

06;15

Образование алмазоподобной пленки методом магнетронного распыления графитовой мишени при воздействии потоком излучения от модели черного тела

© А.В. Костановский, А.А. Пронкин, И.А. Костановский

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва
Национальный исследовательский университет „МЭИ“, Москва
E-mail: pronkin.a.a@gmail.com

Поступило в Редакцию 8 ноября 2013 г.

Реализован метод магнетронного распыления графитовой мишени при воздействии на поверхность осаждаемой пленки потока излучения от высокотемпературной модели черного тела. Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами исследован элементный состав, а также структура пленок. Проведенные исследования показали, что при плотности потока излучения в спектральном диапазоне 170–255 nm не менее $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ W/m}^2$ могут быть получены химически чистые алмазоподобные пленки.

Алмазоподобные пленки (АПП) находят широкое распространение в различных областях техники [1]. Одним из основных методов получения АПП в настоящее время является химическое осаждение из водородосодержащей газовой фазы, например плазменное осаждение [2]. Недостатком метода является присутствие водорода в АПП, что значительно влияет на их свойства. Кроме методов химического осаждения из газовой фазы для получения АПП находят применение методы физического газофазного осаждения, например метод ионного распыления, когда при распылении графитовой мишени на поверхность осаждения дополнительно воздействуют потоком ионов [3,4] с различной энергией. В этом случае пленки АПП характеризуются наличием дефектов структуры. Вышесказанное указывает на необходимость разработки таких методов получения АПП, которые при реализации как

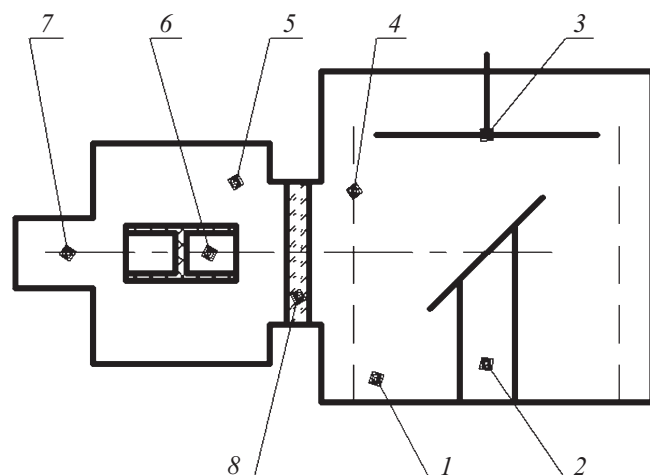


Рис. 1. Принципиальная схема установки: 1 — рабочая газовакуумная камера; 2 — нагреваемый, регулируемый по высоте и положению держатель образцов; 3 — катод планарного магнетрона постоянного тока с распыляемой мишенью; 4 — диэлектрический защитный экран; 5 — газовакуумная камера модели АЧТ; 6 — рабочее тело модели АЧТ; 7 — пирометр; 8 — разъемный блок для оптических фильтров.

обеспечивают высокую химическую чистоту, так и характеризуются минимальными дефектами структуры.

В данной работе предлагается реализовать метод магнетронного распыления графитовой мишени, при этом дополнительное воздействие на поверхность осаждения пленки осуществлять потоком излучения от высокотемпературной модели черного тела.

Поставленная задача была решена с помощью экспериментальной установки, упрощенная схема которой приведена на рис. 1. Основными элементами установки являются магнетронная распылительная система „Премьера-1“ и высокотемпературная модель абсолютно черного тела (АЧТ) с рабочей температурой до 3000 К [5]. Распылительная система представляет собой планарный магнетрон с дисковым катодом и источником питания постоянного тока. Нагреваемый предметный столик, на котором размещена подложка, является анодом. Материал мишени магнетрона выполнен из изотропного графита марки DE-24

