

Влияние имплантации ионов углерода на адгезию и свойства аморфных углеродных пленок на германии

А. С. Золкин¹, А. И. Семерикова¹, С. Ю. Чепкасов¹, М. Н. Хомяков²

¹ Новосибирский государственный университет

² Институт лазерной физики СО РАН
Новосибирск, Россия

Аннотация

Предложен метод синтеза аморфных гидрогенизированных (а-С:Н) пленок углерода с высокой адгезией, основанный на имплантации ионов углерода в подложку из монокристаллического германия. Поток ионизированного углерода создавался источником ионов с азимутальным дрейфом электронов в скрещенных электрическом и магнитном полях. В область с повышенной концентрацией электронов вводили газ пропан. Расход газа – от 4,5 до 10 см³/мин. Ионизованные фрагменты пропана, включая углерод, ускорялись электрическим полем и осаждались на подложку. При этом ионизированный углерод внедрялся в поверхностный слой германия, создавая переходную область, обеспечивающую сцепление с напыляемой пленкой. Подложка предварительно обрабатывалась ионами аргона в течение нескольких минут. Синтез покрытия включает двухэтапное осаждение. На первом этапе пленки осаждались ионным пучком со средней энергией около 1,6 кэВ в течение от 0,5 до 1 часа для получения адгезионного слоя. Затем средняя энергия пучка уменьшалась до 0,3 кэВ, и осаждение продолжалось в течение 3,5 часов для сохранения твердости покрытий. Скорость роста покрытий составила 1,8 нм/мин при осаждении из ионных пучков со средней энергией 0,3 кэВ и 7,8 нм/мин при средней энергии пучка 1,6 кэВ. Адгезия, связь покрытия с подложкой высокая: отрыв отсутствует при скрайбировании алмазным наноиндентором Берковича с нагрузкой до 50 мН. Твердость покрытия достигает 20 ГПа. Толщина пленки – 600 нм. Спектроскопические исследования показали, что максимум пропускания германия с односторонним а-С:Н покрытием – 67 % на длине волны 5 мкм, а монокристаллического Ge – 51 %. Результаты работы могут быть использованы при создании защитных просветляющих покрытий оптических систем, создании медицинских имплантов и в механических устройствах.

Ключевые слова

аморфные углеродные гидрогенизированные пленки, адгезия, просветляющие покрытия на германии

Благодарности

Авторы выражают благодарность В. А. Володину за помощь при работе на спектрометре КРС.

Работа выполнена при поддержке проекта НГУ: Стратегические академические единицы (САЕ) «Нелинейная фотоника и квантовые технологии 2016–2017»

Для цитирования

Золкин А. С., Семерикова А. И., Чепкасов С. Ю., Хомяков М. Н. Влияние имплантации ионов углерода на адгезию и свойства аморфных углеродных пленок на германии // Сибирский физический журнал. 2018. Т. 13, № 4. С. 67–73. DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-4-67-73

Influence of the Carbon Ion Implantation on the Adhesion and Properties of Amorphous Carbon Films on Germanium

A. S. Zolkin¹, A. I. Semerikova¹, S. Yu. Chepkasov¹, M. N. Khomyakov²

¹ Novosibirsk State University

² Institute of Laser Physics SB RAS
Novosibirsk, Russian Federation

Abstract

A method for the synthesis of amorphous hydrogenated (a-C:H) carbon films with high adhesion is proposed, based on the implantation of carbon ions into a monocrystalline germanium substrate. The flow of ionized carbon was

created by an anode layer ion source in crossed electric and magnetic fields. Propane gas was introduced into the area with an increased electron concentration. The gas flow rate was ranged from 4.5 to 10 cm³/min. Ionized fragments of propane, including carbon, were accelerated by the electric field and deposited on the substrate. At the same time, ionized carbon penetrated into the surface layer of germanium, creating an interlayer that provides adhesion of the film. The substrate was sputtered by argon ions for several minutes. The synthesis of the coating includes two-stage deposition. At the first stage, the films were deposited by an ion beam with a mean energy of about 1.6 keV for 0.5 to 1 hour to obtain an adhesive interlayer. Then the mean energy of the beam was reduced to 0.3 keV and the deposition continued for 3.5 hours to maintain the hardness of the coatings. The coating growth rate was ranged from 0.3 to 1.3 Å/sec. Adhesion, the bond between the coating and the substrate, obtained is high: there is no detachment while scratching by the Berkovich diamond nanoindent with a load of up to 50 mN. The hardness is 20 GPa. The film thickness is 600 nm. Spectroscopic studies have shown that the maximum transmission of the germanium with a single side a-C:H coating is 67 % at a wavelength of 5 μm, and of the single crystal Ge is 51 %. The results of the current research can be applied in the formation of protective antireflective coatings of optical systems, the creation of medical implants and mechanical devices.

