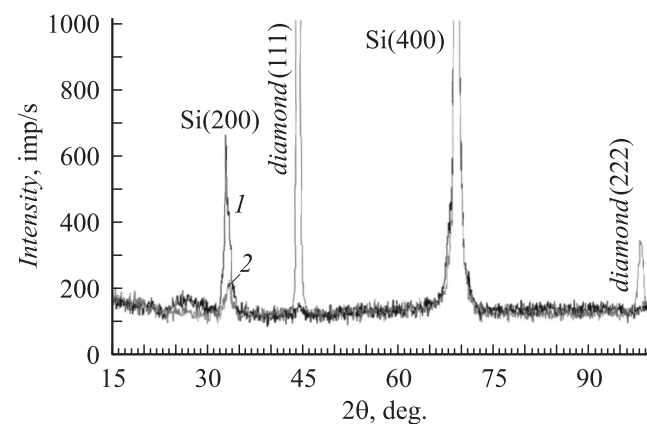
Как показали рентгеноструктурные исследования (рис. 3), пленки, полученные при прямом падении испаряемого вещества, рентгеноаморфны, тогда как при скользком падении — структурированы. На рентгенограмме последних наблюдаются дифракционные максимумы, соответствующие структуре алмаза (рис. 3, кривая 2). Наиболее сильно выражен дифракционный максимум при $2\theta = 44.452^\circ$, плоскость (111). Это поз-

воляет сделать заключение о фазовом составе пленок как текстурированном кубическом углероде (алмазе).

При одном и том же расстоянии скорость роста пленок в интервале температур 700–800°C для различных подложек имеет резкую, экспоненциальную зависимость от температуры, а в интервале температур 800–1000°C эта зависимость имеет иной характер — менее крутой, с тенденцией к насыщению (рис. 4, *a*). Скорость нанесения различна для пленок на подложке из кремния и ситалла. Максимальное значение скорости нанесения на ситалловую подложку достигается при температуре 800°C и составляет 5.5 nm/min, тогда как для кремния при этой же температуре — 3.5 nm/min. Максимальное значение скорости роста пленок для кремниевой подложки достигается при 1000°C — 8.3 nm/min.

Характер изменения показателя преломления для углеродных пленок на ситалловой и кремниевой подложках в зависимости от температуры различен. Показатель преломления углеродной пленки на ситалле в начальном диапазоне исследованных температур остается неизменным (1.64) и уменьшается до 1.58 при повышении температуры до 800°C, тогда как показатель преломления углеродной пленки на кремниевой подложке непрерывно увеличивается с ростом температуры и при 1000°C достигает значения 1.6 (рис. 4, *b*).

Исследования морфологии поверхности пленок для пленок с разными временами осаждения (и, следовательно, толщинами) показали, что при изменении толщины от 30 до 50 nm для углеродных пленок на кремнии воз-

**Рис. 3.** Рентгенограмма тонких пленок углерода на кремниевой подложке, выращенных при прямом (1) и скользком (2) падении потока испаряемого графита.

растает число зерен большего размера. Для углеродных пленок на стеклянных подложках с ростом толщины пленок от 200 до 2000 нм происходит сращивание отдельных зерен, и поверхность приобретает сглаженный вид. Показатель преломления при этом изменяется незначительно — на несколько сотых. Так, для пленок на стекле показатель преломления при толщине 200 нм составляет 1.49, а при толщине 2000 нм — 1.42. Влияние дополнительного (после нанесения) прогрева в течение часа в тех же условиях и при той же температуре, при которой проводилось осаждение, приводит к увеличению числа зерен с более крупными размерами, а также к срастанию этих зерен в конгломераты. Вследствие этого шероховатость пленок на ситалле возрастает от 0.5 до 6.6 нм, а показатель преломления не изменяется. Характер влияния отжига для пленок на ситалле и кремния аналогичен. Результаты исследования морфологии поверхности пленок на этих поверхностях представлены на рис. 5.

