

ДИНАМИКА РОСТА НАНОВЫСТУПОВ НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО ПОКРЫТИЯ НА НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ КОНДЕНСАЦИИ

И.Ю. Гончаров, А.Я. Колпаков, Н.В. Камышанченко
Белгородский государственный университет,
г. Белгород, Россия

Представлены результаты исследований начальной стадии роста углеродных алмазоподобных пленок, полученных импульсным вакуумно-дуговым методом на кремнии. Методом сканирующей зондовой микроскопии изучена динамика роста нановыступов на поверхности углеродного покрытия в диапазоне толщин от 100 до 1000 нм. С использованием программного обеспечения сканирующего зондового микроскопа «Smena-A» произведен расчет степени шероховатости в зависимости от толщины. Установлено процентное соотношение нановыступов различных размеров на поверхности углеродных покрытий различных толщин. По данным эксперимента поверхность конденсата квалифицирована как фрактальная и проведен фрактальный анализ поверхности. Предпринята попытка объяснения механизма образования нановыступов на основе существующих моделей.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время сложилась парадоксальная ситуация, когда применение последних научных достижений существенно опережает уровень нашего понимания физических процессов, используемых в высоких технологиях. Однако наступает момент, когда дальнейшее продвижение вперед невозможно без фундаментальных исследований с использованием современного научного оборудования.

Нанотехнология является одним из наиболее интенсивно развивающихся разделов науки. Показательно, что Соединенные штаты Америки значительно увеличили финансирование научных исследований в данном направлении в 2003 году. Одна из перспективных областей нанотехнологии – нанесение тонких пленок в вакууме (нанослоев) и модифицирование поверхности пленок с использованием ионных пучков. Уже определены в основном возможные области применения нанослоев. Это защитные покрытия на различных видах деталей, покрытия с улучшенными трибологическими характеристиками, термобарьеры, диффузионные барьеры, биосовместимые покрытия, полупроводниковые датчики и т. д.

В последние годы во всем мире значительно вырос интерес к вакуумно-дуговым методам получения покрытий. Это подтверждается большим количеством научных исследований и публикаций, а также повышенным интересом к этой технологии отечественных и западных компаний, традиционно использовавших в своем оборудовании магнетронные источники. К примеру, сверхтонкие (порядка нескольких нанометров) сверхтвердые пленки углерода, имеющие различные названия: алмазоподобные покрытия, DLC, ta-C, получаемые вакуумно-дуговым методом, предполагается использовать для защиты тонкого магнитного слоя жестких дисков компьютеров, толщина которого уменьшается по мере повышения емкости накопи-

телей. При этом требования к качеству поверхности увеличиваются, что заставляет разрабатывать новые методы получения тонких покрытий, а также решать самостоятельную задачу объективной оценки качества его поверхности.

Известно, что при конденсации углеродной плазмы на поверхности покрытия образуются нановыступы (конусы, висеры), механизм образования которых во многом неясен [1]. Исследования этого процесса и в конечном итоге получение возможности управления им открывает новые области применения, в частности, при создании твердотельных электронных элементов нового типа: автоэмиссионных эмиттеров на основе углеродных пленок [2], а также в технологии изготовления микронзондов (кантилевров), применяемых в сканирующей зондовой микроскопии [3,4].

В данной работе мы представляем результаты изучения динамики роста нановыступов на поверхности углеродного покрытия толщиной от 100 до 1000 нм, получаемого при импульсном вакуумно-дуговом распылении графитового катода. В работе также предпринята попытка анализа шероховатости поверхности и ее геометрических параметров с использованием параметров шероховатости и фрактального анализа [5].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нанесение углеродного покрытия проводили на установке УВНИПА-1-001 с использованием импульсного источника углеродной плазмы, подробно описанного в работе [6]. В качестве материала катода использовали особо чистый графит марки МПГ-6. Вакуумную камеру откачивали до давления не выше $2 \cdot 10^{-3}$ Па. Накопитель емкостью 2000 мкФ заряжали до напряжения 300 В. Длительность импульса составляла 1,0 мс. Частота следования импульсов 5 Гц. Скорость нанесения составляла 0,5 нм за

импульс. Ионную обработку поверхности кремния проводили ускоренными ионами воздуха при напряжении разряда 2500 В, токе разряда 80 мА и плотности ионного тока порядка 1 мА/см². Для нанесения подслоя титана использовали стационарный вакуумно-дуговой источник с сепарацией плазменного потока и плотностью ионного тока порядка 3 мА/см².