Keywords

amorphous hydrogenated carbon films, adhesion, antireflection coatings on germanium

Acknowledgements

Authors thank Dr. Vladimir A. Volodin for his help in operating the Raman spectrometer. The support of the Novosibirsk State University Project Strategic Academic Units Nonlinear Photonics and Quantum Technologies 2016–2017 is highly acknowledged

For citation

Zolkin A. S., Semerikova A. I., Chepkasov S. Yu., Khomyakov M. N. Influence of the Carbon Ion Implantation on the Adhesion and Properties of Amorphous Carbon Films on Germanium. *Siberian Journal of Physics*, 2018, vol. 13, no. 4, p. 67–73. (in Russ.) DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-4-67-73

Введение

Технология синтеза аморфных углеродных гидрогенизированных (a-C:H) пленок с контролируемыми свойствами постоянно развивается в связи с практическим применением в качестве просветляющих и защитных покрытий для оптики ИК диапазона [1–3], солнечных элементов [4; 5], лазерных систем [5; 6].

Повышение адгезии при сохранении других необходимых характеристик, таких как оптические свойства, твердость, – одна из важных задач. Известны работы, в которых синтез углеродных пленок из ИП осуществляется при различных энергиях в диапазоне от 40 до 5000 эВ [7–10]. В отдельных случаях удается получить высококачественное покрытие. Обычно формирование связывающего слоя между подложкой и пленкой происходит в результате взаимодействия верхнего слоя подложки и осаждаемых атомов или молекул. Возникает тонкий переходной слой, который связывает атомы подложки и атомы покрытия. Однако механические напряжения, возникающие в результате, например, различных коэффициентов теплового расширения, часто превосходят силы, связывающие покрытие с основой. В результате происходит отслоение покрытия. Возможным решением является усиление связи между основой и осаждаемым материалом за счет имплантации ионов углерода в материал подложки. В этом случае толщина переходного слоя существенно увеличивается, сцепление между атомами подложки и атомами покрытия возрастает [3; 11]. Недостаток такого способа заключается в формировании дефектов, что критично для элементов микро- и нанoeлектроники. Для формирования защитных покрытий на оптические системы это допустимо.

Мы использовали ионный источник (ИИ) бессеточного типа, который не вносит примесей в покрытие в результате распыления материала сеток или катодных узлов. Источник с азимутальным дрейфом электронов дает возможность получать пучки ионов со средней энергией от 0,3 до 1,6 кэВ. Данный ИИ позволяет варьировать энергию пучка в широком диапазоне. Пучки со средней энергией 1,6 кэВ способны обеспечить высокую адгезию, а низкоэнергетичные пучки (0,3 кэВ) – благоприятные условия для роста.

Цель работы – исследовать влияние адгезионного слоя путем осаждения ионов со средней энергией на механические и оптические свойства a-C:H пленок на Ge.

Методика эксперимента и исследования

Пленки осаждались из источника с азимутальным дрейфом электронов. Камера откачивалась до остаточного давления 10^{-3} Па. После подачи газа в процессе осаждения давление было примерно $5 \cdot 10^{-3}$ Па. В область ионизации подавался пропан (C_3H_8), расход составил от 1,4 до 4,2 см³/мин. Для очистки от адсорбированных атомов и молекул подложки обрабатывались ионами аргона со средней энергией 0,3 кэВ от 5 до 10 мин. Такая обработка способствует возбуждению поверхностных состояний подложки. Это позволяет улучшить химическую связь между пленкой и подложкой.

В первом режиме (А) пленки осаждались из ионных пучков со средней энергией 0,3 эВ в течение 2–3 часов. Напряжение анода – 1 кВ, ток анода – 20 мА.

Во втором режиме (В) адгезионный слой формировался ионами рабочего газа с энергией 1,6 кэВ в течение от 30 мин до 1 часа. Напряжение анода – 5 кВ, ток анода составил 50–60 мА. Затем средняя энергия пучка уменьшалась до 0,3 кэВ, и осаждение продолжалось в течение 3,5–4 часов. Напряжение анода – 1 кВ, ток анода – 20 мА. Для компенсации пространственного заряда ионного пучка использовали вольфрамовый эмиттер электронов.