диаметром 100 mm и толщиной 3 mm. Расстояние между мишенью и подложкой составляет 50 mm. С целью исключения загрязнения растущих пленок вследствие распыления элементов конструкции вакуумной камеры рабочая область (мишень–подложка) изолирована от стенки камеры протяженным цилиндрическим экраном из диэлектрика [6]. Излучателем в модели АЧТ служит полый графитовый цилиндр длиной 80 mm с диаметром внутреннего отверстия 3 mm и перегородкой в центре толщиной 2 mm. Одна сторона модели АЧТ служит для измерения с помощью автоматического пирометра действительной температуры, а другая сторона формирует поток излучения, который используется для активации процесса образования АПП. Объем магнетронной распылительной системы „Премьера-1“ отделен от модели АЧТ разъемным блоком для оптических фильтров, в котором расположено стекло марки КУ-1 с областью пропускания 170–5000 nm.

Исследования проведены на подложках в форме пластины размером 6×12 mm и толщиной 0.125 mm, которые были изготовлены из кремния *p*-типа с ориентацией $\langle 100 \rangle$.

Перед экспериментом подложка промывалась в спиртовом растворе борной кислоты, затем в ультразвуковой ванне 10 min в 98%-ном спирте при температуре 50°C и 10 min при температуре 70°C в дистиллированной воде. Очищенная подложка помещалась на нагреваемый столик в вакуумной камере, которая откачивалась до давления $\sim 10^{-3}$ Pa и отжигалась 20 min при температуре 400°C. Затем камера заполнялась аргоном высокой чистоты (объемная доля Ar $\geq 99.993\%$, O₂ $\leq 0.0007\%$) до рабочего давления. После проведения эксперимента и отключения источника питания магнетрона подложка с пленкой остывала в атмосфере аргона при давлении ~ 100 Pa до комнатной температуры при постоянной прокачке аргона. Основные параметры эксперимента для кремниевых подложек с пленкой, которые в дальнейшем использованы для диагностики, приведены в табл. 1.

Диагностика пленки проведена в НОЦ „Нанотехнологии“ НИУ МЭИ и включала в себя изучение элементного состава методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), а также структуры методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ). Исследования выполнялись с помощью модуля электронной ионной спектроскопии на базе платформы Нанофаб-25 [6].

Анализ энергетических спектров электронов, эмитированных под воздействием рентгеновского излучения (немонохроматизированный

Таблица 1. Параметры эксперимента

N	Мощность магнетрона, W	Скорость осаждения, Å/min	T_{sub} , К	T_{ABV} , К	Плотность потока излучения, W/m ²	Толщина пленки, nm
1	70	25	780 ± 6	—	—	150
2	70	28	785 ± 5	2310	3.6 · 10 ⁻⁷	170
3	70	23	787 ± 2	2950	1.5 · 10 ⁻⁴	140

Таблица 2. Результаты анализа пленок методом РФЭС

№ образца	Углерод, at. %	Кислород, at. %	Азот, at. %
1	91.7	6.7	1.6
2	92.1	5.2	2.7
3	93.7	4.2	2.1

AlK_α-источник) из поверхностных слоев пленки, показал, что в пленке присутствуют следующие элементы: С (углерод), О (кислород), N (азот). Наличие углерода и кислорода в поверхности пленки также подтверждено оже-переходами (KLL и LMM) для данных элементов, возбужденными рентгеновским излучением. Количественная расшифровка энергетических спектров электронов была произведена в программе CasaXPS. Результаты интерпретации спектра представлены в табл. 2. Присутствие кислорода и азота объясняется высокой поглощательной способностью поверхности пленки углерода. Малые концентрации кислорода и азота указывают на поверхностный характер их присутствия в пленке. Таким образом, можно заключить, что полученные пленки имеют высокую химическую чистоту.