В качестве подложки использовали монокристаллический кремний ориентации (100).

Исследование морфологии углеродных конденсатов на начальной стадии роста проводили на сканирующем зондовом микроскопе «Smena-A» фирмы «НТ-МДТ» (НИИФП, г. Зеленоград) в контактном режиме с использованием кремниевых кантилеверов прямоугольной формы с радиусом кривизны 10 нм. Предельное разрешение в сканирующем зондовом микроскопе «Smena-A» по вертикали составляет 0,05, а по горизонтали 0,006 нм [7].

Толщину тонких пленок углерода измеряли также с использованием сканирующего зондового микроскопа «Smena-A», предварительно создав на образце «ступень» с помощью маски.

Величину шероховатости поверхности углеродного конденсата R_a определяли по формуле (1) с использованием программного обеспечения сканирующего зондового микроскопа «Smena-A».

$$R_a = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} |z(i, j) - z_{mean}| \quad (1)$$

где $z_{mean} = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} z_{ij}$ – величина среднего значения координаты z на поверхности образца в пределах анализируемой области; N – количество исследованных точек поверхности в пределах анализируемой области.

Фрактальный анализ исследуемых поверхностей выполнялся геометрическим методом, подробно описанным в [8], с использованием программного обеспечения сканирующего зондового микроскопа «Smena-A».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, а, б приведена топография углеродного конденсата толщиной 100 и 1000 нм соответственно, размер поверхности сканирования 5 мкм². На рис. 2, а, б показаны результаты статистической обработки параметров степени шероховатости поверхности этих покрытий. Максимальный размер микровыступов составил 97 нм на углеродном покрытии толщиной 100 нм. Соответствующий параметр для углеродного покрытия толщиной 1000 нм имеет значение 457 нм. Величина шероховатости поверхности составила 2,7 нм для конденсата толщиной 100 нм и 40,5 нм – а для конденсата толщиной 1000 нм.

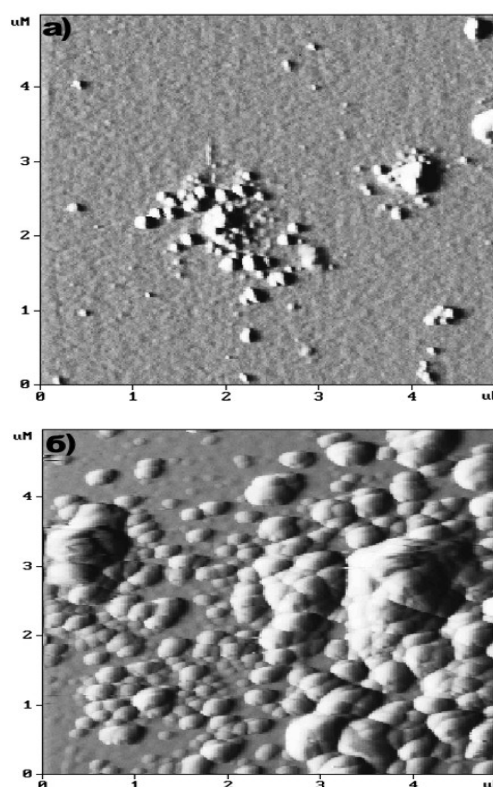


Рис. 1. Топография углеродного конденсата толщиной 100 нм (а) и 1000 нм (б), размер поверхности сканирования 5 мкм²

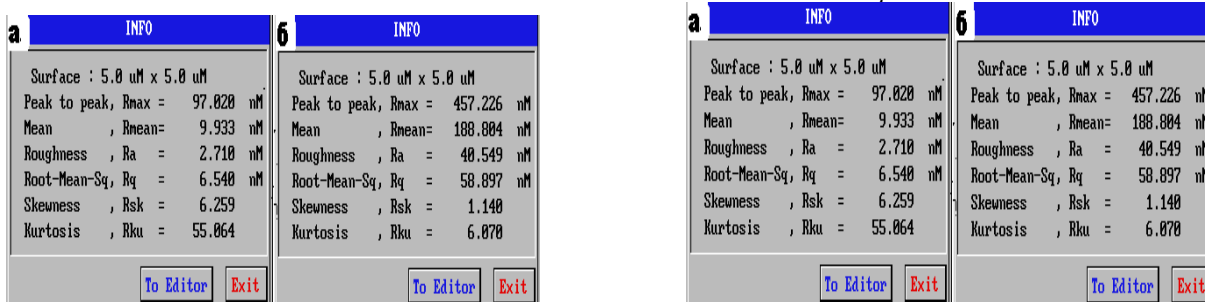


Рис. 2. Результаты статистической обработки параметров степени шероховатости поверхности конденсата толщиной 100 (а) и 1000 нм (б)

На рис. 3, а, б приведены зависимости распределения плотности объектов в процентном соотношении от их высоты для углеродных конденсатов

толщиной 100 и 1000 нм соответственно.

Анализируя зависимости распределения плотности объектов от их высоты, можно сделать следующие выводы: для конденсата толщиной 100 нм высота нановыступов от 0 до 13 нм составила

93,3%, а от 13 до 97 нм – 6,7%. Для конденсата толщиной 1000 нм – 21,9 % от 0 до 150 нм, 67,4 % составляют нановыступы высотой от 150 до 250 нм, и 10,7 % – от 250 до 450 нм.

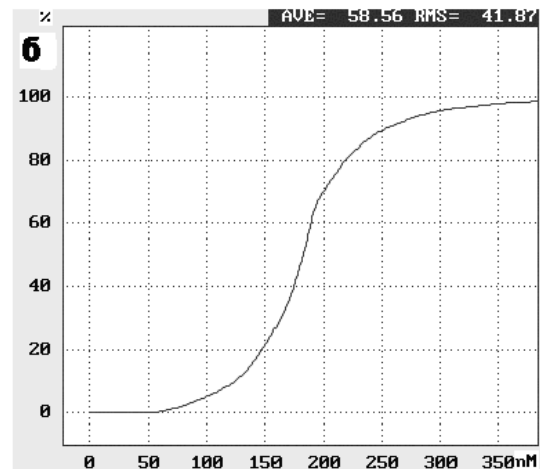
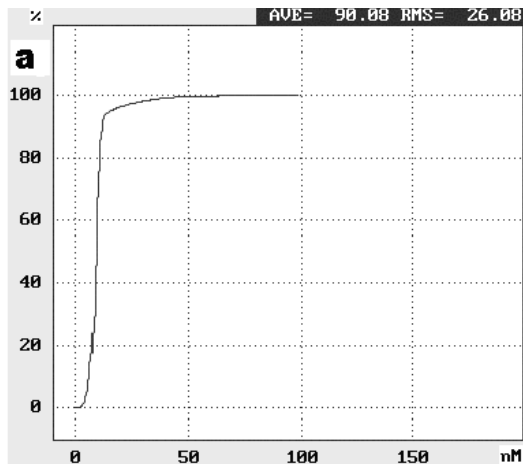


Рис. 3. Зависимости распределения плотности объектов в процентном соотношении от их высоты для углеродных конденсатов толщиной 100 (а) и 1000 нм (б)

Таким образом, при малых толщинах углеродного конденсата имеется незначительное количество нановыступов, существенно отличающихся по высоте от уровня поверхности покрытия. При достижении толщины 1000 нм подавляющее количество составляют нановыступы с размерами 150...250 нм.

фрактальную, а именно, по определению Мандельброта [9], структуру, состоящую из отдельных частей (объектов), подобных целому.

Дополнительно проведены исследования зависимости степени шероховатости углеродного конденсата от его толщины в заданном диапазоне (100...1000 нм). Размер поля сканирования составил 50 мкм². На рис. 4 в виде графика показаны результаты этих исследований. Интересной особенностью отображенной на нем зависимости является немонотонный ее характер. В диапазоне толщин от 100 до 500 нм наблюдается практически линейный рост величины степени шероховатости, а в диапазоне 500...800 нм исследуемый параметр практически не изменяется.



Рис. 4. Зависимость степени шероховатости углеродного конденсата от его толщины

Для проверки этого явления был привлечен фрактальный анализ поверхности и соответствующее программное обеспечение. Качественный анализ топографии поверхности (см. рис. 1) позволяет классифицировать поверхность углеродного конденсата толщиной 100...1000 нм как

Используя возможности сканирующей зондовой микроскопии, мы провели исследование отдельного объекта, приведенного на рис. 1 в виде скоплений. Изображение профиля этого объекта показано на рис. 5.

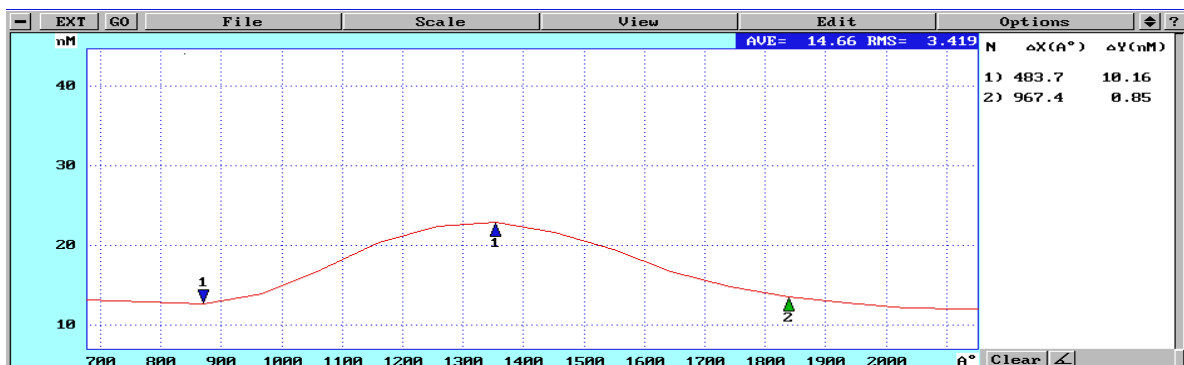


Рис. 5. Профилограмма отдельного микровыступа на поверхности углеродного конденсата толщиной 100 нм

Из рисунка видно, что соотношение высоты к диаметру равно 10. Высота 10, а диаметр 100 нм. Анализ этого параметра для покрытий различных толщин (на рис. 6 показана поверхность углеродного конденсата толщиной 10 мкм) показал, что соотношение примерно сохраняется.

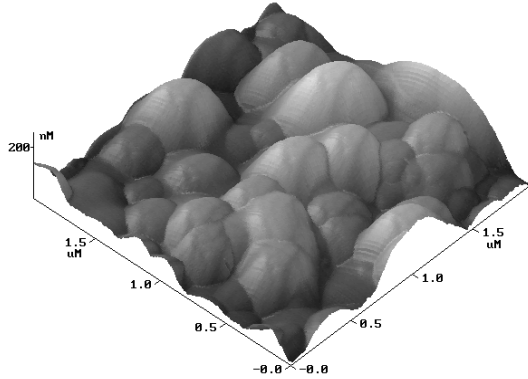


Рис. 6. Поверхность углеродного конденсата толщиной 10 мкм. Размер зоны сканирования 2 мкм²

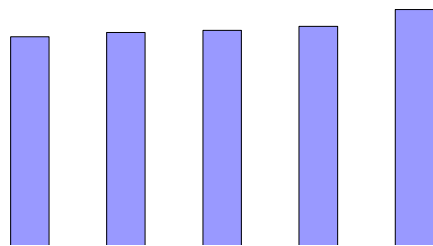


Рис. 7. Диаграмма зависимости фрактальной размерности поверхности углеродного покрытия от его толщины

Анализ величины фрактальной размерности от толщины показывает, что значения этого параметра в диапазоне толщин покрытий 500 ... 800 нм практически совпадают (рис. 7). Таким образом, можно сделать вывод о качественном совпадении полученных результатов с результатами анализа степени шероховатости поверхности по величине среднего ее (шероховатости) значения.

Попытки объяснения причин возникновения микровыступов на поверхности углеродного конденсата показаны в работах [1,10]. В работе [1] влияние ионной бомбардировки представляется основной причиной возникновения выступов на поверхности углеродных пленок, получаемых вакуумно-дуговым методом. Авторы работы в качестве инициатора этого процесса рассматривают макрочастицы, покидающие графитовый катод и оседающие на подложке в качестве затравочных центров будущего микровыступа, при этом анализируется влияние угла падения ионов углерода на поверхность и образование конденсата с различным содержанием sp^3 -фазы. Достаточно обоснованно предполагается, что при нормальном падении

ускоренного иона углерода на поверхность вероятность образования sp^3 -фазы возрастает. Таким образом, на поверхности конденсации образуется покрытие с различным содержанием sp^3 -фазы и соответственно с различной плотностью, что и влияет на скорость роста углеродной пленки в различных точках поверхности. Трудно согласиться с авторами этой работы относительно роли макрочастиц в иницировании роста микровыступов. Не отрицая влияния ионной бомбардировки на этот процесс, целесообразно учесть роль внутренних напряжений сжатия в формируемом углеродном конденсате, достигающих значения 10 ГПа [10]. Внутренние напряжения приведут к ускорению диффузионных процессов, при этом, согласно работе [11], диффузионные профили для вакансий и межузельных атомов будут существенно отличаться при достаточно низкой (порядка 375 К) температуре подложки.

Принимая во внимание результаты работ [1,10,11], можно рассмотреть качественную модель возникновения микровыступов на поверхности углеродного конденсата, формируемого в условиях ионной бомбардировки, учитывающую неоднородность механических свойств углеродного покрытия, а также наличие полей внутренних напряжений, приводящих к миграции точечных дефектов. Для этого рассмотрим упрощенную модель формирования углеродного покрытия путем конденсации ускоренного потока ионов углерода на подложке, иллюстрированную схемой, приведенной на рис. 8.

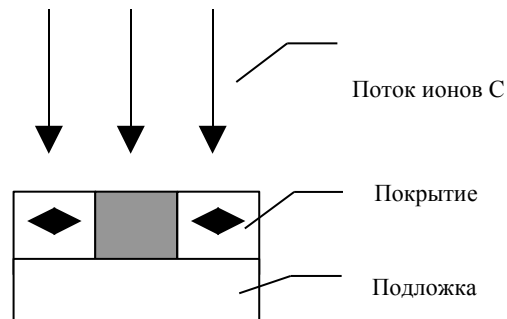


Рис. 8. Схема, поясняющая процесс формирования углеродного покрытия на подложке

Углеродное алмазоподобное покрытие конденсируется на подложке из потока ионов углерода с энергией 25...100 эВ, достаточной для образования радиационных точечных дефектов (вакансий и межузельных атомов) и уплотнения формируемого конденсата с преимущественным образованием sp^3 -фазы. Уплотнение конденсата сопровождается возникновением в нем внутренних напряжений сжатия. Образующаяся фрактальная структура, в отличие от кристаллической, характеризуется наличием свободного объема: пор, пустот, которые могут служить эффективными стоками для точечных дефектов. Серым цветом на рис. 8 показан элементарный

объем углеродного конденсата, в котором возможны радиационно-стимулированные диффузионные процессы миграции точечных дефектов в силовых полях напряжений. Это приводит к изменению элементарного объема и выпучиванию покрытия в направлении поверхности, являющейся эффективным стоком для межузельных атомов. На границах между кластерами, составляющими фрактальную структуру, межузельные атомы также эффективно поглощаются. Таким образом, можно предположить, что формирование нановыступов на поверхности углеродного конденсата является следствием частичной релаксации внутренних напряжений сжатия в результате миграции точечных дефектов.

ВЫВОДЫ

Исследована начальная стадия роста углеродных алмазоподобных пленок, полученных импульсным вакуумно-дуговым методом на кремнии.

Методом сканирующей зондовой микроскопии изучена динамика роста нановыступов на поверхности углеродного покрытия в диапазоне толщин от 100 до 1000 нм. Установлено, что максимальный размер нановыступов составил 97 нм на углеродном покрытии толщиной 100 нм, соответствующий параметр для углеродного покрытия толщиной 1000 нм имеет значение 457 нм. Величина шероховатости поверхности составила 2,7 нм для конденсата толщиной 100 нм и 40,5 нм – для конденсата толщиной 1000 нм.

Показано, что при малых толщинах углеродного конденсата имеется незначительное количество нановыступов, существенно отличающихся по высоте от уровня поверхности покрытия. При достижении толщины 1000 нм подавляющее количество составляют нановыступы с размерами 150...250 нм.

Фрактальная размерность поверхности углеродного конденсата толщиной 100...1000 нм составила 1,8 и 2,2 соответственно.

На основании существующих моделей формирования углеродного покрытия сделано предположение о том, что формирование нановыступов на поверхности углеродного конденсата с фрактальной

структурой является следствием релаксации внутренних напряжений сжатия в результате миграции точечных дефектов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.D. Drescher et al. A model for particle growth in arc deposition amorphous carbon films // *Diamond and Related Materials*. 1998, №7, с. 1375–1378.
- 2.А.Т. Рахимов. Автоэмиссионные катоды (холодные эмиттеры) на нанокристаллических углеродных и наноалмазных пленках (физика, технология, применение) // *УФН*. 2000, т. 170, № 9, с. 996–999.
- 3.Cattien V Nguyen, Kuo-Jen Chao, Ramsey M Dstevens, Lance Delzeit, Alan Cassell, Jie Han and M Meuyappan. Carbon nanotube tip probes: stability and lateral resolution in scanning probe microscopy and application to surface science in semiconductors // *Nanotechnology*. 2001, N12, p. 363–367.
- 4.E. Oesterschulze. Novel probes for scanning probe microscopy // *Appl. Phys.* 1998, A 66, p. S3–S9.
- 5.A. Mannelqvist, M. Ring Groth. Comparison of fractal analyses methods and fractal dimension for pre-treated stainless steel surfaces and the correlation to adhesive joint strength // *Appl. Phys.* 2001, A 73, p. 347–355.
- 6.А.И. Маслов, Г.К. Дмитриев, Ю.Д. Чистяков. Импульсный источник углеродной плазмы для технологических целей // *Приборы и техника эксперимента*. 1985, №3, с.146–149.
- 7.В.А. Быков. Приборы и методы сканирующей зондовой микроскопии для исследования и модификации поверхностей: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. М., 2000.
- 8.Справочное руководство программы управления СЗМ. М.: «Гос. НИИ физ. проблем». 2001, 54с.
- 9.Е. Федер. *Фракталы*. М.: «Мир», 1991.
- 10.V.N. Inkin, G.G. Kirpilenko, A.J. Kolpakov. Internal stress in ta-C films deposited by pulse arc discharge method // *Diamond and Related materials*. 2001, N10, p. 1103–1108.
- 11.T. Britton, Margit Harting. The Influence of Strain on Point Defect Dynamics // *Advanced Engineering Materials*. 2002, v. 4, N 8, p. 629–635.

ДИНАМІКА РОСТУ НАНОВИСТУПІВ НА ПОВЕРХНІ ВУГЛЕЦЕВОГО ПОКРИТТЯ НА ПОЧАТКОВІЙ СТАДІЇ КОНДЕНСАЦІЇ

І.Ю. Гончаров, О.Я. Колпаков, М.В. Камишанченко

Представлено результати досліджень початкової стадії росту вуглецевих алмазоподібних плівок, отриманих імпульсним вакуумно-дуговим методом на кремнії. Методом скануючої зондової микроскопії вивчена динаміка росту нановиступів на поверхні вуглецевого покриття в діапазоні товщин від 100 до 1000 нм. З використанням програмного забезпечення скануючого зондового мікроскопа «Smena-A» зроблений розрахунок ступеня шорсткості залежно від товщини. Встановлено процентне співвідношення нановиступів різних розмірів на поверхні вуглецевих покриттів різних товщин. По даним експерименту поверхня конденсату кваліфікована як фрактальна й проведений фрактальний аналіз поверхні. Почато спробу пояснення механізму утворення нановиступів на основі існуючих моделей/делей.

DYNAMICS OF NANOBULGES GROWTH ON THE SURFACE OF CARBON COATING ON THE CONDENSATION INITIAL STAGE

I.Y. Goncharov, A.Ya. Kolpakov, N.V. Kamishanchenko

Results are presented on investigation of initial growth stages diamond-like carbon coating produced by pulse vacuum-arc method on silicon. Study dynamics of growth nanopeak on a surface of carbon coating in range of thickness from 100 up to 1000 nm by use method of scanning probe microscopy (SPM). About use of the software scanning probe microscope "SMENA-A" to make a calculation roughness depending on thickness. The percent proportion nanopeak of the different sizes on a surface of carbon coatings of different thickness is established. On datas of experiment the surface of a condensate is qualified as fractal and the fractal analysis of a surface is conducting. To make an attempt of argument of formation nanopeak on the basis of the existing model.