В третьем режиме (С) пленки осаждались из ионных пучков со средней энергией 1,6 кэВ в течение двух часов. Напряжение анода – 5 кВ, ток анода составил 50–60 мА. Для компенсации пространственного заряда ионного пучка использовали вольфрамовый эмиттер электронов.

Толщина покрытий измерялась лазерным эллипсометром LEF-752 на длине волны 632 нм в режиме многоугловых измерений [12]. Для расчета толщины использовалась модель «однородная пленка – подложка», в которой известны оптические постоянные подложки [12; 13]. Погрешность измерения толщины составляла 2–4 нм.

Твердость покрытия определялась методом наноиндентирования на сканирующем нано-твердомере «НаноСкан-3D». Для исключения влияния подложки на результат измерений твердости пользовались моделью, предложенной в [14]. Адгезионную прочность пленок оценивали по критической нагрузке их отслоения от подложки при склерометрии с переменной нагрузкой. Методика основана на нанесении царапины алмазным пирамидальным индентором с постоянно возрастающей нагрузкой с последующим сканированием рельефа поверхности. В результате испытания получается рельеф поверхности до и после царапания, кривая зависимости силы нагружения и углубления индентора. Их анализ позволяет оценить пороговую нагрузку перехода от пластической деформации к хрупкому разрушению и измерить толщину покрытия в месте отрыва пленки.

Спектры комбинационного рассеяния света получены на спектрометре Jobin Yvon T64000 с длиной волны возбуждения 514,5 нм с целью изучения структурных особенностей пленок. ИК спектры получены на ИК Фурье-спектрометре ФТ-801 в диапазоне длин волн от 2,5 до 16,7 мкм для изучения просветляющих свойств покрытий. Опорный спектр записывался без чистой подложки.

Результаты и обсуждение

Твердость и адгезия покрытия

При осаждении на германий ионов со средней энергией 0,3 кэВ при потенциале анода 1 кВ без адгезионного подслоя (режим А) твердость покрытия составляет от 13,5 до 16 ГПа. Адгезия таких пленок характеризуется отслоением при царапании с нагрузкой 10 мН. Скорость роста покрытия – 1,8 нм/мин.

С целью улучшения адгезии и сохранения качества покрытия применили двухэтапный режим В. На первом этапе осуществили мягкую имплантацию ионов, образующихся в ионном пучке из рабочего газа. Средняя энергия пучка достигала 1,6 кэВ при потенциале анода 5 кВ. Предполагаем, что ионы проникают в поверхностный слой на глубину нескольких на-

номеров [11; 15; 16]. Часть имплантированных ионов может образовывать химическое соединение карбида германия. На втором этапе в режиме В энергия ионов понижалась с 1,6 до 0,3 кэВ с целью эффективного синтеза а-С:Н покрытия. Данной энергии ионов достаточно для осуществления связи С-С: связи осаждаемого материала с адгезионным слоем.

Получена хорошая адгезия а-С:Н пленок на германии. Пленки с адгезионным слоем не отрывались при многократном скрайбировании алмазным индентором с максимальной нагрузкой 50 мН. Отслаивания пленки от основы с течением времени не замечено при хранении в комнатных условиях более двух лет. Описанный способ дал значения твердости 18–20 ГПа при осаждении адгезионного слоя в течение 35 мин и 14–15 ГПа при часовом осаждении.

Отметим, что напыление при постоянной энергии ионного пучка 1,6 кэВ (режим С) обеспечивает хорошую адгезию и высокую скорость синтеза – 7,8 нм/мин. Однако твердость покрытия в этом случае не превышает твердости германия 10 ГПа.

