

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого  
Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций

Работа допущена к защите

Заведующий кафедрой

\_\_\_\_\_ А.В. Филимонов

«\_\_» июня 2019 г.

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА  
МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ  $\alpha$ -С:Н ПЛЕНОК БОМБАРДИРОВКОЙ  
УСКОРЕННЫМИ ИОНАМИ**

по направлению **16.03.01** Техническая физика

по образовательной программе **16.03.01\_10** Физическая и биомедицинская  
электроника

Выполнил

студент гр. 43424/1

А.А. Лазарева

Научный руководитель

профессор, д.ф.–м.н.

П.А. Карасёв

Санкт-Петербург

2019

## РЕФЕРАТ

На 35 с., 19 рисунков, 0 таблиц, 25 библиографических названий.

АЛМАЗОПОДОБНЫЕ ПЛЕНКИ, РАМАНОВСКИЕ СПЕКТРЫ, КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ, АТОМАРНЫЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ИОНЫ, МОДИФИКАЦИИ ПЛЕНОК, СМЕЩЕНИЯ ПОЛОЖЕНИЙ, ДИСПЕРСИЯ

Исследованы модификации свойств алмазоподобных пленок, облученных атомарными  $P^+$  и молекулярными  $PF_4^+$  ионами методом комбинационного рассеяния света при возбуждении лазером с различными длинами волн от 244 нм до 785 нм. В экспериментальных спектрах наблюдались основные пики: G и D-пик, которые характеризуют различные особенности пленок. Обнаружены различия в смещении положений пиков для случая пленок, облучавшихся различными ионами. Более быстрый спад отношения D и G пиков свидетельствует о более упорядоченной структуре пленки. Исследованные пленки, облучавшиеся молекулярными ионами  $PF_4^+$ , имели более упорядоченную структуру по сравнению с пленками, облучавшимися атомарными ионами  $P^+$ .

## THE ABSTRACT

35 pages, 19 pictures, 0 tables, 25 appendixes

RAMAN SPECTRA, AMORPHOUS CARBONS, STRUCTURAL DAMAGE, ATOMIC IONS, MOLECULAR IONS

The Raman spectra of a wide range of disordered and amorphous carbons have been measured under excitation from 785 to 244 nm. Structural damage formation in Si irradiated by atomic ( $P^+$ ) and molecular ( $PF_4^+$ ) ions is experimentally studied.

## Содержание

<b>Введение.....</b>	<b>4</b>
<b>1. Алмазоподобные пленки.....</b>	<b>5</b>
1.1. Основные свойства алмазоподобных пленок.....	5
1.2. Фазовая диаграмма.....	5
<b>2. Методы получения алмазоподобных пленок.....</b>	<b>7</b>
2.1. Метод плазмохимического газофазного осаждения.....	8
2.2. Влияние длины углеводородов на скорость и свойства водородосодержащих пленок $\alpha$ -C:H.....	9
<b>3. Внутренние остаточные напряжения в пленках.....</b>	<b>10</b>
3.1. Влияние ионного облучения на ВМН.....	12
<b>Постановка задачи.....</b>	<b>15</b>
<b>4. Методика эксперимента.....</b>	<b>15</b>
4.1. Экспериментальная установка.....	16
4.2. Методы исследования алмазоподобных пленок.....	18
4.2.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	18
4.2.1. Спектроскопия комбинационного рассеяния.....	20
4.3. Условия проведения эксперимента.....	21
<b>5. Экспериментальные результаты и их обсуждение.....</b>	<b>22</b>
5.1. Исследования пленок с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния.....	22
<b>Основные выводы.....</b>	<b>32</b>

<b>Список литературы.....</b>	<b>33</b>
-------------------------------	-----------

## **Введение**

В настоящее время большое количество видов углеродных материалов, таких как: графен, алмаз, фуллерен привлекают к себе пристальное внимание исследователей. Одной из особенностей углеродных материалов является способность к образованию тонких пленок, которые обладают рядом уникальных свойств: твердость, прозрачность в инфракрасном и видимом диапазонах, износостойчивость, низкий коэффициент трения, химическая инертность, совместимость с биологическими тканями. Все это обуславливает широкие возможности применения данных материалов в науке и технике в качестве просветляющих, защитных, упрочняющих, антифрикционных, изолирующих и эмитирующих покрытий. Свойства углеродных пленок сильно зависят от метода и условий выращивания, примесей и обработки.

Большой интерес привлекает также возможность модификации свойств, облучением ускоренными ионами. Действительно, при таком воздействии сильно меняются свойства пленки: происходит разрушение связей, перестраивается структура, что приводит к изменению макроскопических свойств, таких как плотность и толщина, величина внутренних механических напряжений, оптическая прозрачность, электропроводность и т.д.

В настоящей работе будет исследована зависимость внутренней структуры алмазоподобных пленок при их бомбардировке ионами Р и  $PF_4$  от дозы облучения методом комбинационного рассеяния света с возбуждением на длинах волн от 244 до 785 нм.

## 1. Алмазоподобные пленки

### 1. Основные свойства алмазоподобных пленок

Алмаз - аллотропная модификация углерода (только  $sp^3$  -гибридизованные связи), имеет атомы углерода, расположенные в трехмерной кубической решетке, тогда как графит (только  $sp^2$ -гибридизованные связи) имеет слоистую плоскую структуру, в которой атомы в слоях расположены в гексагональной решетке.

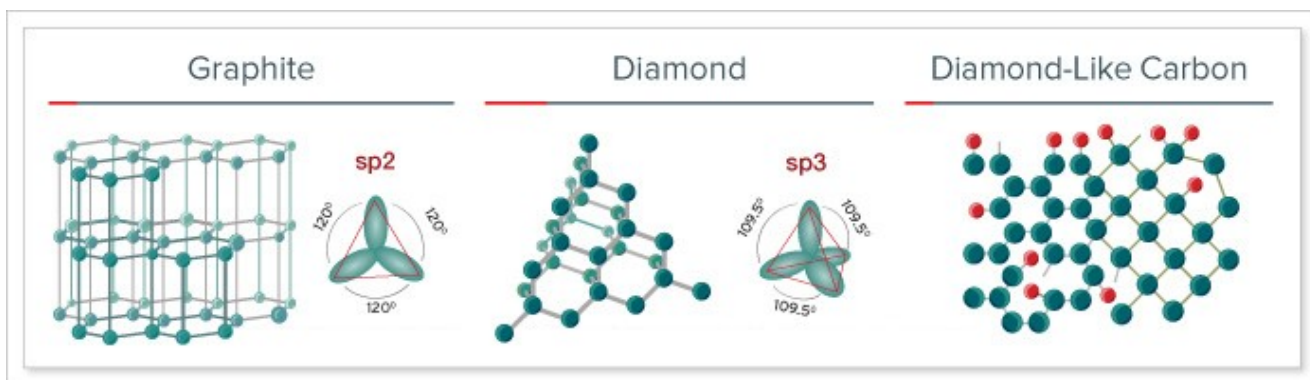


Рис.1.1  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизованные состояния

Алмазоподобный углерод (DLC – Diamond Like Carbon) – это аморфный ( $\alpha$ -C) или гидрогенизированный ( $\alpha$ -C:H) углерод с большим содержанием метастабильных  $sp^3$ -связей [1]. В состав данных пленок входят одновременно  $sp^3$ - и  $sp^2$ -гибридизованные связи между атомами углерода (см. рис 1.1) [1]. За счет высокого содержания атомов углерода с алмазными связями в присутствии графитоподобных связей, алмазоподобные пленки легко приспосабливаются к различным подложкам и обладают рядом важных свойств: низкий коэффициент трения, высокая механическая твердость, большая износостойчивость, химическая инертность, биосовместимость, прозрачность в инфракрасном диапазоне спектра. Известно, что концентрация  $sp^3$ - и  $sp^2$ -гибридизованных связей сильно влияет на твердость, плотность, коэффициент трения и др. алмазоподобных пленок [2,3].

Далее будут описаны методы создания и исследования алмазоподобных пленок и влияние различных факторов на их свойства.

## 2. Фазовая диаграмма

Типы алмазоподобных пленок (DLC) можно изобразить на фазовой диаграмме. Впервые диаграмма была представлена Якобом и Моллером[4]. На Рис.1.2 представлена фазовая диаграмма DLC, состоящая из трех основных областей:  $sp^3$ -углерода,  $sp^2$ -углерода и водорода (H).

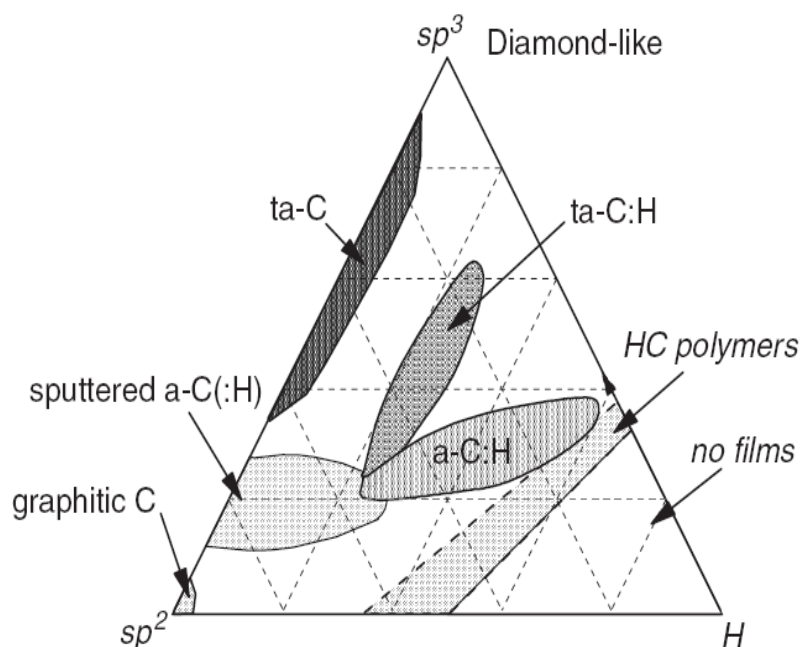


Рис. 1.2. Фазовая диаграмма системы C,H

Первая область – область аморфного углерода без водорода, она располагается вдоль левой оси. Стекловидный углерод ( $sp^2$ - $\alpha$ -C), получаемый путем испарения или пиролиза углеводородных полимеров, не является алмазоподобным.  $\alpha$ -C с большим содержанием  $sp^3$ -связей, получаемый распылением углеродной мишени, является DLC. При дальнейшем увеличении концентрации  $sp^3$ -фазы получается тетраэдрический аморфный углерод (ta-C)-специфичный тип  $\alpha$ -C.

Внизу справа располагается вторая область, доля водорода в этой области велика настолько, что материал не в состоянии сформировать полностью связанную сеть, а может создать только молекулы газа. Граница этой области определяется формированием соединений  $C_2H_2$  на оси  $sp^2$ -H и  $(CH_2)_n$  на оси  $sp^3$ -H [5].

Между этими областями лежит участок  $\alpha$ -C:H, где доля водорода в соединениях колеблется от 20-25% до 60%.

## **2. Методы получения алмазоподобных пленок**

Для получения алмазоподобных пленок используют различные физические (Physical Vapor Deposition, PVD) и химические (Chemical Vapor Deposition, CVD) методы осаждения. Основным механизмом формирования конечного покрытия заключается в следующем: частицы осаждаемого материала непосредственно контактируют с поверхностью твердотельной подложки, существенная часть частиц после осаждения на поверхности подложки либо адсорбируется на ней (PVD), либо, вследствие химической реакции с поверхностью, образует новое соединение, которое остается на поверхности (CVD). Этими частицами могут быть атомы, ионы атомов, молекулы, ионизированные молекулы или маленькие кусочки материала, как заряженные, так и незаряженные. В PVD методах средой-источником, как правило, служит твердое тело, а в CVD - газ (углеводород, такой как метан).

Для выращивания пленок DLC чаще всего используют методы распыления углеродной мишени и осаждения из плазмы [6].

Каждый метод характеризуется скоростью осаждения, качеством и однородностью получаемого покрытия. Выбор метода дает существенный вклад в конечную структуру и свойства выращиваемой пленки.

### **2.1. Метод плазмохимического газофазного осаждения**

Процесс плазмохимического газофазного осаждения - это процесс, включающий в себя химическую реакцию в газовой фазе при низком давлении с использованием высокочастотной плазмы, происходящую над поверхностью твердой подложки, и в результате которой происходит осаждение конечного продукта реакции на ее поверхность.

Химические (CVD) методы создания алмазоподобных пленок такие как: термический метод (с горячей проволокой), плазменный метод (плазма тлеющего разряда, высокочастотная плазма, СВЧ-плазма), требуют активации углеродсодержащих молекул исходного продукта реакции.

На рис. 2.1 представлены две экспериментальные установки [7].

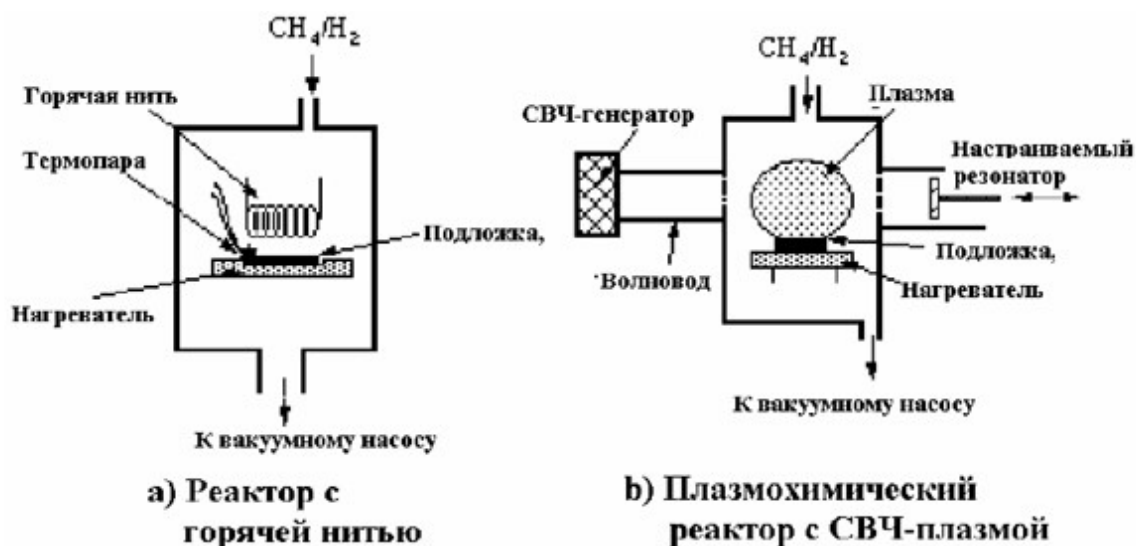


Рис. 2.1 Примеры двух наиболее общих типов CVD-реакторов низкого давления: (а) реактор с горячей нитью, (б) плазмохимический CVD-реактор с СВЧ-плазмой

Методом плазмохимического газофазного осаждения получают водородосодержащие пленки  $\alpha\text{-C:H}$  [8,9,10].

Также у метода плазмохимического газофазного осаждения много преимуществ:

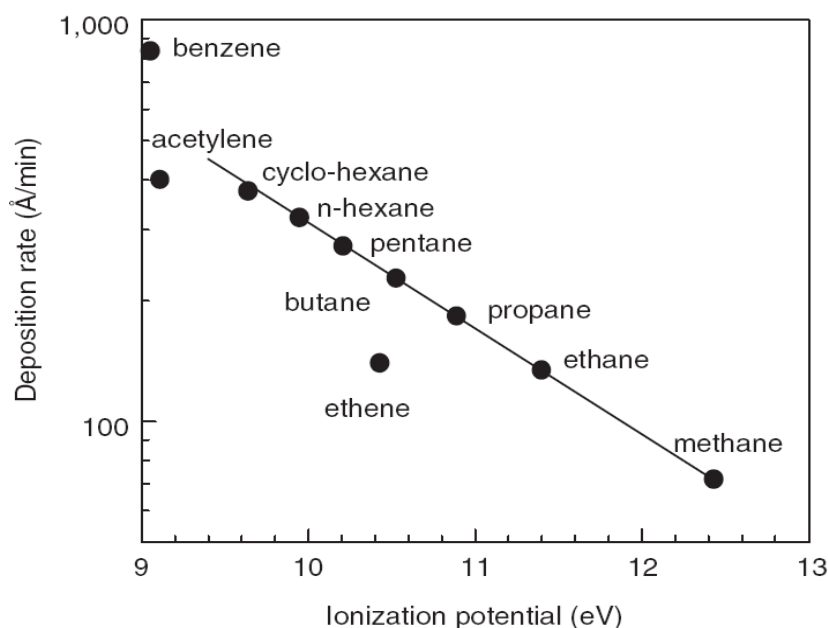
1. Возможность независимо изменять параметры процесса;
2. Высокая управляемость (контроль потока заряженных частиц магнитным полем и электрическим полем);



3. Возможность нанесения пленок на подложки из различных материалов;
4. Низкая стоимость.

### 2.2. Влияние длины углеводородов на скорость и свойства водородосодержащих пленок $\alpha$ -C:H

Для получения  $\alpha$ -C:H выбираются углеводороды с учетом скорости роста пленки, которая связана с потенциалом ионизации углеводорода [5], как показано на рис.2.2. Ненасыщенные молекулы с низким потенциалом ионизации, такие как ацетилен, дают более высокие скорости роста, чем метан.



*Рис. 2.2. Зависимость скорости роста  $\alpha$ -C:H от потенциала ионизации углеводорода*

Ацетилен- источник с наименьшим содержанием водорода [11], при этом пленки, с использованием ацетилена, получаются плотными и твердыми. На рисунке 2.3 представлена зависимость плотности  $\alpha$ -C:H от энергии, приходящейся на один ион C, для разных углеводородных прекурсоров.

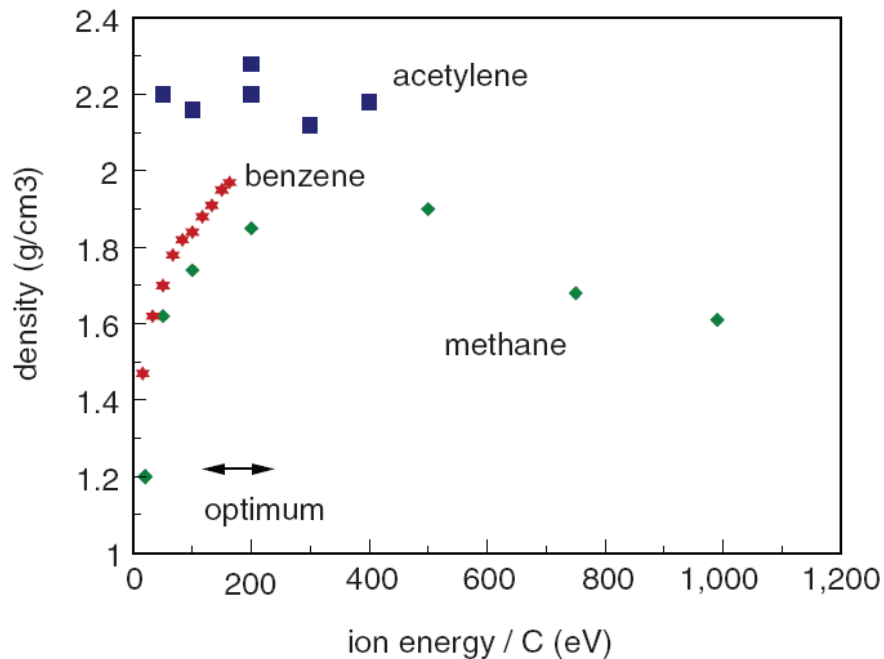


Рис.2.3 Зависимость плотности  $a$ -C:H от энергии, приходящейся на один ион C, для разных углеводородных прекурсоров

Однако, ацетилен имеет ряд недостатков: большое количество (порядка 1%) примесей, необходимость прикладывать высокие напряжения для получения нужной энергии в расчете на один ион C.

### 3.Внутренние остаточные напряжения в пленках

В пленках, подвергающихся в процессе роста ионной бомбардировке, возникают высокие внутренние механические напряжения (ВМН – внутренние механические напряжения). Величина ВМН зависит от энергии взаимодействия иона с растущей пленкой, в расчете на один атом поверхности[12,13].

ВМН влияют на физические свойства пленки и подложки. Чрезмерные сжимающие напряжения в DLC-пленках могут вызывать необратимые механические повреждения, в том числе, отслоение пленки.

Модуль внутренних напряжений связан с микроструктурой пленки, которая зависит от различных параметров осаждения [12]. На рис.3.1 представлена

зависимость внутреннего напряжения от энергии, приходящейся на один атом, т.е. от энергии налетающей частицы.

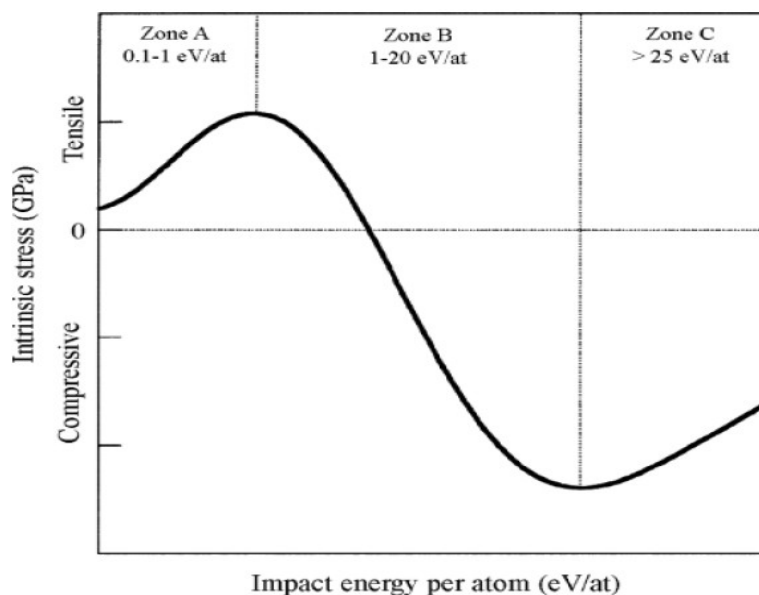


Рис. 3.1. Идеализированная зависимость внутренних напряжений от энергии падающих частиц

При облучении пленок частицами с низкими энергиями, в пленках возникают растягивающие напряжения, описываемые моделью релаксации границ зерен (РГЗ), которая была разработана для поликристаллических пленок.

Когда пленка растет из изолированных друг от друга атомных кластеров (компактная обособленная группа связанных друг с другом атомов), образуя зерна (или колонки), возникают силы притяжения, действующие между зернами, вызывая упругую деформацию (или релаксацию) границ зерен. Эти силы притяжения уравновешиваются растягивающими силами внутри зерен или колонок, возникающими из-за деформации, вызванной адгезией пленки к подложке. Пленка не отслаивается, так как силы адгезии больше растягивающих сил. Эта модель адаптирована к аморфным пленкам, показывая их колончатую (или волокнистую) микроструктуру.

При облучении пленок частицами с высокими энергиями микроструктура пленки изменяется: происходит уменьшение зерен, пространств между

колонками убирает причину возникновения растягивающего напряжения. Таким образом, растягивающее напряжение уменьшается, становится равным нулю, хотя интенсивность осаждения частиц на поверхность увеличивается. При дальнейшем росте пленки происходит переход растяжение-сжатие и увеличение сжимающего напряжения до максимума (рис. 3.1, зона В).

Установлено, что при получении алмазоподобных пленок методом плазмохимического осаждения добавка водорода к метану в реакционную смесь ослабляет остаточные механические напряжения в выращенных пленках, а также сильно уменьшает скорость их роста.

### 3.1. Влияние ионного облучения на ВМН

Ионное облучение можно использовать для изменения приповерхностной структуры материалов с целью изменения их свойств. В частности, ионное облучение может также использоваться для контролируемого изменения напряжений в DLC пленках [15].

Были проведены эксперименты по облучению ионами  $P^+$ ,  $PF_4^+$  пленок алмазоподобного углерода; доза доходила до  $5 \times 10^{15}/\text{см}^2$ . На рис. 3.2 представлена зависимость изменения ВМН от дозы ионов.

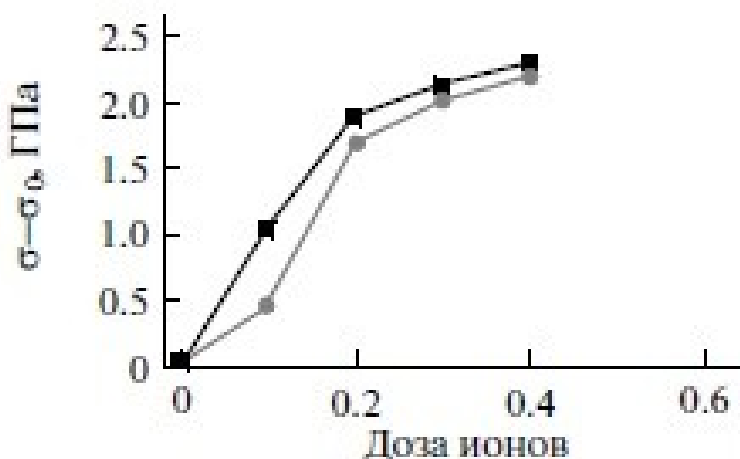


Рис. 3.2. Зависимость изменения напряжений в алмазоподобной пленке от дозы облучения различными ионами: атомарными ( $P^+$ , кружки) и

молекулярными ( $PF_4$ , квадраты).

Измерение толщин и морфологии поверхностей пленок производилось с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ).

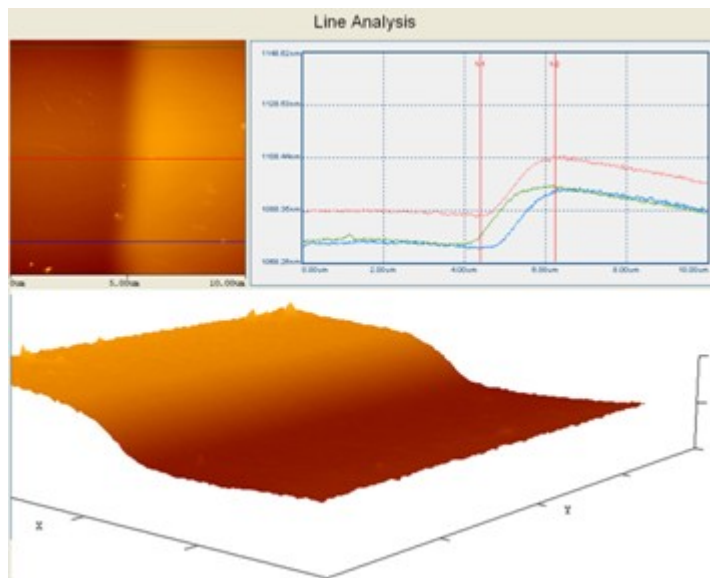


Рис. 3.3. АСМ изображение ступеньки между облученным и необлученным участком DLC-пленки [15]

Толщина плёнки определялась на границе раздела подложки и осажденной пленки. Все полученные пленки были гладкими (среднеквадратичная шероховатость не превышала 0,2 нм). На рис.3.3 видно, что облучение готовых пленок ионами приводит к сильному свеллингу (увеличению толщины) образцов. Также было показано, что быстрый рост толщины, имеющий место на начальном этапе постепенно прекращается с увеличением дозы ионов. Также обнаружено снижение напряжения сжатия вплоть до перехода в растягивающее напряжение. При дальнейшем увеличении дозы рост растягивающих напряжений прекращается и их величина выходит на насыщение [15]. То есть, толщина и напряжения ведут себя сходным образом. При этом исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показывает, что происходит увеличение концентрации  $sp^3$  гибризованных связей от 15 до 30% при одновременном зеркальном снижении концентрации  $sp^2$ -гибризованных связей.

Очевидно, что обнаруженное в [15] поведение свойств алмазоподобной пленки связано не только с изменением концентрации алмазных связей, но и с перестройкой графитовых. В то же время, до сих пор этот вопрос никем не исследовался.

## Постановка задачи

Итак, алмазоподобные пленки аморфного углерода интенсивно исследуются в связи с тем что, они легко приспособляются к различным подложкам и обладают рядом важных свойств: низкий коэффициент трения, высокая механическая твердость, большая износостойчивость.

Однако, в процессе роста пленок возникают высокие ВМН, которые влияют на физические свойства как пленки, так и подложки. Поэтому определение и умение управлять величиной ВМН привлекают интерес. Облучение готовых DLC пленок как атомарными, так и молекулярными ионами является одним из способов управления величиной остаточного механического напряжения в них. В то же время, до сих пор не ясно, какие перестройки структуры графитовых связей происходят при ионной бомбардировке.

Учитывая вышесказанное, передо мной была поставлена задача:

- изучить влияние облучения алмазоподобных пленок атомарными и молекулярными ионами.

Для этого наиболее удобно использовать метод комбинационного рассеяния света при возбуждении на длинах волн от ультрафиолета до красного, поскольку данная методика чувствительна именно к  $sp^2$  связям, а изменение длины волны позволяет проследить их строение.

## 4. Методика эксперимента

### 4.1. Экспериментальная установка

Для изготовления пленок использовалась экспериментальная установка для напыления методом высокочастотного плазмохимического газофазного осаждения [16]. Схема установки приведена на рис.4.1.

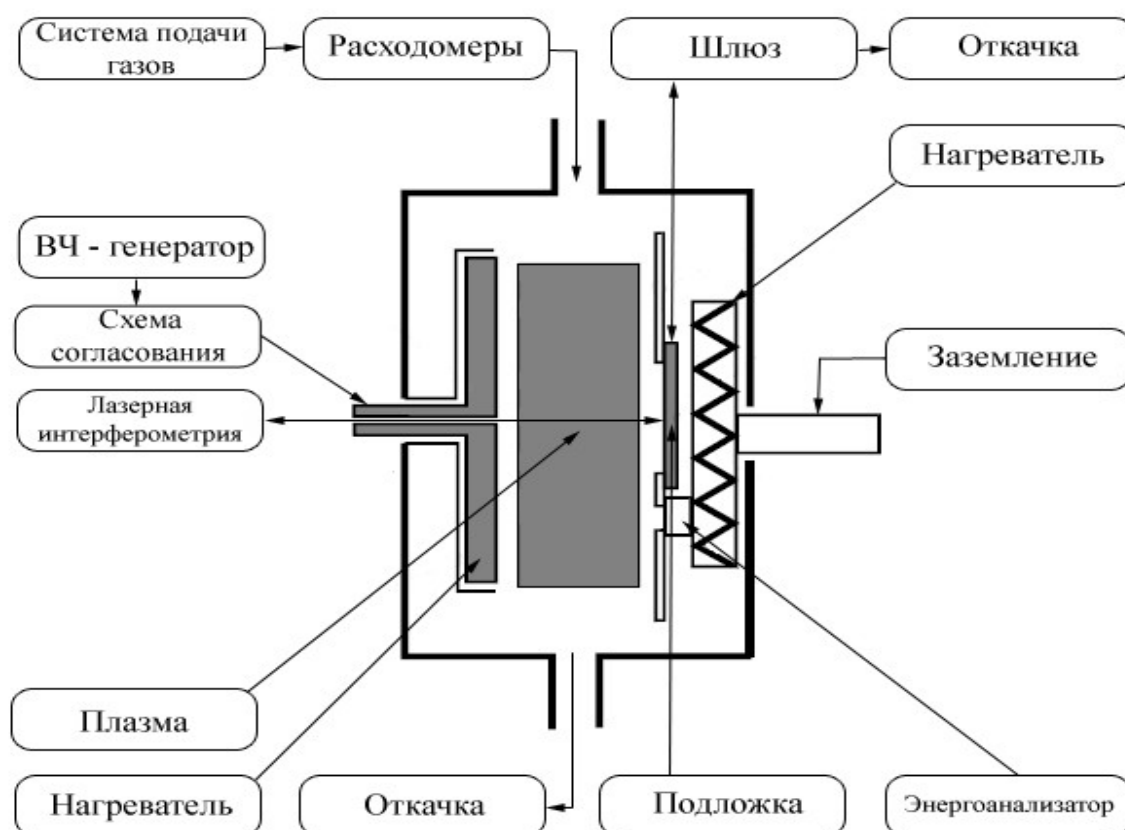


Рис.4.1 Экспериментальная установка

Состав установки:

- ❖ реактор, в котором расположены два плоскостных электрода, между которыми зажигается ёмкостной высокочастотный разряд;
- ❖ шлюзовая камера с кассетой на пять подложек;
- ❖ системы подачи газа на 6 каналов;
- ❖ вакуумная система;



- ❖ системы нагревателей;
- ❖ системы подачи ВЧ мощности;
- ❖ лазерный интерферометр;
- ❖ четырёхсеточный анализатор с тормозящим полем;
- ❖ система измерения и контроля технологических параметров.

Реактор представляет собой камеру размером 500x500x500 мм со съёмными боковыми фланцами. Внутри камеры вертикально расположен заземлённый электрод, он представляет собой прямоугольник с размерами 230x230 мм<sup>2</sup>. В центре заземленного электрода имеется отверстие диаметром 80 мм, где размещаются подложки.

В непосредственной близости от места установки подложек располагается отверстие для энергоанализатора. ВЧ-электрод диаметром 220 мм закреплён на боковом фланце (электрод экранирован). Зазор между электродом и экраном составляет примерно 1 мм. В центре электрода имеется отверстие с диаметром 5 мм для контроля скорости роста пленки методом лазерной интерферометрии. Предусмотрена возможность изменения расстояния между электродами, но во всех рассматриваемых в данной работе экспериментах оно составляло 35 мм. Все металлические части камеры сделаны из нержавеющей стали.

Подача рабочего газа в реактор осуществляется сверху камеры, а откачка – снизу. Система подачи газа позволяет доставлять газ в реактор как в чистом виде, так и приготавливать смеси (это необходимо для легирования).

Система нагревателей состоит из нагревателя стенок реактора и нагревателей электродов. С их помощью обеспечивается температура подложек и ВЧ-электрода до 400°C.

Система подачи ВЧ мощности состоит из ВЧ генератора со встроенной системой измерения ВЧ мощности и устройства согласования. В данной работе

использовался генератор с частотой 40 МГц и максимальной мощностью 1 кВт. Также существует возможность подачи постоянного смещения на электрод с помощью внешнего источника питания.

На данной установке реализована возможность наблюдения за толщиной растущей плёнки в реальном времени посредством лазерного интерферометра.

## 4.2. Методы исследования алмазоподобных пленок

### 4.2.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС (XPS))-информативный метод исследования нано-размерных пленок.

В основе данного метода лежит явление фотоэффекта (рис. 4.2.), которое заключается в эмиссии фотоэлектронов при падении фотонов на поверхность твердого тела.

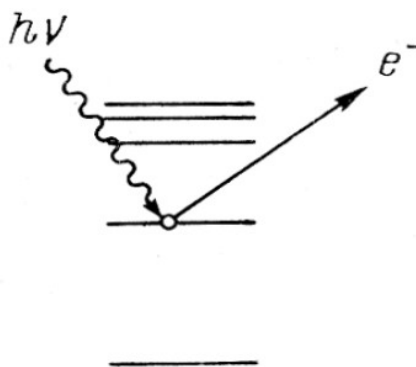


Рис.4.2. Явление фотоэффекта

Спектр фотоэлектронов, получаемый в эксперименте, содержит различные группы электронов, образующихся как в результате взаимодействия рентгеновского излучения с атомами вещества, так и в результате взаимодействия фотоэлектронов с энергетической структурой твердого тела в процессе их движения к поверхности.

К первой группе относятся характерные линии фотоэлектронов, полученные при ионизации внутренних электронных оболочек атомов и валентной зоны образца, а также образующихся в результате Оже-процессов.

Ко второй группе относятся «плазмоны» и сателлиты (слабые спектральные линии, смежные с яркой) встряски, где «плазмоны» - особенности спектра, обусловленные потерями энергии фотоэлектронов на возбуждение коллективных колебаний электронов в зоне проводимости образца. Они располагаются на спектре после основной линии со стороны больших энергий связи. Сателлиты встряски- результат процессов релаксации атома из состояния возбужденного иона в основное состояние, при котором энергия фотоэлектрона уменьшается на соответствующую величину. От сорта атомов и от особенностей взаимодействия атомов между собой зависит положение и интенсивность сателлитов. Электроны, испытавшие многократное неупругое рассеяние на пути к поверхности, формируют характерный фон, возрастающий ступенчато в сторону увеличения энергии связи после каждой линии спектра.

Вероятность взаимодействия электрона с веществом много больше вероятности взаимодействия фотона с веществом, что приводит к существенной разнице между глубиной проникновения ионизирующего излучения (микроны) и глубиной выхода фотоэлектронов (десятки ангстрем). Таким образом, поверхностную чувствительность РФЭ-спектроскопии определяет тот факт, что только фотоэлектроны, возникшие в тонком слое в несколько десятков ангстрем, имеют ненулевую вероятность покинуть твердое тело без рассеяния [17].

РФЭС обладает высокой поверхностной и элементной чувствительностью, что является наиболее важным при исследовании пленок, толщина которых не превышает нанометровых размеров. Данная методика позволяет исследовать границу раздела пленка-подложка и реакции, которые протекают там во время температурных и радиационных воздействий [18].

Также метод РФЭС позволяет исследовать внешние и внутренние электронные оболочки атомов и молекул, уровни энергии электронов в твёрдом теле (в частности, распределение электронов в зоне проводимости), также метод РФЭС применим к веществу в различных агрегатных состояниях: газообразном,

жидком, твердом. Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии применяется для исследования химических связей, так как от химических сдвигов зависят энергии связи электронов во внутренних оболочках атомов.

#### 4.2.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Рамановская спектроскопия (спектроскопия комбинационного рассеяния)– это молекулярная спектроскопия для наблюдения за неэластично рассеянным светом, позволяющая идентифицировать вибрационные состояния (фононы) молекул. Именно поэтому рамановскую спектроскопию удобно использовать для регистрации изменений в молекулярной структуре связей.

Рамановский эффект наблюдается в рассеянном свете от образца, поэтому спектроскопия комбинационного рассеяния имеет ряд преимуществ: не требует специальной подготовки образца и нечувствительна к полосам поглощения.

Основной идеей метода КРС-спектроскопии- является облучение образца монохроматическим пучком света (обычно от лазера) и регистрация спектра рассеянного образцом излучения с последующей расшифровкой полученного спектра путем сравнения полученных частот колебаний с характеристическими, которые уникальны для каждого вещества[19].

В любом спектрометре имеются три основных компонента: источник возбуждения (лазер), аппарат получения сигнала от образца(оптоволоконный датчик), детектор. Поскольку рамановская спектроскопия основана на измерении изменений в длинах волн, обязательно необходим источник монохроматического возбуждения, важно, чтобы частота лазера была чрезвычайно стабильной, иначе, это приводит к неточностям в получаемых спектрах. Кроме того, следует использовать узкополосный лазер, так как качество рамановских пиков зависит от четкости и точности источника возбуждения света.

С помощью данного метода можно: определить частоты колебательных мод, установить симметрию исследуемого образца, определить содержание легирующих примесей, а также распределения упругих деформаций и т.д.

#### 4.3. Условия проведения эксперимента

Для выполнения поставленной задачи были проведены серии экспериментов по напылению пленок. Следующие параметры в установке по PECVD при осаждении пленок оставались постоянными:

- давление  $P=30\text{мТорр}$ . При таком давлении обеспечивается наиболее равномерное и устойчивое горение разряда;
- частота  $f=40\text{ МГц}$ . Желательна максимальная частота, т.к. при ее увеличении возрастает скорость напыления и улучшаются свойства напыляемого материала. С другой стороны существует ограничение – необходимость согласования,  $56\text{ MHz}$  – максимальная частота, возможная на данной установке при существующей конструкции ВЧ электрода;
- расход  $Q=1\text{л/ч.}$ , обеспечивающий рабочее давление ( $30\text{мТорр}$ ) при постоянной производительности насоса АВР-50;
- температура подложки ( $T=300^\circ\text{C}$ ).

Использовалась трехступенчатая процедура предварительной обработки подложки для обеспечения лучшей адгезии пленки к подложке, для предотвращения разрыва твердых DLC-пленок с высокими внутренними механическими напряжениями.

1. Травление в плазме кислорода при нагреве от комнатной температуры до  $350^\circ\text{C}$  для удаления остаточных органических загрязнений подложки;
2. Отжиг при  $350^\circ\text{C}$  в вакууме порядка  $10^{-6}\text{ Торр}$  для удаления остатков воды и иных летучих веществ;
3. Травление в плазме водорода для активации поверхности подложки.

Ионное облучение проводилось на промышленном ускорителе ( $500\text{ кэВ}$ ) фирмы HVEE (High Voltage Engineering Europe). Образцы облучались

ускоренными ионами  $P^+$  и  $PF_4^+$  с энергиями 2.1 кэВ/аеи. Диапазон флюенса ионов составлял  $0.5-2 \times 10^{-15}$  см<sup>-2</sup>. Данные ионы создавали в пленках каскады столкновений различной плотности.

## 5. Экспериментальные результаты и их обсуждение

### 5.1. Исследования пленок с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния

Ранее [3] было обнаружено снижение внутренних напряжений с ростом дозы ионов, а также сильный свеллинг пленок, возникающий после ионной бомбардировки. Кроме того, известно [20, 21], что плотность каскадов смещений, образующихся при торможении ускоренных ионов в мишени, может существенно влиять на изменение ее свойств с ростом дозы облучения. С помощью Рамановской спектроскопии, зная расположение характерных пиков, можно выявить информацию о качестве и микроструктуре образца.

На рис. 5.1. показаны спектры комбинационного рассеяния исходных алмазоподобных пленок при возбуждении на различных длинах волн. На них видны следующие основные особенности. Характерные линии вблизи 500 см<sup>-1</sup> и 900 см<sup>-1</sup> возникают при рассеянии от кремниевой подложки. Первый кремниевый пик от подложки - стандартный однофононный пик, второй - двуфононный пик. Далее в диапазоне 1000 – 1600 см<sup>-1</sup> располагается широкий максимум, обусловленный рассеянием света на углеродной пленке. Он состоит из двух характерных пиков, традиционно называемых D- и G- пиками. Еще дальше, вблизи 2750 см<sup>-1</sup> (точное положение зависит от длины волны источника возбуждения), находится 2D-пик. В графите он отображает число графеновых слоев в исследуемом материале, а в алмазоподобных пленках может возникать от C-H связей. Однако, точных данных об этом в литературе не найдено, поэтому мы не будем его анализировать.

Характерный для аморфных углеродных пленок сложный максимум, состоит из двух, называемых D (в районе 1330 см<sup>-1</sup>) и G (в районе 1550 см<sup>-1</sup>) пиков,

которые отвечают возбуждению  $sp^2$ -гибридизированных связей в пленках [22]. Также на рис. 5.1. хорошо видно, что положение максимумов D- и G-пигов зависит от длины волны возбуждения. Обе эти линии, D и G, связаны с наличием графитовой связи (атомы углерода находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации): пик G обусловлен колебаниями связей пар атомов  $sp^2$  в кольцах и цепях, пик D обусловлен дышащими (форма гексагона во время колебаний сохраняется, а размер осциллирует относительно среднего равновесного положения) колебательными модами атомов  $sp^2$  в кольцах. Таким образом, положение и полуширина пиков могут использоваться для определения параметров структуры пленок.

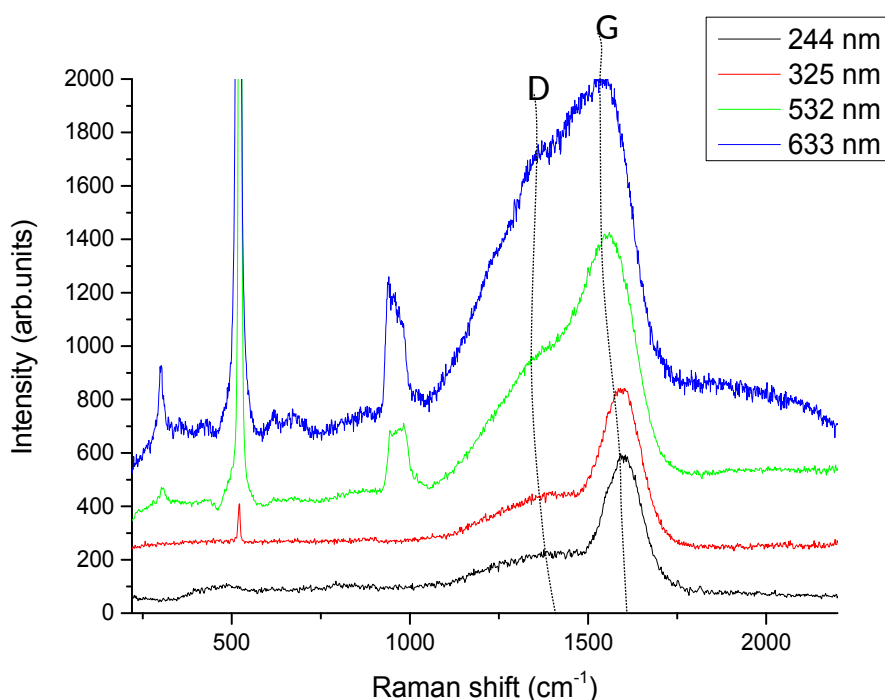


Рис.5.1. Спектры комбинационного рассеяния исходных алмазоподобных пленок. Длины волн источника возбуждения: 244 нм (черный), 325 нм (красный), 532 нм (зеленый), 633 нм (синий)

Для детального анализа и определения свойств пленки необходимо провести разложение широкого углеродного пика на D- и G -линии. Для этого, поскольку структура а-C:H пленок представляет собой набор беспорядочно ориентированных групп атомов, мы, в соответствии с предложенным в

работах [22-24], будем использовать гауссовы кривые. Фон примем линейно зависящим от величины рамановского сдвига [22, 24]. Пример разложения и результирующей функции приведен на рис.5.2. Видно, что такой подход позволяет вполне удовлетворительно описать экспериментальные данные. Для анализа использовались следующие параметры гауссовых пиков: положение максимумов (D-peak position, G-peak position), отношение высот ( $I_D/I_G$ ), ширина пика G на полувысоте (G-FWHM). Согласно опубликованным ранее данным [1, 22, 24], такой набор параметров, определенный при возбуждении на разных длинах волн, позволяет сделать вывод о структуре sp<sup>2</sup> связей в алмазоподобной пленке.

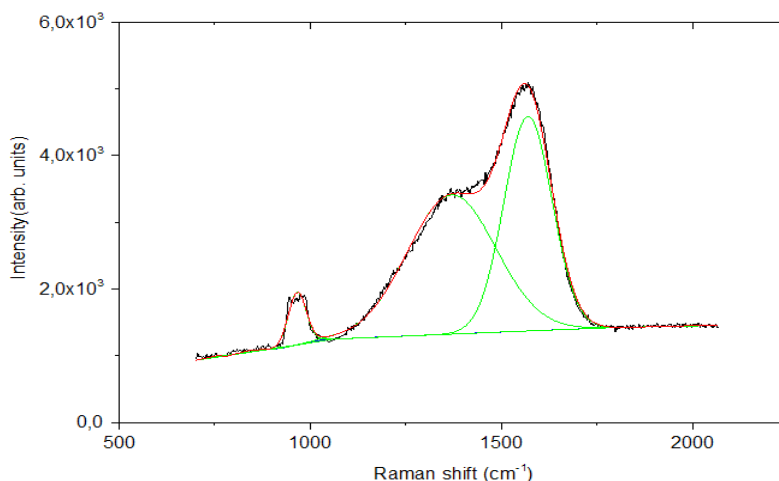


Рис 5.2. Пример разложения спектра комбинационного рассеяния на гауссовские компоненты. Использована исходная пленка, фон аппроксимирован прямой линией

На рис. 5.3 показаны спектры с возбуждением с различными длинами волн от образцов, облученных ионами P<sup>+</sup> и PF<sub>4</sub><sup>+</sup>. Доза была одинакова и составляла 0.15 DPA. Видно, что после бомбардировки разными ионами положения D- и G- пиков не совпадают. Причем сдвиг более выражен для пленок, облучавшихся атомарными ионами P<sup>+</sup>. Особенно ярко этот эффект выражен при возбуждении видимым светом (см. Рис.5.3).



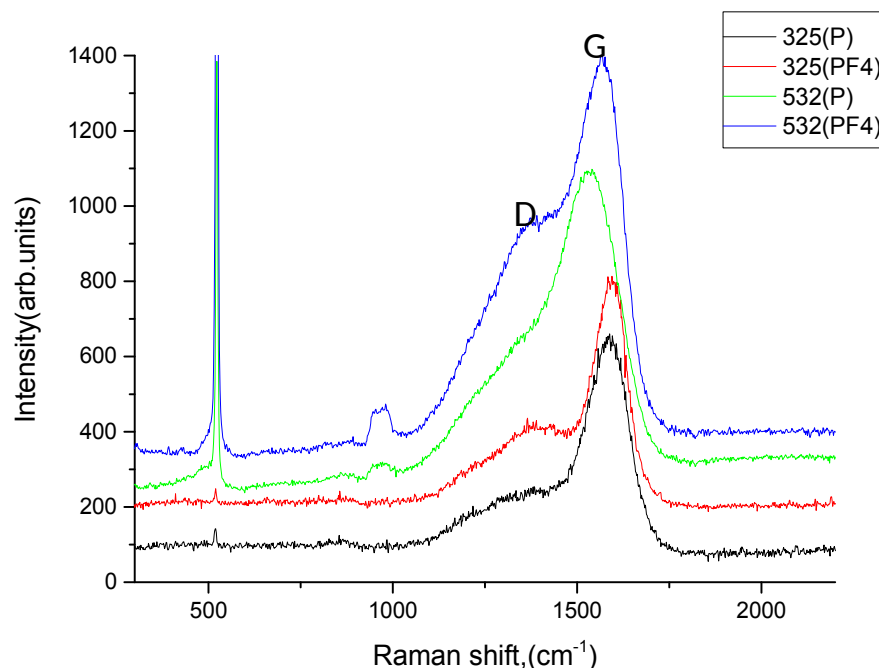


Рис. 5.3. Спектры комбинационного рассеяния алмазоподобных пленок при облучении ионами  $P^+$  и  $PF_4^+$  (0.15 DPA). Длины волн источника возбуждения и типы ионов: 325 нм,  $P^+$  (черный), 325 нм,  $PF_4^+$  (красный), 532,  $P^+$  нм (зеленый), 532,  $PF_4^+$  нм (синий)

Из рисунка 5.1 видно, что пики D и G в спектрах комбинационного рассеяния исходных алмазоподобных пленок находились вблизи 1350 нм и 1610 нм, соответственно. Для сравнения, положения пиков в случае пленок, облучавшихся ионами (рис 5.3), с ростом длины волны возбуждения, сдвигаются в область более низких частот.

Итак, облучение атомарными и молекулярными ионами по-разному влияет на положение и другие характеристики пиков. Для того, чтобы проследить эти изменения более детально, были построены зависимости положения максимума и полуширины G-пика (рис.5.4) от длины волны возбуждения, как для исходных, так и для облученных образцов. Из рис.5.4 видно, что во всех случаях положение пика G смещается в область меньших частот с ростом длины волны возбуждения. Облучение молекулярными ионами практически не сказывается на ходе этих зависимостей, тогда как бомбардировка

атомарными ионами фосфора приводит к заметному смещению положения максимума пика G в область меньших значений. Особенно сильно этот эффект заметен при возбуждении видимым светом. Полуширина пика G растет с ростом длины волны накачки, а облучение приводит к разнонаправленному ее изменению. После бомбардировки атомарными ионами G\_FWHM несколько увеличивается, тогда как после облучения молекулярными ионами наоборот, уменьшается.

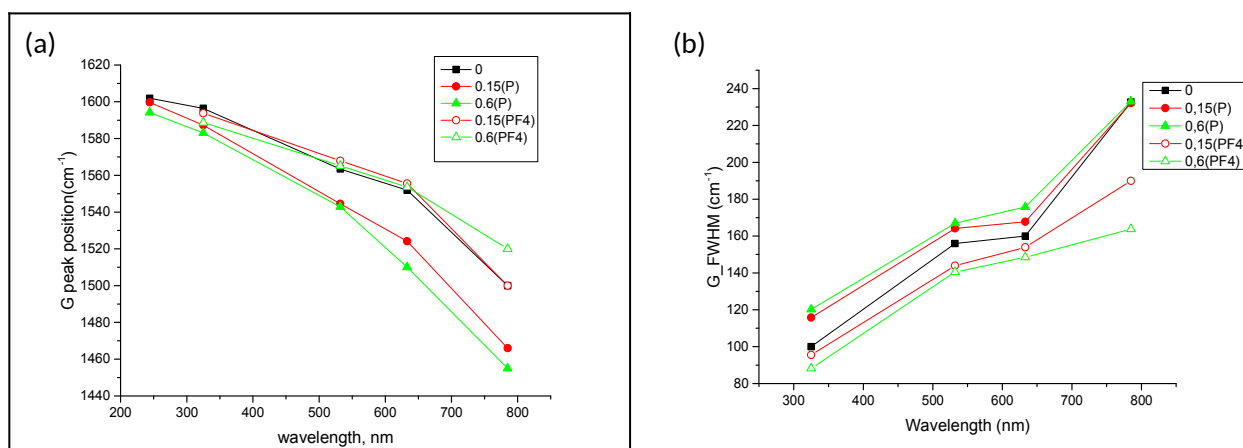


Рис.5.4 Зависимость положения максимума (a) и полуширины (b) пика G в спектрах комбинационного рассеяния от длины волны возбуждения при различных дозах облучения атомарными P<sup>+</sup> и молекулярными ионами PF<sub>4</sub><sup>+</sup>: исходная пленка 0 DPA(черный), доза 0.15 DPA(красный), доза 0.6 DPA(зеленый)

Положение и полуширина G-пика определяются строением sp<sup>2</sup> кластеров в алмазоподобной пленке α-C:H. Наблюдаемый на рис. 5.4a сильный сдвиг максимума с ростом длины волны возбуждения (дисперсия) вызван наличием большого разброса размеров и свойств sp<sup>2</sup>-гибридизованных кластеров в пленке. Дисперсия возникает в результате резонансного взаимодействия света с кластерами sp<sup>2</sup> конфигураций, обладающими более широкими π- зонами и, соответственно, более высокими частотами колебаний. Видимое на рис.5.4b уменьшение ширины G-пика с ростом энергии возбуждения (уменьшением длины волны) объясняется тем, что в ультрафиолете происходит резонансное

возбуждение  $sp^2$  кластеров с более широкой зоной, но разброс свойств таких кластеров меньше, чем разброс свойств более узкозонных образований. Подробнее влияние облучения на дисперсию G-пика показано на рис.5.7 и будет рассмотрено ниже.

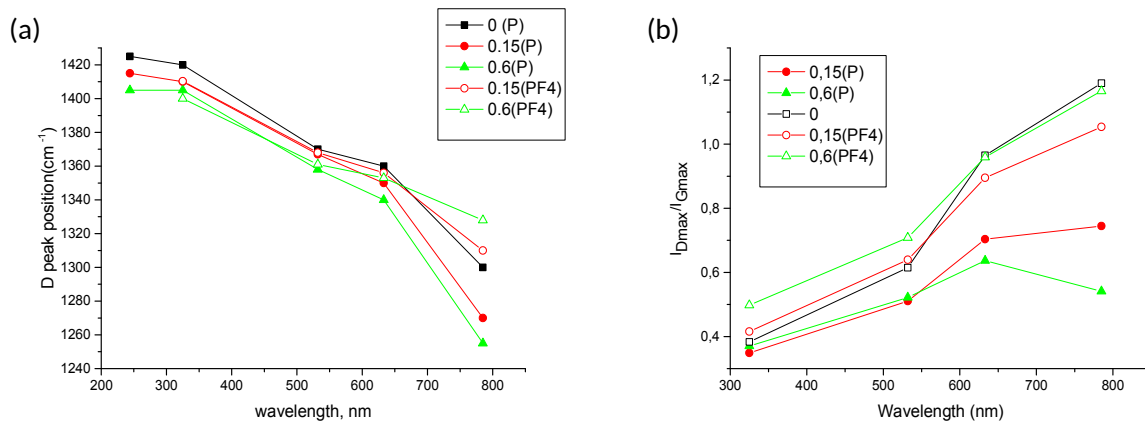


Рис.5.5 (а)-зависимость сдвигов пика  $D$  в спектрах комбинационного рассеяния от длины волны возбуждения при различных дозах облучения атомарными  $P^+$  и молекулярными ионами  $PF_4^+$ : исходная пленка  $0$  DPA(черный), доза  $0.15$  DPA(красный), доза  $0.6$  DPA(зеленый), (б)-зависимости отношения интенсивностей пиков  $D$  и  $G$  в спектрах комбинационного рассеяния от длины волны возбуждения при различных дозах облучения

В то же время, даже возбуждение ультрафиолетом вызывает появление  $D$ -пика. Это означает, что в образцах присутствует большое количество разупорядоченных графитоподобных колец. Положение пика  $D$  также смещается в сторону меньших значений рамановского сдвига с ростом длины волны (рис 5.5а). Более длинные волны возбуждают более крупные кластеры с более узкими запрещенными зонами и более низкочастотными дыхательными модами. Одновременно растет отношение интенсивностей  $I_{Dmax}/I_{Gmax}$  (см. рис.5.5б). Однако известно, что отличие от дисперсии пика  $G$ , отношение  $I(D)/I(G)$  и пик  $D$  имеют максимальную дисперсию для микрокристаллического и нанокристаллического графита, и дисперсия уменьшается при увеличении беспорядка, то есть дисперсия пропорциональна порядку. По мере увеличения беспорядка, отношение  $I_{Dmax}/I_{Gmax}$  для пленок, облучавшиеся атомарными

ионами изменяется меньше, следовательно, такие пленки обладают более неупорядоченной структурой, по сравнению с пленками, облучавшимися молекулярными ионами. Также с увеличением дозы облучения положение пика G практически не изменяется, или смещается в сторону больших сдвигов при бомбардировке молекулярными ионами, но в сторону меньших после атомарного облучения.

Приведем графики зависимости положения пика G и отношения  $I_{Dmax}/I_{Gmax}$  от дозы облучения (рис 5.6).

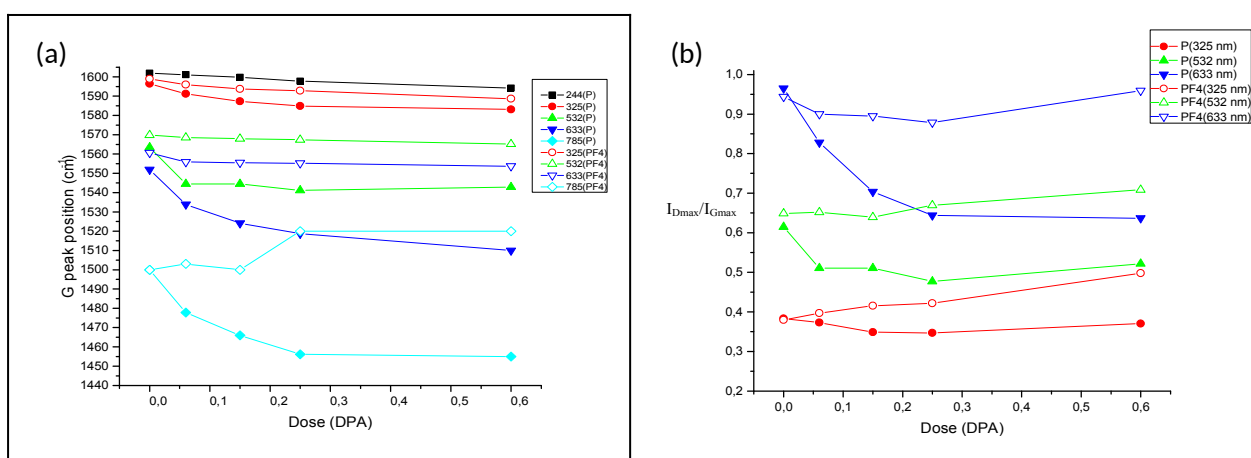


Рис. 5.6. Зависимость (а)- сдвигов G пика и (б)-отношения интенсивностей пиков D и G в спектрах комбинационного рассеяния от дозы облучения (DPA) при различных длинах волн возбуждения: 325 нм(красный), 532 нм(зеленый), 633 нм(синий), 785 нм(голубой)

Из полученных данных следует, что практически линейные графики, соответствуют пленкам с упорядоченной структурой. Графики, которые меняются резко, наоборот, соответствуют образцам с разупорядоченной структурой.

Полученные зависимости подтверждают сделанные ранее заключения о том, что структура пленок, облучавшихся молекулярными ионами более упорядочена по сравнению со структурой пленок, облучавшихся атомарными ионами. пик G, соответствующий низкой степени беспорядка в данном материале. Заметим, что с ростом дозы облучения, пленки, облучавшиеся

атомарными ионами  $P^+$  будут иметь менее упорядоченную структуру, в отличие от пленок, облучавшихся молекулярными ионами  $PF_4^+$ , разрушение которых с ростом дозы оказывается меньше.

Наличие пика D при ультрафиолетовых длинах волн возбуждения является характерным для спектра комбинационного рассеяния ароматических углеводов. Это происходит из-за наличия дыхательных мод колец. Кроме того, очень неупорядоченные аморфные углероды имеют определенное распределение кластеров по размерам и не могут охватывать все частоты дыхательных мод кластеров колец произвольного размера. Поэтому мы ожидаем, что зависимости  $I_{Dmax}/I_{Gmax}$  и положение пика D будут практически постоянными для  $\alpha$ -С:Н, что подтверждается экспериментально.

Важной характеристикой пленок, которая также показывает степень упорядоченности структуры, является дисперсия пика G (рис. 5.7). Она рассчитывалась как разность между положениями пика G при возбуждении в видимом и ультрафиолетовом диапазонах, отнесенная к разности между длинами волн (325 нм и 532 нм).

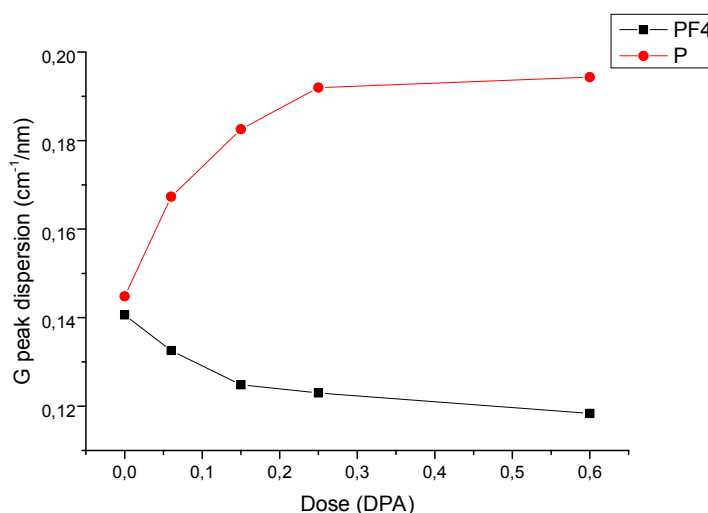


Рис.5.7. Зависимость дисперсии пика G от дозы облучения, для пленок, облучавшихся ионами  $PF_4^+$  (черный),  $P^+$  (красный).

Дисперсия пика G в данном случае, для образцов, облученных молекулярными ионами, спадает плавно, выходит на насыщение. Дисперсия пика G для образцов, облучавшиеся атомарными ионами, растет с ростом дозы облучения, что свидетельствует о сильном разупорядочении структуры пленки.

## Основные выводы

В результате проделанной работы, можно сделать следующие выводы:

1. Выполнено облучение  $\alpha$ -C:H пленок, полученных методом PECVD из метана, атомарными и молекулярными ионами (P, PF<sub>4</sub>).
2. Измерены спектры комбинационного рассеяния образцов. Обнаружено, что облучение атомарными и молекулярными ионами приводит к разной перестройке структуры sp<sup>2</sup> связей в пленках.
3. С ростом дозы облучения в пленках, облучавшихся атомарными ионами, происходит сильное разрушение графитовых колец, образование цепочек.
4. Бомбардировка молекулярными ионами приводит к искажению формы колец, формированию колец неправильной формы, но не вызывает формирование цепочек.

### Список литературы

1. J. Robertson ,*Adv. Phys.* 35, 317 (1986), J. Robertson ,*Mat. Sci. Eng. R.* 37, 129 (2002)
2. Abdul Wasy, G. Balakrishnan, S. H. Lee, J. K. Kim, D. G. Kim ,Argon plasma treatment on metal substrates and effects on diamond-like carbon (DLC) coating properties , *Crystal Research and Technology.* - 2014-01-01.- Vol. 49, iss. 1. - P. 55–62.
3. Karaseov P.A., Podsvirov O.A., Karabeshkin K.V. et al.,*Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 2010. V. 268. P. 3107.
4. W. Jacob and W. Moller, *App. Phys. Lett.* 63, 1771 (1993)
5. P. Koidl, C. Wagner, B. Dischler, J. Wagner and M. Ramsteiner, *Mat. Sci. Forum* 52, 41(1990).
6. S. E. Rodil, R. Olivares, H. Arzate, S. Muhl, *Diam. Relat. Mater.* 12, 931 (2003)
7. P.W. May, *Endeavour Magazine* 19(3), 101 (1995)
8. A.Ya. Vinogradov, A.S. Abramov, K.E. Orlov, A.S. Smirnov, Low temperature plasma enhanced chemical vapor deposition of hard carbon films, *Vacuum*, 73 (2004) 131-135
9. A.S. Smirnov, A.I. Kosarev, M.V. Shutov, K.E. Orlov, T.V. Chernoziumskaya, Charge particles fluxes and energy distributions diagnostics in PECVD-reactor during the growth of silicon- and carbon-based films, *Proc. of “Frontiers in low temperature plasma diagnostics III”*, Saillon, (1999), 179-182
10. A.Ya. Vinogradov, A.S. Abramov, A.S. Smirnov, K.E. Orlov, V.S. Kostylev, Low temperature RF PECVD of hard carbon films: preparation and material characterization, *Presentation on Abstracts of 16<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry*, Taormina, Italy, June 22-27, 2003. p.422.



11. J. Robertson, *Diam. Relat. Mater.* 3, 361 (1994) J. Robertson, *Diam. Relat. Mater.* 3, 361 (1994)
12. Y. Pauleau, *Deposition and processing of thin films*, in H.S. Nalwa (ed.) *Handbook of Thin Film Materials*, Vol. 1, Chap. 9, Academic Press, San Diego, CA, 455 (2002)
13. Y. Pauleau, *Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques*, Elsevier, New York (2006)
14. McCulloch D.G., Peng J.L., McKenzie D.R. et al. ,*Phys. Rev. B.* V. 70. P. 085406.
15. P. A. Karaseov, O. A. Podsvirov, A. I. Titov, K. V. Karabeshkin, A. Ya. Vinogradov, *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2014, Vol. 8, No. 1, pp. 45
16. A. Grill and V. Patel, *Diamond Films & Technol.* 1, 219 (1992).
17. Н. А. Петров, Л. В. Яшина. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Москва: Московский государственный университет имени М. В. Ломоносов, Факультет наук о материалах, 2011. — 3 – 5 с.
18. Дж. Маан, В. Спайсер, А. Либш и др. Электронная и ионная спектроскопия твердых тел ,Л. Фирмэнс, Дж. Вэнник, В. Декейсер. — М.: Мир, 1981. — 467 с.
19. Беккер Ю. Спектроскопия. Москва: Техносфера, 2009
20. Карасёв П.А., Титов А.И., Азаров А.Ю., Кучеев С.О., ФТП. 2009. Т. 43. С. 721.
21. Азаров А.Ю., Титов А.И., ФТП. 2007. Т. 41. С. 7.
22. A. C. Ferrari ,*Solid State Communications* 2007, 143, 47–57.
23. C. Luo, H. Xie, Q. Wang, G. Luo, C. Liu, *Journal of Nanomaterials* 2015, 2015, 1–10.
24. A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phil. Trans. R. Soc. London. A*, 362: 2477 (2004)

25. T. Kohler, T. Frauenheim, and G. Jungnickel, Phys. Rev. B 52,  
11 837(1995)