Спектры потерь энергии электронами в области характеристических потерь энергии электронов (π - и $\pi + \sigma$ -плазмонов) пленок, а также спектр от поверхности образца из графита DE-24 представлены на рис. 2. Для наглядности спектры нормированы на интенсивность пика упругих потерь энергии. Измерения выполнены при энергии зондирующего электронного пучка 3 keV аналогично [7]. Незначительное смещение максимумов пиков плазменных колебаний $\pi + \sigma$ -образцов

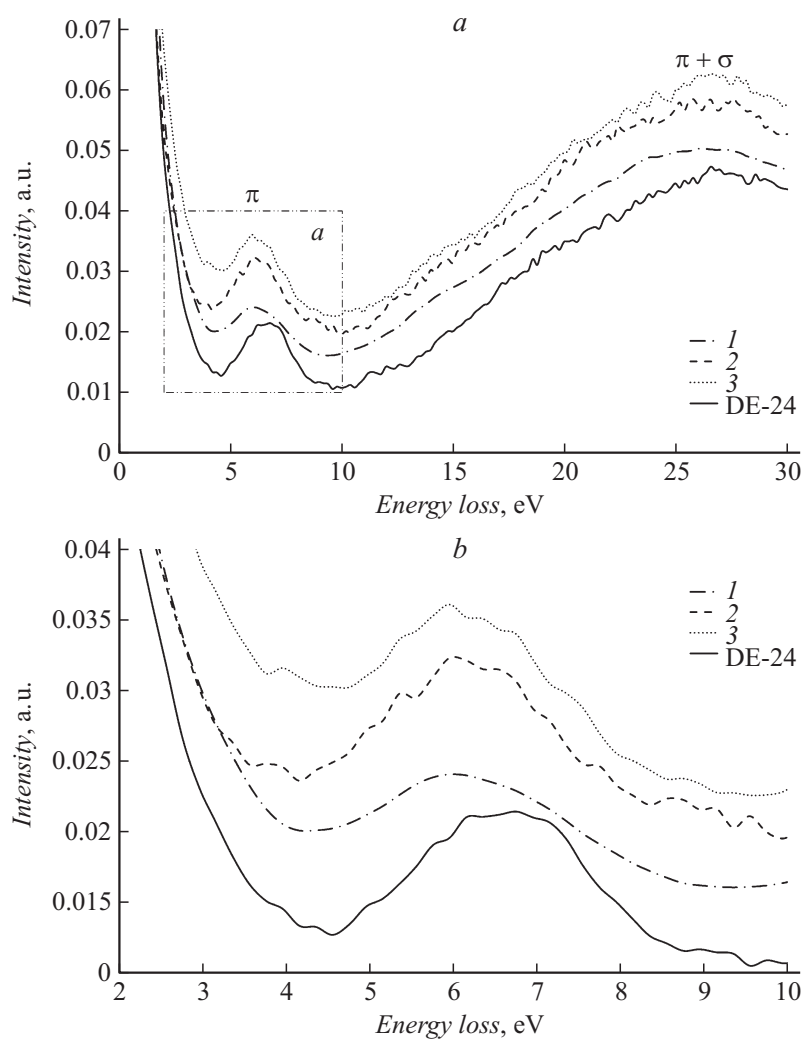


Рис. 2. *a* — часть СХПЭЭ в области π - и $\pi + \sigma$ -плазмонов, *b* — увеличенная область π -плазмона СХПЭЭ.

по отношению к графиту DE-24 может быть вызвано несколькими факторами, такими как структура пленки и геометрия ее поверхности. Наибольший интерес для анализа структуры представляет π -плазмон. Как известно, атомы графита и алмаза имеют соответственно sp^2 - и sp^3 -гибридизацию электронов валентных уровней и только алмаз образует σ -связь между атомами. Вследствие этого в спектрах алмаза отсутствует пик π -плазмона. Изменение интенсивности пика π -плазмона (площади под пиком) свидетельствует об изменении концентрации атомов в sp^3 -гибридном состоянии [8]. На рис. 2, *b* представлен спектр в области π -плазмона. Анализ спектра показал, что для всех пленок максимум пика π -плазмона сместился относительно пика графита DE-24. Кроме того, для пленки 3 площадь под пиком уменьшилась по отношению к пику образца 1 на 25–30%, что говорит о том, что в образце аналогично увеличилось и число атомов с sp^3 -гибридизацией. Пленки с объемным содержанием числа атомов в sp^3 -гибридизации электронов валентных уровней порядка 30% и более, как известно, характеризуются как АПП [9,10]. Следовательно, можно считать, что величина потока излучения порядка $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ W/m}^2$ — оценочное нижнее пороговое значение, при котором образуется АПП. Исследование зависимости концентрации числа атомов с sp^3 -гибридизацией при дальнейшем росте плотности излучения из-за ограничения температуры для данной модели АЧТ не проводилось.

С целью определения рабочего спектрального интервала потока излучения от черного тела, который обеспечил получение АПП (3, табл. 1) при тех же экспериментальных параметрах, были проведены дополнительные исследования. Для этого в блок фильтров установки к основному устанавливали широкополосные фильтры, область пропускания которых составляла соответственно 255–390 и 510–2700 nm. Анализ полученных пленок показал, что поток излучения, ограниченный данной областью спектра, не позволил получить АПП. В связи с этим и исходя из закона Гротгуса–Дрейпера, предполагается, что рабочим спектральным интервалом для потока излучения от черного тела является диапазон 170–255 nm. Плотность потока излучения на образец для данного диапазона длин волн приведена в табл. 1.

Подводя итог, можно утверждать, что для получения химически чистых АПП методом магнетронного распыления графитовой мишени и активации поверхности осаждения потоком излучения требуется плотность потока излучения на образце не менее $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ W/m}^2$ в диапазоне длин волн 170–255 nm.

Таким образом, разработан метод осаждения алмазоподобных пленок с использованием метода магнетронного распыления графитовой мишени и воздействия потока излучения от модели черного тела. Анализ пленок методами РФЭС и СХПЭЭ показал, что предложенный метод позволяет получать химически чистые алмазоподобные пленки. Определены рабочий спектральный интервал и величина порогового значения потока излучения от черного тела в нем, при котором в осаждаемой пленке происходит увеличение концентрации атомов в sp^3 -гибридном состоянии.

Список литературы

- [1] *Исследование углерода — успехи и проблемы*. М.: Наука, 2007. 205 с.
- [2] *Olga A. Shenderova, Dieter M. Gruen Ultrananocrystalline Diamond: Synthesis, Properties, and Applications*. New York: William Andrew Publishing, 2006.
- [3] *Файзрахманов И.А., Базаров В.В., Жихарев В.А., Хайбуллин И.Б.* // ФТП. 2001. Т. 35. В. 5. С. 612–618.
- [4] *McKenzie D.R., Miller D., Pailthore D.F.* // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. P. 773–776.
- [5] *Константиновский А.В., Нефедкина Л.Б., Константиновская М.Е.* // ТВТ. 1997. Т. 35. № 1. С. 122.
- [6] *Константиновский А.В., Пронкин А.А., Константиновский И.А., Батраков А.А.* // Вестник МЭИ. 2012. № 4. С. 86.
- [7] *Шульга Ю.М., Константиновский И.А., Афанасьев В.П.* и др. // Альтернативная энергетика и экология. 2012. № 9. С. 127–131.
- [8] *Calliari L., Fanchenkob S., Filippia M.* // Surf. Interface Anal. 2010. V. 42. P. 1066–1071.
- [9] *Faizrakhmanov I.A., Bazarov V.V., Shikharev V.A., Khaibullin I.B.* // Nucl. Instr. and Neth. in Phys. Res. 1997. V. B127/128. P. 719–722.
- [10] *Casiraghi C., Ferrari A.C., Robertson J.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 085401.