Оптические свойства

На рис. 1, а представлены ИК спектры пропускания а-С:Н пленок на германии с эффектом просветления. Максимум просветления 65–67 % наблюдается в диапазоне длин волн 4,5–6 мкм. Для сравнения на рис. 1 представлен спектр пропускания чистого германия. В ИК спектрах поглощения (рис. 1, б) присутствуют слабовыраженные характеристические полосы поглощения на валентных колебаниях СН-групп в области $3\ 100\text{--}2\ 700\ \text{см}^{-1}$. Это подтверждает присутствие водорода в пленках вследствие синтеза из пропана.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС)

Для анализа зависимости структуры пленок от энергии осаждаемых частиц в режимах А, В и С выбрана методика спектроскопии КРС. Спектры раскладывали на два гауссовых пика (рис. 2, а–в), соответствующих D и G модам [17; 18]. С целью сравнения спектры нормировались на максимум интенсивности (рис. 2, г). Изменение характеристик спектров комбинационного рассеяния света пленок (см. таблицу), полученных при режимах А, В и С, показывает, что положения пиков D и G смещаются в область высоких частот, интенсивность и полуширина на полувысоте пика D увеличивается, а пика G уменьшается. Отношение интегральных интенсивностей пиков I_D/I_G растет с ростом энергии осаждаемых частиц. Это может быть связано с увеличением доли sp^2 гибризованного углерода, упорядочением sp^2 связей и, как следствие, с графитизацией пленок.

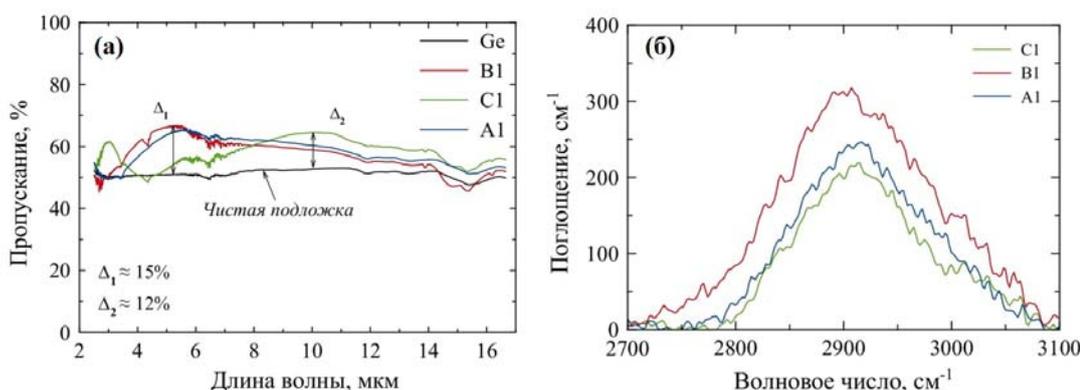


Рис. 1. (а) ИК спектры пропускания германия с односторонним просветляющим защитным а-С:Н покрытием толщиной 600 нм (В1), 750 нм (А1), 950 нм (С1) и чистой подложки (Ge); (б) ИК спектры поглощения а-С:Н пленок на германии

Fig. 1. (a) FTIR spectra of the germanium with single-side antireflective protective a-C:H films with thicknesses 600 nm (B1), 750 nm (A1), 950 nm (C1) and the bare substrate (Ge); (b) IR absorption spectra of the a-C:H films on germanium

