

П.В. ТОЛСТЫХ, М.В. ПУЗЫРЕВ, И.И. АЗАРКО, В.Б. ОДЖАЕВ, С.В. ЖОХОВЕЦ (ГЕРМАНИЯ),  
Г. ГОБШ (ГЕРМАНИЯ)

## НЕРАЗРУШАЮЩАЯ ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКАЯ МЕТОДИКА КОНТРОЛЯ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК

Thin carbon films were deposited on silicon and quartz substrates by pulsed laser deposition technique. Spectroscopic ellipsometry measurements in the spectral range 1,2-5 eV were conducted. The influence of pulse laser energy, substrate temperature and thermal annealing on the optical properties films was investigated. While pulse laser energy increased and  $sp^2$ -carbon phase increased so as the maintenance of other carbon forms.

Интерес к углеродным пленкам (УП), являющимся в настоящее время объектами многих исследований [1-3], обусловлен тем, что по своим свойствам УП могут быть близки как к алмазу, так и к графиту или обладать промежуточными характеристиками. Осаждение углеродных покрытий проводят с целью модификации поверхностных свойств и улучшения эксплуатационных характеристик материалов [4-6]. Высокая твердость и износостойкость пленок позволяют использовать их в качестве упрочняющих покрытий для режущих и сверлильных установок, а химическая инертность и прозрачность в широком диапазоне спектра делает возможным их применение для защиты оптических приборов, в том числе работающих в агрессивных средах.

Среди многообразия методик формирования УП наибольшее распространение получили химическое газофазовое, импульсное лазерное осаждение (ИЛО) и их разновидности [3-6]. Метод ИЛО, широко используемый для получения углеродных и металлических покрытий, применим при обработке поверхности произвольной формы. При этом начальные параметры осаждения и материал подложки широко варьируются.

В данной работе для напыления УП применялись кремниевые (Si) или кварцевые (Q) подложки, температуру которых можно было увеличивать до 225 С. Углеродные пленки осаждали в вакуумной камере ( $P=10^{-3}$  Па) с помощью неодимового лазера, излучающего на длине волны 1064 нм, который формировал пароплазменный поток, выбиваемый из графитовой мишени. Лазерное облучение проводилось сериями моноимпульсов (30 нс) с плотностью мощности от  $3 \cdot 10^7$  до  $1 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>. Оптические характеристики УП исследовали на эллипсометре J.A. Woollam Co. VASE32 в диапазоне энергий фотонов от 1,2 до 5,0 эВ.

В основу данного метода положен тот факт, что состояние поляризации линейно поляризованной монохроматической световой волны в слоистых структурах изменяется при отражении от границы раздела двух сред. Отраженная волна в общем случае поляризована эллиптически. Для получения информации о состоянии поверхности измеряются параметры эллиптической поляризации отраженной световой волны, поэтому этот метод чаще всего называют эллипсометрическим методом, или эллипсометрией. Он позволяет определять толщину и оптические константы, контролировать характеристики пленок на различных этапах их формирования и последующей модификации, в том числе посредством взаимодействия с агрессивными средами в широком интервале температур и давлений.

Эллипсометрические эксперименты обычно прямо не определяют такие параметры образца, как толщина, оптические константы и т. д. Они измеряют величины, которые являются их функциями. После измерений необходимо решить обратную задачу: создать модель для определения параметров образца, которая максимально соответствовала измеренным величинам.

При заданной поляризации падающего света углы  $\Psi$  и  $\Delta$  характеризуют изменение состояния поляризации отраженного света в зависимости от параметров отражающей системы.

Поляризационные углы  $\Psi$  и  $\Delta$ , которые определялись в эксперименте, зависят от угла падения, толщины пленки  $d$  и оптических характеристик пленки и среды  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  и характеризуют отношение амплитуд падающего и отраженного света и связаны с ними соотношением

$$\left(\frac{E_{0s}}{E_{0p}}\right)\left(\frac{E_{1p}}{E_{1s}}\right) = \operatorname{tg}(\Psi)e^{i\Delta},$$

где  $E_0$  - амплитуда падающей,  $E_1$  - отраженной волны. Индексы *sup* соответствуют перпендикулярному и вдоль поверхности образца направлениям.

Коэффициенты преломления  $n$ , экстинкции  $k$ , толщина  $d$ , а также коэффициент поглощения  $\alpha$  углеродных пленок, осажденных на Si- и Q-подложки, определялись в рамках модели, разработанной авторами [7].

