

УДК 621.375.826
DOI:10.30987/2223-4608-2020-2020-2-35-40

А.Е. Шупенев, к.т.н.,
А.В. Кривошеев, студент,
С.Л. Пономаренко, студент
(МГТУ имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет),
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1)
E-mail: ash@bmstu.ru

Особенности распределения толщины DLC-пленок, получаемых методом импульсного лазерного осаждения

Одним из перспективных методов получения тонких пленок является метод импульсного лазерного осаждения. В силу энергетических особенностей лазерного воздействия на мишень, данный метод широко применяется при создании алмазоподобных структур. Описано получение алмазоподобных структур на лазерной установке PLD-400 с использованием эксимерного излучателя. Методом эллипсометрии исследованы скорости роста и особенности распределения толщины при различных условиях осаждения.

Ключевые слова: алмазоподобные пленки; DLC; тонкие пленки; импульсное лазерное осаждение; эксимерный лазер; эллипсометрия; толщина тонких пленок.

A.E. Shupenev, Can. Sc. Tech.,
A.V. Krivosheev, Student,
S.L. Ponomarenko, Student
(Bauman STU of Moscow (National Research University),
Building 1, 5, 2-d Baumanskaya Str., Moscow, 105005)

Thickness distribution peculiarities of DLS –films obtained by method of pulse laser precipitation

One of the promising methods of thin film manufacturing is a method of pulse laser precipitation. By virtue of energetic peculiarities of laser impact upon a target this method is widely used at the formation of diamond-like structures. The manufacture of diamond-like structures on laser plant PLD-400 with the use of an excimer transmitter is described. Through the method of ellipsometry there is investigated a growth rate and peculiarities of thickness distribution under different conditions of precipitation.

Keywords: diamond-like films; DLS; thin films; pulse laser precipitation; excimer laser; ellipsometry; thin film thickness.

Введение

Алмазоподобные пленки (diamond-like carbon — DLC) привлекают к себе значительное внимание благодаря уникальным свойствам. Дж. Робертсон [1] отметил, что эти покрытия отличает высокая твердость (до 100 ГПа), низкие износ и коэффициент трения, высокое удельное сопротивление, химическая инертность и коррозионная стойкость,

большой коэффициент теплопроводности, биосовместимость.

Пленки из алмазоподобного углерода широко применяются благодаря механическим свойствам, близким к свойствам алмаза. Низкий коэффициент трения и высокая твердость обусловили использование DLC-пленок в качестве защитных износостойких покрытий для режущего инструмента и оптических поверхностей [2, 3].

Способность предохранять механические части с помощью сверхтвердых покрытий, например, в коробке передач, двигателе и трансмиссии, может существенно увеличить сроки службы узлов при пониженном расходе смазки. Нанесение таких покрытий на поверхности трения/скольжения портативной электромеханической техники (фотоаппаратов, видеокамер и т.д.) позволяет сократить расход электроэнергии на ее функционирование, и повысить долговечность [4]. Перспективно использование алмазоподобных покрытий и в условиях космоса благодаря их высокой радиационной стойкости и газобарьерным свойствам [5].

Известны различные методы получения алмазоподобных покрытий: химическое газофазное осаждение (CVD); плазменно-химическое осаждение из газовой фазы; испарение электронным лучом; испарение вакуумной дугой [6]; ионное распыление; магнетронное распыление; импульсное лазерное осаждение (PLD).

Метод импульсного лазерного осаждения примечателен получением покрытий сложных соединений и высокой чистотой, обусловленной малой величиной зоны термического влияния [7] вследствие использования наносекундных импульсов с большим параметром скважности, что позволяет исключить загрязнения, вносимые газовой выделением из разогретых частей обычных испарительных частей [8].

Метод лазерного осаждения заключается в физическом осаждении из паровой фазы, где мощный импульсный лазерный луч фокусируется внутри вакуумной камеры на поверхности мишени, выполненной из материала, который должен быть предварительно нанесен. Этот материал испаряется с мишени и осаждается в виде тонкого слоя на подложке.

Когда лазерный импульс поглощается мишенью [9], энергия сначала преобразуется в электронное возбуждение, а затем в тепловую, химическую и механическую энергию, приводящую к испарению, абляции, образованию плазмы и эксфолиации (отделению верхних слоев). Образованные частицы газоплазменного облака продуктов лазерной абляции перед осаждением на горячую подложку разлетаются в окружающее пространство в виде облака. Этот процесс может происходить в вакууме или в присутствии фонового газа. Использование фонового газа возможно как для управления энергетическим спектром осаждаемых частиц, так и для реактивного

осаждения в целях получения оксидов и нитридов [10].

Перспективным направлением метода PLD является получение алмазоподобных защитных и газобарьерных покрытий. Для алмазоподобных покрытий особое значение имеют вопросы контроля толщины и формы его распределения [11].

Описание эксперимента

Экспериментально исследовано распределение толщины напыленного покрытия по подложке и зависимость толщины слоя от различных факторов. Для этого были получены образцы алмазоподобных пленок методом PLD при различных условиях. Проводились исследования влияния технологических параметров на морфологию пленок, таких, как остаточное давление в камере, энергия импульса, способ очистки образца.

Давление в камере было предварительно снижено до 10^{-3} и 1,0 Па. Плотность мощности излучения на мишени регулировали энергией импульса, значения которой изменяли с помощью регулирования напряжения на аноде, они были равны: 270, 300, 330, 380 мДж. Размеры фокального пятна на мишени составляли 1×3 мм². Предварительную очистку поверхностей образцов проводили с использованием этилового спирта (C₂H₅OH), ацетона (C₃H₆O), плавиковой кислоты (HF).

В ходе эксперимента была использована мишень из неориентированного пиролитического графита после ее установки в вакуумную камеру, давление в которой доводилось до требуемого значения и варьировалось между экспериментами. Был применен лазер эксимерный серии CL 7000 – лазер с поперечным электрическим разрядом в газовой смеси высокого давления, обладающий излучением с длиной волны 248 нм, максимальной энергией импульса 400 мДж, средней мощностью 8 Вт, частотой повторения импульсов 20 Гц и длительностью импульса 20 нс.

Для проведения экспериментов были подготовлены и очищены от жира и внешнего налета девять образцов подложек из ориентированного кремния. Эти кремниевые образцы были закреплены на прямоугольном держателе согласно схеме, представленной на рис. 1.

Подложка была расположена на расстоянии 70 мм от мишени под прямым углом таким образом, чтобы центр подложки соответствовал центру мишени.

Для измерения толщины напыленного слоя

воспользовались методом эллипсометрии, основанном на изменении поляризации света при отражении от тонкой прозрачной поверхности [12], применив эллипсометр «Эллипс-1891-М», обладающий следующими характеристиками: источник света – галогенная лампа; спектральный диапазон – 350...1000 нм; время измерения на одной длине волны

– 1 мс; время измерения полного спектра – 8...20 мс; диаметр светового пучка – 3 мм; углы падения света: 45°, 50°, 55°, 60°, 65°, 70°, 90°.

Достоинством бесконтактных методов, к которым относится эллипсометрия, является неразрушающий характер измерений.

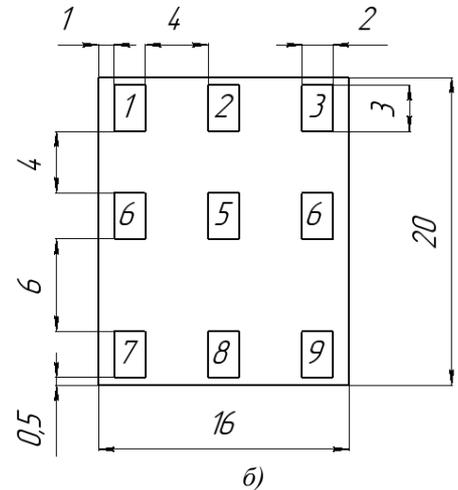
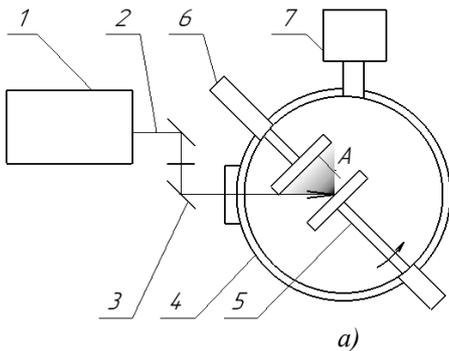


Рис. 1. Схема проведения эксперимента:

a – схема лазерной установки: 1 – лазер; 2 – путь лазерного луча; 3 – оптическая система; 4 – вакуумная камера; 5 – вращающаяся мишень; 6 – подложка; 7 – система насосов; *б* – расположение образцов на подложке (вид А), 1 - 9 – номера образцов (см)

Анализ результатов

Основные результаты эллипсометрии образцов алмазоподобных пленок представлены в табл. 1.

1. Исследование образцов алмазоподобных пленок методом эллипсометрии

№ эксперимента	Давление в камере, Па	Энергия в импульсе, мДж	Толщина покрытия образцов, нм (экспериментальные значения)								
			№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8	№9
1	10 ⁻³	270	27	36	30	47	49	45	23	24	24
2	10 ⁻³	380	33	35	34	26	38	24	33	34	31
3	10 ⁻³	330	40	43	42	44	47	45	34	38	34
4	1	330	31	34	32	35	38	36	20	33	23
5	1	300	48	61	49	54	61	58	55	59	57

На начальной стадии процесса толщина парового слоя значительно меньше размера фокального пятна, поэтому ее можно рассматривать как стадию одномерного расширения газоплазменного облака. По мере его расширения движение облака принимает трехмерный характер. Форма парового облака зависит от режимов испарения и определяет профиль толщины пленки, образующейся при лазерном напылении.

Выражение для распределения осажденной

массы можно получить, интегрируя поток вещества в месте расположения подложки по времени. Для инерционной стадии разлета такое вычисление приводит к следующему выражению [13]:

$$h = h_0 \left(1 + \frac{1}{p} \tan^2 \theta_x + \frac{q^2}{p} \tan^2 \theta_y \right)^{-3/2}, \quad (1.1)$$

где h_0 – максимальная толщина пленки в центре осадка; значения p и q определяются исходя из геометрических размеров эллипсоиды разлета облака [14]; x и y – координаты поло-

жения искомой точки на подложке; z_s – расстояние от мишени до подложки.

При малых углах Θ_x и Θ_y выражение (1.1) совпадает с выражением, которое использовалось в данной статье для расчета теоретических кривых.

В работе [4] описан реальный профиль толщины пленки:

$$h(\Theta_x, \Theta_y) = h_0 \cos^m \Theta_x \cos^n \Theta_y, \quad (1.2)$$

где $m = \frac{3}{p^2}$; $n = \frac{3q^2}{p^2}$;

$$\Theta_x = \text{atan} \frac{x+a}{H} \quad (1.3)$$

$$\Theta_y = \text{atan} \frac{y+b}{H}. \quad (1.4)$$

В выражениях (1.3) и (1.4) приведено шесть параметров, зависящих от условий проведения эксперимента, – это h_0 , H , a , b , m и n ; h_0 – скалирующий коэффициент, изменяющийся в пределах нескольких нанометров и зависит от геометрического расположения образца; H – расстояние от мишени до измеряемой точки на образце (поскольку его изменения при проведении эксперимента незначительны, принято допущение, что $H = \text{const} = 70$ мм); a и b – коэффициенты смещения, в этом случае они равны нулю; m и n – отражают энергетические условия процесса и газодинамические особенности расширения эллипсоида.

Для построения теоретических кривых распределения толщины использовали метод крутого восхождения и с помощью системы Mathcad, получили наилучшие значения этих коэффициентов для каждого случая.

По результатам экспериментов составлены сравнительные диаграммы (рис. 2 и 3) теоретических и экспериментальных значений распределения толщин при изменении энергии с 270 (эксперимент 1) до 380 мДж (эксперимент 2) (см. рис. 2) и давления с 10^{-5} (эксперимент 3) до 10^{-2} торр (эксперимент 4) (см. рис. 3) и неизменных остальных параметров.

Эксперимент достаточно точно описывают теоретические кривые, однако, следует учесть малый объем выборки. В дальнейшем целесообразно увеличить число экспериментов для получения более достоверных результатов.

Согласно полученным результатам, коэффициенты m и n слабо зависят от величины остаточного давления и при увеличении энергии с 270 до 380 мДж, т.е. примерно на 30 %, уменьшаются в 1,4 раза.

По экспериментам установлено, что способы очистки существенно влияют на толщину получаемого покрытия, а использование плавиковой кислоты HF обеспечило наилучшие результаты, и что на толщину покрытия влияет энергия в импульсе, а именно: при увеличении энергии с 270 до 380 мДж толщина увеличивается на 30 %. Уровень вакуума также влияет на толщину напыленного слоя: при уменьшении глубины вакуума с 10^{-3} до 1,0 Па толщина пленки уменьшается на 20 %.

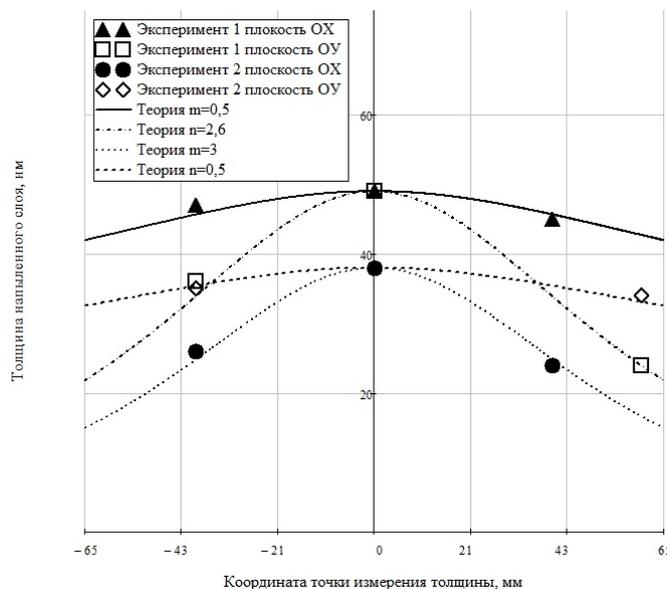


Рис. 2. Сравнительные графики значений теоретического и экспериментального распределения толщины с изменением энергии от 270 (эксперимент 1) до 380 мДж (эксперимент 2) и с остальными параметрами без изменений

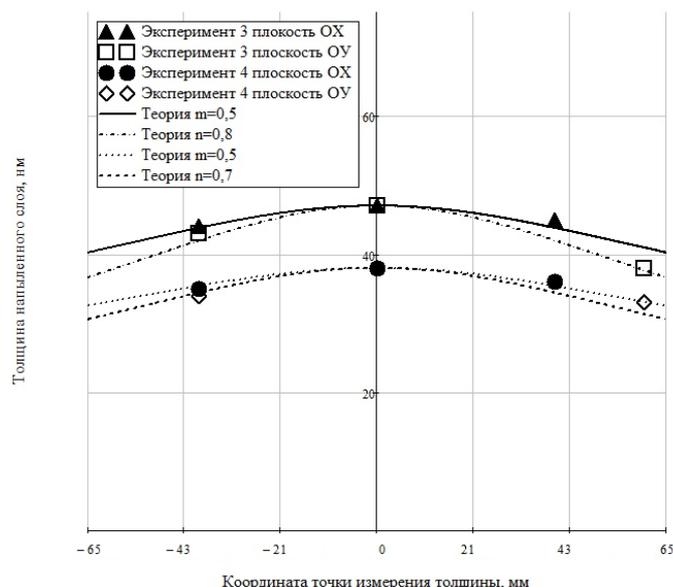


Рис. 3. Сравнительные графики теоретического и экспериментального значений распределения толщины при изменении давления от 10^{-5} (эксперимент 3) до 10^{-2} Па (эксперимент 4) и с остальными параметрами без изменений

Заключение

В ходе экспериментов получены образцы алмазоподобных пленок на кремниевых подложках методом импульсного лазерного осаждения. Эллипсометрия, используемая для измерения толщины напыленного слоя, представляет собой простой, быстрый и достаточно точный метод для исследования особенностей формирования толщины покрытий и нахождения коэффициентов разлета газоплазменного облака продуктов лазерной абляции.

Установлено, что коэффициенты m и n имеют слабую зависимость от величины остаточного давления и при увеличении энергии на 30 % их величина уменьшается в 1,4 раза. На толщину покрытий значительно влияют как остаточное давление в камере, так и энергия лазерной обработки. При увеличении энергии с 270 до 380 мДж относительное изменение толщины составляет 30 %.

Полученные результаты можно использовать в дальнейшем при разработке технологических процессов нанесения однородных алмазоподобных покрытий методом PLD.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Robertson J.F. R. Diamond-like amorphous carbon // Materials Science and Engineering Reports, № 37, 2002, p. 129–281.
2. Osipkov A.S., Bashkov V.M., Belyaeva A.O. Surface hardening of optic materials by deposition of diamond like carbon coatings from separated plasma of arc discharge. [Электронный ресурс]. IOP Conference Series: Materials

science and engineering, 2015. – Режим доступа к журн.: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/74/1/012013/pdf>.

3. Singh S.B., Pandey M., Chand N. Optical and mechanical properties of diamond like carbon coatings deposited by filtered cathodic vacuum arc deposition // Bulletin of Materials Science, 2008, vol. 31, issue 5, pp. 813–818.

4. Tyunina M., Sreenivas K., Bjormander C. An experimental study and modeling of the thickness distribution in pulsed laser deposited ferroelectric thin films // Applied surface science, 1996, no 2, pp. 831–835.

5. Tomilova E., Bashkov V., Mikhalev P. Evaluation of resistance of diamond-like carbon coating to the corpuscular radiation in outer space condition. [Электронный ресурс] IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2015. – Режим доступа к журн.: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/74/1/012017/pdf>.

6. Makeev M.O., Zhukova E.A., Mikhalev P.A. Physical chemical and protective properties of the diamond-like carbon coatings synthesized from separated plasma of electric arc. 5th International Workshop on Computer Science and Engineering: Information Processing and Control Engineering, WCSE 2015-IPCE, 2015, pp. 255–259.

7. Labin L.A., Bulychev A., Kazaryan M.A. Possibilities of using pulsed lasers and copper-vapour laser system (CVL and CVLS) in modern technological equipment. XII International Conference on Atomic and Molecular Pulsed Lasers, DOI: 10.1117/12.2225207–2015. 6 p.

8. Eason R. Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials. Manhattan, John Wiley & Sons, Inc. DOI:10.1002/0470052120–2006. 682 p.

9. Либенсон, М.Н., Яковлев, Е.Б., Шандыбина, Г.Д. Взаимодействие лазерного излучения с веществом (сило-

вая оптика). Ч. II. Лазерный нагрев и разрушение материалов / Под общ. ред. В.П. Вейко. – С-Петербург, НИУ ИТМО. – 2014. – 181 с.

10. Григорьянц, А.Г., Шиганов, И.Н., Мисюрлов, А.И. Технологические процессы лазерной обработки; под ред. А.Г. Григорьянца. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, – 2006. – 664 с.

11. Шупенев, А.Е. Разработка технологии создания высокоэффективных тонкопленочных термоэлектрических материалов методом импульсного лазерного осаждения. Дис. ...канд. техн. наук, 2017.– 133 с.

12. Makeev M.O., Ivanov Yu.A., Meshkov S.A., Gil'man A.B., Yablokov M.Yu. Application of IR ellipsometry to determination of the film thickness of a polytetrafluoroethylene sample modified in direct-current discharge // High Energy Chemistry, 2011, vol. 45, no. 6, pp. 536–538.

13. Анисимов, С.И., Лукьянчук, Б.С., Лучес, А. Динамика трехмерного расширения пара при импульсном лазерном испарении // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1995. – Т. 108. – №1. – С. 240-258.

14. Анисимов, С.И., Лукьянчук, Б.С. Избранные задачи теории лазерной абляции // Успехи физических наук. – 2002. – Т. 172. – №3. – С. 301–333.

REFERENCES

1. Robertson J.F. R. Diamond-like amorphous carbon // Materials Science and Engineering Reports, № 37, 2002, p. 129–281.

2. Osipkov A.S., Bashkov V.M., Belyaeva A.O. Surface hardening of optic materials by deposition of diamond like carbon coatings from separated plasma of arc discharge. [Электронный ресурс]. IOP Conference Series: Materials science and engineering, 2015. – Режим доступа к журн.: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/74/1/012013/pdf>.

3. Singh S.B., Pandey M., Chand N. Optical and mechanical properties of diamond-like carbon coatings deposited by filtered cathodic vacuum arc deposition // Bulletin of Materials Science, 2008, vol. 31, issue 5, pp. 813–818.

4. Tyunina M., Sreenivas K., Bjormander C. An experimental study and modeling of the thickness distribution in pulsed laser deposited ferroelectric thin films // Applied surface science, 1996, no 2, pp. 831–835.

5. Tomilova E., Bashkov V., Mikhalev P. Evaluation of resistance of diamond-like carbon coating to the corpuscular radiation in outer space condition. [electronic resource] IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2015. –

access mode to journal:
<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/74/1/012017/pdf>.

6. Makeev M.O., Zhukova E.A., Mikhalev P.A. Physical chemical and protective properties of the diamond-like carbon coatings synthesized from separated plasma of electric arc. 5th International Workshop on Computer Science and Engineering: Information Processing and Control Engineering, WCSE 2015-IPCE, 2015, pp. 255–259.

7. Labin L.A., Bulychev A., Kazaryan M.A. Possibilities of using pulsed lasers and copper-vapour laser system (CVL and CVLS) in modern technological equipment. XII International Conference on Atomic and Molecular Pulsed Lasers, DOI: 10.1117/12.2225207–2015. 6 p.

8. Eason R. Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials. Manhattan, John Wiley & Sons, Inc. DOI:10.1002/0470052120–2006. 682 p.

9. Liebenson, M.N., Yakovlev, E.B., Shandybina, G.D. *Interaction of Laser Emission with Matter (power optics). Part II. Laser Heating and Material Disintegration* / under the general editorship of V.P. Veiko. – S-Petersburg, SRU ITMO. – 2014. – pp. 181.

10. Grigoriyants, A.G., Shiganov, I.N., Misyurov, A.I. *Technological Processes of Laser Treatment*; under the editorship of A.G. Grigoriyants. – М.: Publishing House of Bauman STU of Moscow, 2006. – pp. 664.

11. Shupenev, A.E. *Technology Development for Creation of High-performance Thin-film Thermo-Electric Materials by Method of Pulse Laser Precipitation*. Thesis for Can. Sc. Tech. Degree, 2017. – pp. 133.

12. Makeev M.O., Ivanov Yu.A., Meshkov S.A., Gil'man A.B., Yablokov M.Yu. Application of IR ellipsometry to determination of the film thickness of a polytetrafluoroethylene sample modified in direct-current discharge. High Energy Chemistry, 2011, vol. 45, no. 6, pp. 536–538.

13. Anisimov S.I. Dinamika trekhmernogo rasshireniya para pri impul'snom lazernom isparenii. [Dynamics of the three-dimensional expansion of vapor with pulsed laser vaporization] / S.I. Anisimov, B.S. Lukyanchuk, A. Luches. Zhurnal eksperimental'noy i teoreticheskoy fiziki [Journal of Experimental and Theoretical Physics], 1995, vol. 108, no. 1, p. 240–258.

14. Anisimov S.I., Lukyanchuk B.S. Izbrannyye zadachi teorii lazernoy ablyatsii. [Selected problems of the laser ablation theory.] Uspekhi fizicheskikh nauk [Advances in Physical Sciences], 2002, vol. 172, no. 3, p. 301–333.

Рецензент д.т.н. А.Г. Григорьянц