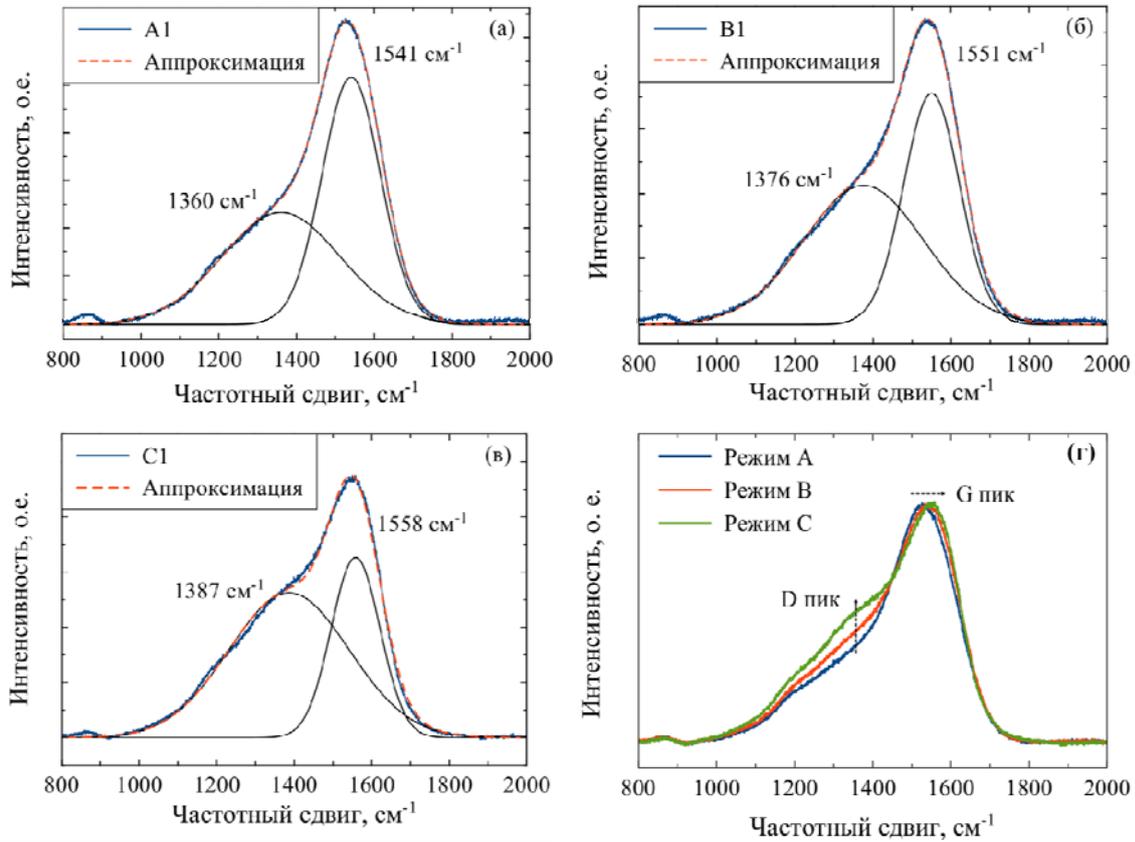


Рис. 2. Разложение спектров комбинационного рассеяния света пленок, полученных в режимах (а) А, (б) В и (в) С на пики D и G; (г) сравнение нормированных на максимум интенсивности спектров образцов А, В и С

Fig. 2. Deconvolution of the Raman spectra of the films, obtained by the use of the Modes (a) A, (b) B and (c) C, on D and G peaks; (d) a comparison of A, B, and C sample spectra normalized to intensity maximum

Характеристики спектров комбинационного рассеяния света пленок,
полученных в режимах А, В и С
Characteristics of Raman spectra of the films
obtained in Modes A, B, and C

Ре- жим	Пик D			Пик G			I_D/I_G
	Положе- ние, cm^{-1}	Полушири- на на полувы- соте, cm^{-1}	Интен- сивность, о. е.	Положе- ние, cm^{-1}	Полушири- на на полу- высоте, cm^{-1}	Интен- сивность, о. е.	
А	1 360	178	116	1 541	88	259	0,90
В	1 376	180	106	1 551	84	178	1,27
С	1 378	183	131	1 558	74	163	1,98

В свою очередь, это объясняет снижение твердости пленок с ростом энергии осаждаемых частиц. Рост температуры поверхности роста пленки в процессе синтеза влечет рост концентрации sp^2 гибридного углерода и его упорядочение [19]. Снижение концентрации

sp^3 гибризованного углерода в пленке (связь C-C), вызванное локальным перегревом поверхности роста, приводит к падению твердости.

Промежуточное положение спектра пленки, осажденной в двухэтапном режиме В, связано с глубиной анализа метода: лазерное излучение проникает и рассеивается по всей толщине пленки и даже достигает подложки, о чем свидетельствует пик в области 850 см^{-1} . Таким образом, для пленки В измеряется суперпозиция спектров промежуточного высокоэнергетического и низкоэнергетического слоев.

Выводы

Нами установлено, что формирование адгезионного подслоя ионным пучком из C_3H_8 с относительно высокой средней энергией (1,6 кэВ) способствует увеличению адгезионной прочности напыляемого покрытия. Наилучшая твердость покрытия (до 20 ГПа), достигнута при двухэтапном напылении: адгезионный слой синтезирован ионным пучком со средней энергией 1,6 кэВ с последующим осаждением ионов со средней энергией 0,3 эВ. Пропускание германия с односторонним защитным просветляющим покрытием а-C:H достигает 65–67 % в диапазоне длин волн 4,5–6 мкм.