Как уже говорилось, по эллипсометрическим параметрам  $\Psi$  и  $\Delta$  непосредственно нельзя определить интересующие нас оптические параметры, можно лишь создать модель, свойства которой будут соответствовать экспериментальным данным. Первоначально рассматривалось несколько вариантов модельных представлений по обработке данных, однако полученные результаты плохо соответствовали эксперименту. Основываясь на работах [8, 9], в которых структура пленки детализировалась как одиночные включения  $sp^3$ -гибридизированных атомов углерода, расположенных в графитоподобной матрице, было решено использовать основную модель из [7]. Однако эта модель требовала корректировки, поэтому для повышения точности подгоночных параметров учитывалось наличие промежуточного слоя подложка-пленка, использовано представление эффективной среды [10] и, кроме того, на основании данных атомно-силовой микроскопии поверхностная шероховатость пленки не рассматривалась. Следует отметить, что даже поправка на реальную шероховатость в несколько нанометров не приводила к значительному отличию подгоночных величин.

На основе предложенной нами модели на рис. 1 приведены экспериментальные (сплошные линии) и рассчитанные (полые значки) спектральные зависимости параметров  $\Psi$  (см. рис. 1 а, б) и  $\Delta$  (см. рис. 1 в, г) пленок, выращенных на Si-подложке при различных температурах. Реальная структура исследованных покрытий хорошо описывается в рамках разработанной модели. Однако некоторые экспериментальные данные не согласуются с расчетными, что, по-видимому, может быть вызвано наличием в образцах иных модификаций углерода [11].

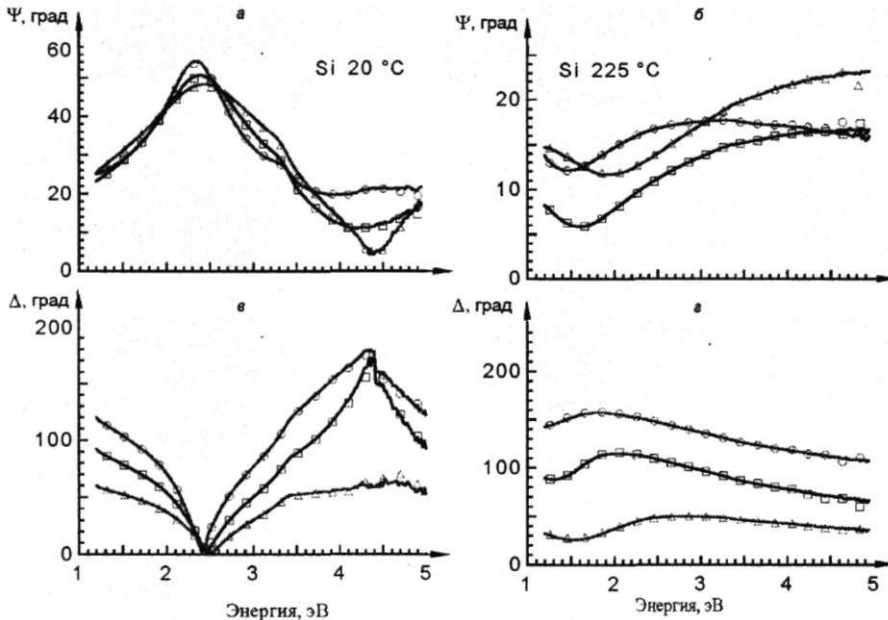


Рис. 1. Спектральная зависимость эллипсометрических параметров углеродных пленок, осажденных методом ИЛО на Si-подложки, от энергии лазерного возбуждения при различных температурах подложки: а, в - 20, б, г - 225 °С

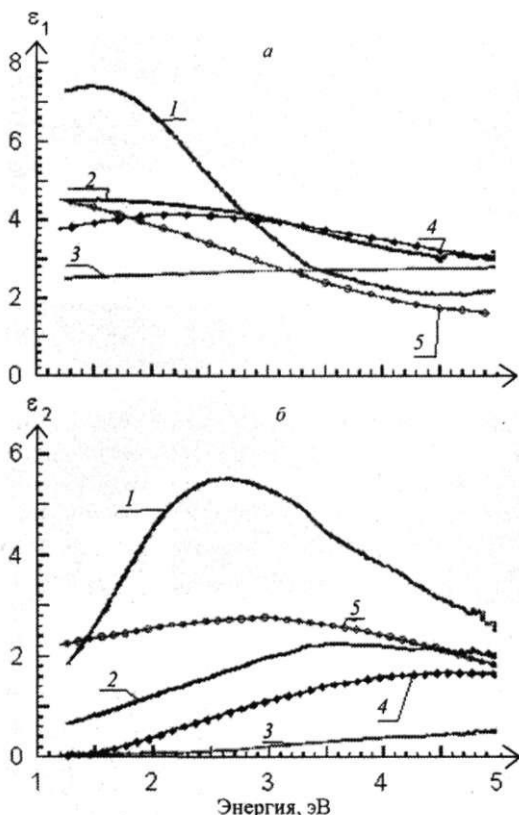


Рис. 2. Спектральная зависимость диэлектрических функций  $\epsilon_1$  – а,  $\epsilon_2$  – б углеродных пленок, осажденных методом ИЛО на Si-подложки, от энергии лазерного излучения. Температура подложки, °С: 1 – 225, 2 – 100, 3 – 20; 4 соответствует  $sp^3$ - и 5 –  $sp^2$ -гибридизированному углероду

изменение содержания алмазной фазы углерода в образцах, напыленных при различных начальных температурах кремниевой подложки. Предполагается, что в этом случае рост оптического поглощения вызван увеличением концентрации графитовой фазы углерода.

С целью определения влияния температуры подложки на коэффициенты преломления, экстинкции и пропускания проводились эллипсометрические исследования образцов на кремниевой и кварцевой подложках, и, как видно из рис. 3, эти ко-

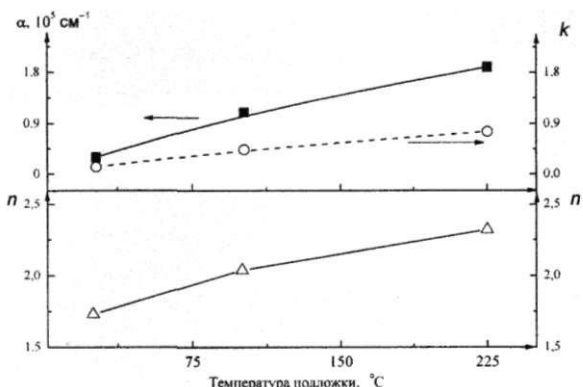


Рис. 3. Зависимости коэффициентов  $n$ ,  $k$ ,  $\alpha$  углеродных пленок, полученных методом ИЛО на кремнии, от температуры подложки. Данные приведены для длины волны фотонного излучения эллипсометра 500 нм

Нами рассчитаны диэлектрические функции (ДФ) образцов, осажденных на кремниевую подложку, которая нагревалась до 20, 100 и 225 °С. Спектральные зависимости  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  от энергии лазерного излучения, а также результаты, полученные в [12] для графитизированных и алмазоподобных пленок, представлены на рис. 2. Как видно, изменение исходных параметров (температура подложки) приводит к различию оптических характеристик. Отличие ДФ полученных образцов от ДФ модельных прототипов объясняется различным содержанием в них  $sp^2$ - и  $sp^3$ -фаз углерода. Ранее [13] нами было установлено, что в УП происходит значительное снижение содержания алмазной фазы углерода при увеличении энергии импульса лазерного излучения. Одновременно с этим наблюдается возрастание коэффициента поглощения пленки. Кроме того, обнаружено увеличение коэффициента поглощения с ростом температуры подложки и умень-

растание коэффициента поглощения пленки. Кроме того, обнаружено увеличение коэффициента поглощения с ростом температуры подложки и уменьшение коэффициента преломления. Эти коэффициенты монотонно возрастают с увеличением температуры подложки.

Для изучения температурной стабильности углеродных пленок на Si-подложке был проведен их последующий отжиг при  $100 \pm 250$  °С в течение 10 мин. Установлено, что с ростом температуры отжига уменьшается количество атомов углерода, находящихся в  $sp^3$ -гибридизированном состоянии. При этом наблюдается уменьшение толщины и рост коэффициента поглощения пленок.

Из литературы известно [14], что вслед за увеличением энергии лазерного импульса возрастает энергия углерода, выбитого из материала мишени, за счет его взаимодействия с лазерным излучением, а в работе [15] обнаружено, что высокоэнергетичные ионы углерода вызывают уменьшение алмазной фазы в формируемых пленках. Кроме того, Робертсон [16] показал, что ионы со средней энергией создают в приповерхностной области осажденного слоя высокое внутреннее напряжение, которое способствует преобразованию  $sp^2$ -связанного углерода в  $sp^3$ -гибридизированное состояние; при осаждении ионы с высокой энергией расходуют часть ее на нагрев и превращение метастабильной  $sp^3$ -фазы в  $sp^2$ . Таким образом, можно предположить, что увеличение энергии лазерного импульса должно приводить к увеличению концентрации атомов углерода с  $sp^2$ -гибридизацией в образованной пленке.

Подогрев подложки во время осаждения является дополнительным источником энергии, поэтому переход из метастабильной фазы в графитовую может происходить при меньших значениях энергии лазерного излучения, чем без подогрева подложки. Следовательно, увеличивается вероятность формирования графитизированной  $sp^2$ -фазы при нагреве подложки энергией лазерного излучения меньшей, чем в отсутствие подогрева. Полученные нами результаты показывают, что содержание алмазной фазы углерода в пленках, выращенных в результате воздействия на мишень одинаковых по мощности лазерных импульсов, но без подогрева подложки, больше по сравнению с образцами, синтезированными на нагретой подложке.

Таким образом, проведенные исследования показали, что варьирование энергией лазерного импульса, температурой подложки при осаждении и последующем отжиге позволяет целенаправленно управлять структурными и оптическими характеристиками УП.

1. McKenzie D.R., Muller D.A., Paithorpe B.A. // Phys. Rev. Lett. 1991. Vol. 67. P. 773.
2. Matsuyama N., Yukimura K., Maruyama T. // J. of Phys. 2001. 89. Vol. 3. P. 1938.
3. Mounier E., Pauleau Y. // Diamond. Relat. Mater. 1997. Vol. 6. P. 1182.
4. Mizuochi N., Watanabe H., Isoya J. et al. // Diamond and Related Materials. 2004. Vol. 13. P. 765.
5. Wagal S.S., Juengerman E.M., Collins C.B. // Appl. Phys. Lett. 1988. Vol. 53. P. 187.
6. Pappas D.L., Saenger K.L., Bruley J. et al. // J. Appl. Phys. 1992. Vol. 71. P. 5675.
7. Gupta S., Weiner B.R., Morelli G. // Thin solid films. 2004. Vol. 455-456. P. 422.
8. Lee E.H., Hambree D.M., Rao G.R., Mansur L.K. // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 48. P. 15540.
9. Calagno M., Foti G. // Nucl. Instrum. and Meth. B. 1991. Vol. 59-60. P. 1153.
10. Ping Sheng // Phys. Rev. Lett. 1980. Vol. 45. P. 60.
11. Азарко И.И., Гончаров В.К., Оджаев В.Б. и др. // III international symposium «New electrical and electronic technologies and their industrial implementation», Zakopane, Poland, May 13-16. Zakopane, 2003. P. 23.
12. Handbook of Thin Film Materials / Ed. by H.S. Nalwa. San Diego, 2002. Vol. 2. P. 290.
13. Азарко И.И., Гончаров В.К., Оджаев В.Б. и др. // Вузовская наука, промышленность, международное сотрудничество: Сб. науч. тр. 5-й Междунар. науч.-практ. конф., Минск, 13-15 окт. 2004 г. МН., 2004. С. 219.
14. Ong H.C., Chang R.P.H. // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 55. № 19. P. 13213.
15. Fallon P.J., Veerasamy V.S., Davis C.A. et al. // Jbid. 1993. Vol. 48. P. 4777.
16. Robertson J. // Diamond and Related Materials. 1993. Vol. 2. Iss. 5-7. P. 984.

Поступила в редакцию 13.04.07.

*Павел Владимирович Толстых* - ведущий инженер физического факультета.

*Михаил Валентинович Пузырев* - ведущий научный сотрудник лаборатории лазерной плазмодинамики НИИПФП им. А.Н. Савченко БГУ.

*Игорь Иосифович Азарко* - кандидат физико-математических наук, заведующий НИЛ ФТП.

*Владимир Борисович Оджаев* - доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики полупроводников и нанoeлектроники.

*Святослав Владимирович Жоховец* - кандидат физико-математических наук, помощник профессора Технического университета Ильменау (Германия).

*Герхард Гоби* - доктор естественных наук, профессор Технического университета Ильменау (Германия).