Все углеродные пленки, полученные в данной работе, характеризуются стабильностью свойств, высокой механической прочностью, стойкостью к истиранию. Сравни-

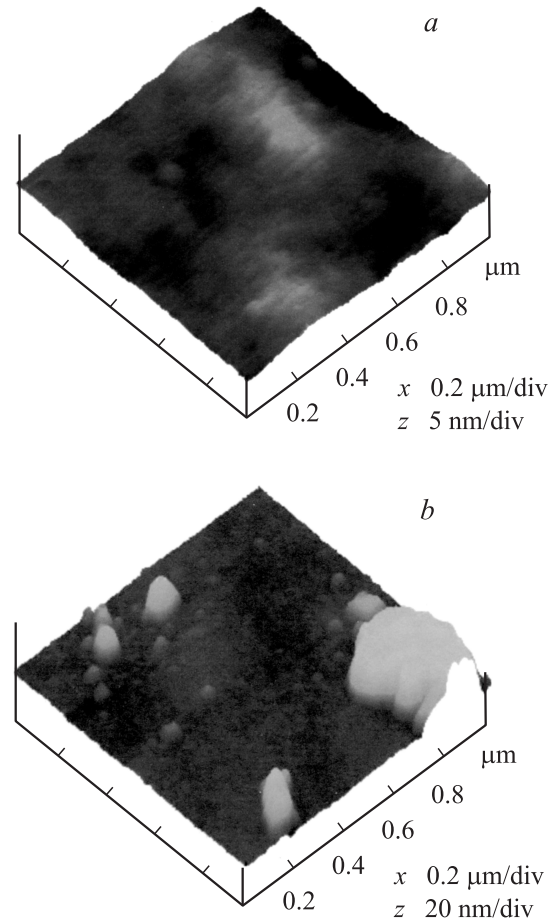


Рис. 5. АСМ-изображение поверхности углеродных пленок на ситалле до (а) и после отжига (б).

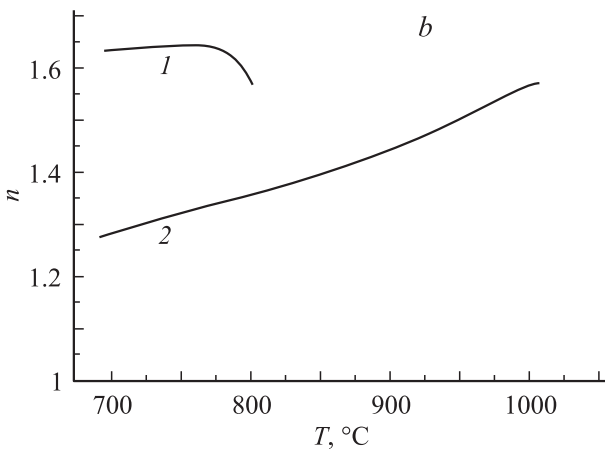
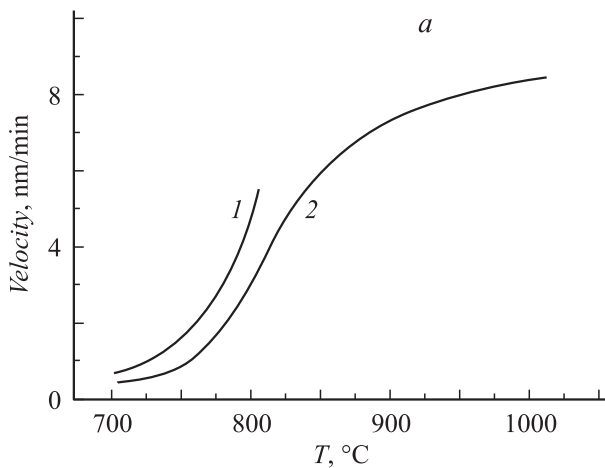


Рис. 4. Температурная зависимость скорости роста (а) и показателя преломления (б) для углеродных пленок на ситалле (1) и кремнии (2).

тельные исследования характеристик пленок проведены на протяжении двух лет и не показали каких-либо изменений.

Заключение

Пленки углерода с высокой зеркальностью, устойчивостью к истиранию, механической прочностью и стабильностью свойств получены простым и дешевым безвакуумным способом. Получены пленки толщиной 0.02–2 μm на кварцевых, стеклянных, ситалловых и кремниевых подложках. Исследованы оптические свойства и морфология поверхности пленок в зависимости от различных технологических факторов. Установлено, что в зависимости от условий роста и типа подложки показатель преломления пленок изменяется в диапазоне 1.3–1.8 при значениях коэффициента поглощения на длине волны 632.8 нм, не превышающих нескольких сотых единицы. Впервые показано, что углеродные пленки, пригодные для широкого круга применений, могут быть получены дешевым и экологически чистым модифицированным методом сублимации с близкого расстояния.

Список литературы

- [1] *Popov C., Rulish W., Jelineck M. et al. // Thin Solid Films. 2006. Vol. 494. N 1–2. P. 92–97.*
- [2] *Shirakura A. et al. // Thin Solid Films. 2006. Vol. 494. N 1–2. P. 84–91.*
- [3] *Ястребов С.Г., Иванов-Омский В.И., Рихтер А. // ФТП. 2003. Т. 37. Вып. 10. С. 1193–1196.*
- [4] *Клюй Н.И., Литовченко В.Г., Лукьянов А.Н. и др. // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 5. С. 122–126.*
- [5] *Givargizov E.I., Zhirnov V.V., Stepanova A.N. // Appl. Surf. Sci. 1995. Vol. 87–88. P. 24–30.*
- [6] *Иванов-Омский В.И., Толмачев А.В., Ястребов С.Г. // ФТП. 2001. Т. 35. Вып. 2. С. 227–232.*
- [7] *Звонарева Т.К., Лебедев В.М., Полянская Т.А. и др. // ФТП. 2000. Т. 34. Вып. 9. С. 1135–1141.*
- [8] *Myong Hyun S., Park Yong S. et al. // Thin Solid Films. 2006. Vol. 494. N 1–2. P. 123–127.*
- [9] *Семенов А.П., Белянин А.Ф., Семенова И.А. и др. // ЖТФ. 2004. Вып. 5. С. 101–104.*
- [10] *Schultrich B. // Adv. Eng. Mater. 2000. Vol. 2. P. 419–423.*
- [11] *Хомченко В.С., Сопинский Н.В., Савин А.К. и др. // Тр. IV Междунар. конф. „Материалы и покрытия в экстремальных условиях“ (МЕЕ-2006). Крым, Украина, 2006. С. 220.*
- [12] *Abbas Shan N., Ali A., Ali Z. et al. // J. Cryst. Growth. 2005. Vol. 284. N 3–4. P. 477–485.*
- [13] *Бережинский Л.И., Сопинский Н.В., Хомченко В.С. // ЖПС. 2001. Т. 68. Вып. 1. С. 103–109.*
- [14] *Кокс Д., Хасс Г. // Физика тонких пленок. Современное состояние исследований и технические применения / Под ред. Г. Хасса и Р.Э. Туна. Т. 2. М.: Мир, 1967. С. 186–253. (Physics of thin films. Advances in Research and Development / Ed. by G. Hass and R.E. Thun. V. 2. N.Y.; London: Academic Press, 1964).*
- [15] *Физические свойства алмаза. Справочник / Под ред. В.Н. Новикова. Киев: Наук. думка, 1987. 192 с.*
- [16] *Звонарева Т.К., Шаронова Л.В. // ФТП. 1999. Вып. 6. С. 742–746.*
- [17] *Ястребов С.Г., Гаррига М., Алонсо М.И., Иванов-Омский В.И. // ФТП. 2003. Т. 37. Вып. 10. С. 1241–1243.*