Список литературы / References

1. **Peng S. et al.** Effects of the ion-beam voltage on the properties of the diamond-like carbon thin film prepared by ion-beam sputtering deposition. *Chinese Physics B*, 2015, vol. 24, no. 6, p. 067803.
2. **Ankit K. et al.** Synthesis of high hardness IR optical coating using diamond-like carbon by PECVD at room temperature. *Diamond and Related Materials*, 2017, vol. 78, p. 39–43.
3. **Lu Y. et al.** Diamond-like carbon film with gradient germanium-doped buffer layer by pulsed laser deposition. *Surface and Coatings Technology*, 2018, vol. 337, p. 290–295.
4. **Ismail R. A. et al.** Synthesis of diamond-like carbon films by electro-deposition technique for solar cell applications. *Optical and Quantum Electronics*, 2016, vol. 48, no. 1, p. 16.
5. **Grill A.** Electrical and optical properties of diamond-like carbon. *Thin Solid Films*, 1999, vol. 355, p. 189.
6. **Xu J. et al.** Influence of electric field on laser damage properties of DLC films by unbalanced magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 2013, vol. 265, p. 234–238.
7. **Hakovirta M. et al.** Correlation of carbon ion energy with sp^2sp^3 ratio in amorphous diamond films produced with a mass-separated ion beam. *Physics Letters A*, 1995, vol. 205, no. 4, p. 287–289.
8. **Kim W. R. et al.** Effect of voltage on diamond-like carbon thin film using linear ion source. *Surface and Coatings Technology*, 2014, vol. 243, p. 15–19.
9. **Shevchenko E. F. et al.** Diamond-like carbon film deposition using DC ion source with cold hollow cathode. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014, vol. 2014.
10. **Suschke K. et al.** High energy radial deposition of diamond-like carbon coatings. *Coatings*, 2015, vol. 5, no. 3, p. 326–337.
11. **Murmu P. P. et al.** A novel radial anode layer ion source for inner wall pipe coating and materials modification – hydrogenated diamond-like carbon coatings from butane gas. *Review of Scientific Instruments*, 2014, vol. 85, no. 8, p. 085118.
12. **Tompkins H. G., Irene E. A.** (eds.). Handbook of Ellipsometry. New York, William Andrew Publ., 2005, 892 p.
13. **Tolmachev V. A.** Adsorption-ellipsometry method of studying the optical profile, thickness, and porosity of thin films. *Journal of Optical Technology*, 1999, vol. 66, no. 7, p. 596.

14. **Korsunsky A. M. et al.** On the hardness of coated systems. *Surface and Coatings Technology*, 1998, vol. 99, no. 1–2, p. 171–183.
15. **Gibbons J. F., Johnson W. S., Hylroic S. W.** Projected Range Statistics: Semiconductors and Related Materials. 2nd ed. Stroudsbury, PA, Halsted Press, 1975, 93 p.
16. **Nusupov K. K. et al.** Structural studies of thin silicon layers repeatedly implanted by carbon ions. *Physics of the Solid State*, 2006, vol. 48, no. 7, p. 1255–1267.
17. **Ferrari A. C., Robertson J.** Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 2000, vol. 61, no. 20, p. 14095.
18. **Casiraghi C., Ferrari A. C., Robertson J.** Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. *Physical Review B*, 2005, vol. 72, no. 8, p. 085401.
19. **Robertson J.** Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering: Reports*, 2002, vol. 37, no. 4–6, p. 129–281.

Материал поступил в редколлегию
Received
02.07.2018

Сведения об авторах / Information about the Authors

Золкин Александр Степанович, кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий лабораторией, Новосибирский государственный университет (ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия)

Aleksandr S. Zolkin, Candidate of Science (Physics and Mathematics), Associate Professor, Head of the Laboratory, Novosibirsk State University (2 Pirogov Str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation)

zolkinas@gmail.com

Семерикова Анна Ивановна, инженер, Новосибирский государственный университет (ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия)

Anna I. Semerikova, engineer, Novosibirsk State University (2 Pirogov Str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation)

Чепкасов Сергей Юрьевич, ведущий инженер, Новосибирский государственный университет (ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия)

S. Yu. Chepkasov, Principal Engineer, Novosibirsk State University (2 Pirogov Str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation)

Хомяков Максим Николаевич, младший научный сотрудник, Институт лазерной физики СО РАН (пр. Академика Лаврентьева, 15Б, Новосибирск, 630090, Россия)

Maksim N. Khomyakov, Research Assistant, Institute of Laser Physics SB RAS (15B Academician Lavrentiev Str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation)