

На правах рукописи



Гренадёрв Александр Сергеевич

**Формирование α -C:H:SiO_x плёнок
методом плазмохимического осаждения**

Специальность: 01.04.04 – Физическая электроника

Автореферат диссертации
на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Томск – 2018

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук»

Научный руководитель: **Соловьёв Андрей Александрович**
кандидат технических наук, заведующий лабораторией прикладной электроники ФГБУН Институт сильноточной электроники СО РАН

Официальные оппоненты: **Гриценко Борис Петрович**
доктор технических наук, старший научный сотрудник лаборатории материаловедения покрытий и нанотехнологий ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск)

Поздняков Георгий Алексеевич
кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ФГБУН Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН (г. Новосибирск)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ» (г. Москва)

Защита диссертации состоится 26 декабря 2018 года в 15 ч 30 мин на заседании диссертационного совета Д 212.268.04 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 40, ауд. 201.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники по адресу: 634045, г. Томск, ул. Красноармейская, 146, а также на официальном сайте организации: <https://postgraduate.tusur.ru/urls/687oухго>

Автореферат разослан «___» октября 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, доктор технических наук, профессор



Акулиничев Ю.П.

Актуальность темы. Как известно, пленки алмазоподобного углерода (DLC) имеют превосходные механические и трибологические свойства, но наряду с этим они обладают рядом серьезных недостатков, связанных с высокими внутренними напряжениями (около 3-7 ГПа) и низкой термостабильностью. Следствием этих недостатков является плохая адгезия и отслаивание пленок, а также деградация их механических и трибологических характеристик при температуре около 300°C. Одним из способов устранения вышеперечисленных недостатков DLC является легирование их различными элементами, например Si или SiO_x. В литературе такие пленки имеют различные названия, например кремний-углеродные, DLC:SiO_x, DLN (diamond-like nanocomposite) или a-C:H:SiO_x. Для данных структур характерны низкие внутренние напряжения (менее 1 ГПа), что обеспечивает отличную адгезию ко многим типам подложек и дает возможность формировать пленки толщиной десятки микрон. Снижение сжимающих напряжений в a-C:H:SiO_x пленках объясняется наличием Si-C связей, которые длиннее связей C-C (длина связей Si-C составляет 1,89 Å, а длина связей C-C — 1,54 Å).

a-C:H:SiO_x пленки характеризуются твердостью в диапазоне 10-20 ГПа, высокой пластичностью (модуль упругости 30-150 ГПа), а также низким коэффициентом трения 0,02-0,2, низкой скоростью износа 10⁻⁵-10⁻⁸ мм³Н⁻¹м⁻¹, высокой прозрачностью в видимой и ИК-области длин волн ~80-85% и т.д. Такие свойства позволяют использовать a-C:H:SiO_x пленки в качестве износостойких антифрикционных покрытий на деталях двигателей внутреннего сгорания, в МЭМС технологиях, медицине, промышленности, литографии и других областях.

Наиболее распространенным методом осаждения a-C:H:SiO_x пленок является метод плазмохимического осаждения с подачей высокочастотного (ВЧ) смещения на подложку (Radio Frequency Plasma Activated/Enhanced Chemical Vapor Deposition). Недостатками данного метода являются высокая стоимость ВЧ источника питания, необходимость в устройстве согласования ВЧ источника электропитания с нагрузкой, а также серьезные трудности при масштабировании технологии на подложки большой площади. В связи с этим, перспективным выглядит использование импульсного биполярного напряжения смещения, показавшего свою эффективность при осаждении непроводящих оксидных пленок методом магнетронного распыления, что определяет **актуальность** исследований. Преимуществом этого вида напряжения смещения, по сравнению с высокочастотным, является отсутствие ограничений по мощности и размеру обрабатываемых изделий, отсутствие необходимости в устройстве согласования, большее количество варьируемых параметров импульсов (частота, амплитуда и длительность).

Степень разработанности темы. В настоящее время при осаждении a-C:H:SiO_x пленок используют высокочастотное электропитание, поскольку пленка непроводящая. В литературе до сих пор отсутствует информация об исследовании преимуществ использования биполярного напряжения

смещения при плазмохимическом осаждении $a\text{-C:H:SiO}_x$ пленок, структуре и свойствах формируемых пленок, а также особенностях их формирования.

Цель работы – исследование особенностей формирования $a\text{-C:H:SiO}_x$ пленок, наносимых методом плазмохимического осаждения в смеси аргона и паров полифенилметилсилоксана с приложением к подложке импульсного биполярного напряжения смещения и возможности применения полученных пленок для повышения электрической прочности вакуумных промежутков, износостойкости титанового сплава ВТ1-0 и просветления кремниевых пластин в ИК-области длин волн.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Установить зависимости структуры/свойств формируемых $a\text{-C:H:SiO}_x$ пленок от основных параметров процесса осаждения, таких как:

- амплитуда отрицательного импульса биполярного напряжения смещения;
- рабочее давление аргона;
- расход полифенилметилсилоксана;
- индукция магнитного поля в области подложки;
- расстояние плазмогенератор/подложка.

2. Найти оптимальные условия осаждения $a\text{-C:H:SiO}_x$ пленок, обеспечивающих повышение импульсной электрической прочности миллиметровых вакуумных промежутков между титановыми электродами.

3. Найти оптимальные условия осаждения $a\text{-C:H:SiO}_x$ пленок, повышающих механические и трибологические характеристики образцов из стали марки 12Х18Н10Т и титанового сплава ВТ1-0, а также улучшающих прозрачность образцов кремния в ИК диапазоне длин волн 3-5 мкм.

Научная новизна работы:

1. Впервые установлено, что увеличение рабочего давления аргона в диапазоне 0,025 – 0,28 Па и амплитуды отрицательного импульса биполярного напряжения смещения подложки от 100 до 650 В при плазмохимическом осаждении $a\text{-C:H:SiO}_x$ пленок приводит к интенсификации бомбардировки растущей пленки ионами аргона, вызывающей увеличение содержания sp^3 -гибридизированных атомов углерода и изменение содержания функциональных групп Si-O, Si-C, Si-H и C-H в пленке. Это в свою очередь приводит к улучшению механических характеристик формируемых пленок и изменению их оптических свойств.

2. Впервые установлено, что при осаждении $a\text{-C:H:SiO}_x$ пленок плазмохимическим методом с использованием биполярного напряжения смещения увеличение расхода полифенилметилсилоксана способствует повышению скорости осаждения пленок, сопровождающейся снижением содержания sp^2 -гибридизированных атомов углерода и изменением содержания функциональных групп Si-O и Si-C. В результате механические свойства пленок не ухудшаются.

3. Впервые показано, что а-C:H:SiO_x пленки, формируемые плазмохимическим методом с использованием биполярного напряжения смещения, обеспечивают повышение твердости, снижение коэффициента трения и скорости износа на образцах из стали 12X18H10T и титанового сплава BT1-0.

4. Впервые показано, что осаждение а-C:H:SiO_x пленок плазмохимическим методом с использованием биполярного напряжения смещения на обе стороны Si пластин обеспечивает увеличение интегральной прозрачности в ИК диапазоне длин волн 3-5 мкм с 50 до 87%.

Теоретическая значимость работы заключается в установлении зависимости изменения физико-механических и оптических свойств а-C:H:SiO_x пленок от условий осаждения.

Практическая значимость работы

1. Создана технология осаждения а-C:H:SiO_x пленок с хорошими механическими и трибологическими свойствами (твердость 15 ГПа, модуль упругости 124 ГПа, упругое восстановление 92%, индекс пластичности 0,12, сопротивление пластической деформации 203 МПа, коэффициент трения 0,1, скорость износа $(5-7) \cdot 10^{-6}$ мм³/Н·м).

2. Осаждение а-C:H:SiO_x пленок толщиной около 3 мкм на титановые электроды позволяет повысить электрическую прочность миллиметровых вакуумных промежутков, на которые подаются импульсы напряжения амплитудой 200 кВ, длительностью 100 нс.

3. Осаждение а-C:H:SiO_x пленок на подложки из кремния позволяет повысить прозрачность изделий в инфракрасном диапазоне длин волн 3-5 мкм (т.н. «первом атмосферном окне»).

4. Создана технология осаждения а-C:H:SiO_x пленок на титановые элементы дисковых насосов для механической поддержки сердца, которая позволяет снизить шероховатость и коэффициент трения деталей и, как следствие, травмирование форменных элементов крови. Технология используется на предприятии НПК «Импульс-проект» (г. Новосибирск).

Методы исследования. а-C:H:SiO_x плёнки были получены на вакуумной установке на базе ННВ-6.6-И1, оснащенной плазмогенератором с накаливаемым катодом, создающим несамостоятельный дуговой разряд в смеси аргона и паров полифенилметилсилоксана (ПФМС-2/5Л), комбинированный с подачей на подложку биполярного напряжения смещения.

Полученные а-C:H:SiO_x плёнки исследовались следующими методами и приборами: ИК-Фурье спектроскопия (Nicolet 5700), Рамановская спектроскопия (комплекс Centaur U HR), атомно-силовая микроскопия (AFM Solver P47), сканирующая электронная микроскопия (Philips SEM 515), нанотвердомер (Nanotest 600), микроинтерферометр Линника (МИИ-4), спектрофотометр (AvaSpec-2048), высокотемпературный трибомер (PC-Operated High Temperature Tribometer ТНТ-S-AX0000) и установка для измерения краевого угла смачивания (Easy Drop). Исследования а-C:H:SiO_x

плёнок производились при участии научного центра коллективного пользования ТГУ, ТомЦКП СО РАН, ЦКП и ЦИСМ ТПУ.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. При осаждении а-С:Н:SiO_x пленок в плазме несамостоятельного дугового разряда с накаливаемым катодом, содержащей аргон и пары полифенилметилсилоксана, увеличение рабочего давления аргона от 0,025 до 0,28 Па и амплитуды отрицательного импульса биполярного напряжения смещения подложки от 100 до 650 В приводит к улучшению механических свойств пленок (увеличению твердости, модуля упругости, сопротивления пластической деформации), а также к изменению ширины запрещенной зоны и энергии Урбаха. Эти изменения обусловлены интенсификацией ионной бомбардировки пленки в процессе ее роста и, как следствие, увеличением содержания sp³-гибридизированных атомов углерода и изменением содержания функциональных групп Si-O, Si-C, Si-H и C-H в пленке.

2. При осаждении а-С:Н:SiO_x пленок в плазме несамостоятельного дугового разряда с накаливаемым катодом, содержащей аргон и пары полифенилметилсилоксана, увеличение расхода прекурсора в диапазоне 35-287 мкл/мин приводит к повышению скорости осаждения пленок с 17 до 221 нм/мин без существенных изменений их твердости (14±0,8 ГПа), модуля упругости (123,5±6 ГПа) и степени упругого восстановления (92±1,5%).

3. Осаждение а-С:Н:SiO_x пленок толщиной около 2 мкм на образцы из стали марки 12Х18Н10Т обеспечивает повышение твердости образцов с 8,1 до 15,4 ГПа, снижение их коэффициента трения с 0,55 до 0,1 и скорости износа с 2·10⁻⁵ до 5·10⁻⁶ мм³/Н·м, а на образцах из титанового сплава ВТ1-0 с 3,3 до 12,4 ГПа, с 0,37 до 0,1 и с 6·10⁻⁴ до 7·10⁻⁶ мм³/Н·м, соответственно.

4. а-С:Н:SiO_x пленки с твердостью 15 ГПа могут быть использованы в качестве защитных широкополосных просветляющих покрытий для ИК оптики. Осаждение а-С:Н:SiO_x пленки толщиной 450 нм на обе стороны образцов из кремния толщиной 350 мкм с прозрачностью 50% в ИК области длин волн обеспечивает увеличение интегральной прозрачности в диапазоне длин волн 3-5 мкм до 87%.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современного сертифицированного оборудования, систематическим характером исследований, использованием независимых дублирующих экспериментальных методик, проведением измерений на различных экспериментальных установках, сопоставлением и удовлетворительным совпадением результатов экспериментов с результатами других исследователей.

Апробация результатов работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях: IV Международная научно-техническая конференция молодых учёных, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике», Томск, Россия, 2015 г.; 27th International symposium on discharges

and electrical insulation in vacuum (ISDEIV 2016), Suzhou, China, 2016 г.; XIII Международная конференция «Газоразрядная плазма и её применение» посвященная 100-летию со дня рождения академика М.Ф. Жукова, Новосибирск, Россия, 2017 г.; VI Международная научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике», Томск, Россия, 2017 г.; Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых «ВНКСФ-24», Томск, Россия, 2018 г.; XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, Россия, 2018 г.; 6th International Congress «Energy Fluxes and Radiation Effects» (EFRE-2018), Tomsk, Russia, 2018 г.

Публикации по результатам работы. По теме диссертации опубликовано 8 научных работ, в том числе 4 статьи опубликованы в журналах, входящих в перечень ВАК.

Личный вклад автора. Представленные в работе основные результаты были получены автором лично, либо совместно с соавторами публикаций при его непосредственном участии. Постановка задач диссертации, подготовка экспериментального оборудования, проведение физического эксперимента, обработка полученных экспериментальных данных и формулирование выводов осуществлялось автором лично. Анализ, интерпретация и обсуждение полученных результатов осуществлялось автором при участии сотрудников лаборатории прикладной электроники Института сильноточной электроники СО РАН (ИСЭ СО РАН).

Экспериментальные и научные исследования, результаты которых представлены в диссертации, проводились в период с 2015 по 2018 год в ИСЭ СО РАН.

Структура и краткое содержание работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. В работе 142 страницы машинописного текста, включающих 79 рисунков, 19 таблиц и список литературы (155 наименований).

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность проведенных исследований; сформулированы цель исследования и задачи, необходимые для ее достижения; представлены научные положения, выносимые на защиту, новизна, научная и практическая значимость результатов работы.

В **первой главе** приводится обзор научной литературы по видам тонких плёнок на основе углерода и их основным характеристикам. Анализируются достоинства и недостатки алмазоподобных углеродных пленок (а-С, а-С:Н и т.д.). Отдельно рассматриваются а-С:Н:SiO_x плёнки, описываются их преимущества над алмазоподобными углеродными пленками. Приводится описание наиболее распространенных методов осаждения а-С:Н:SiO_x плёнок

с анализом их достоинств и недостатков. На основе этой информации определяются пути дальнейших изысканий.

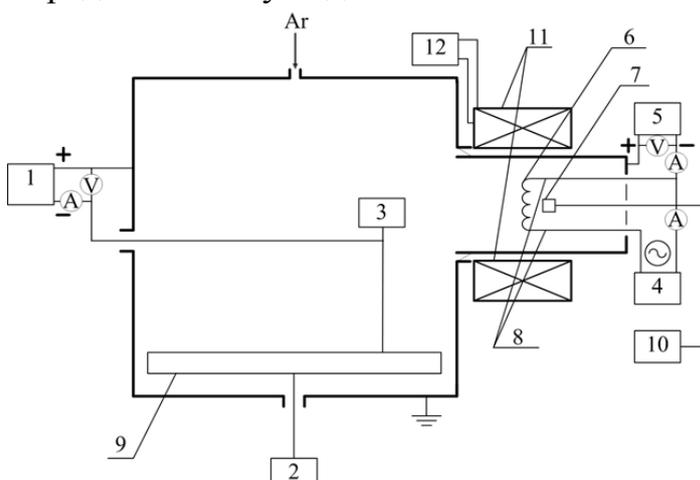


Рисунок 1 – Блок-схема экспериментальной установки: 1 – источник питания смещения подложки, 2 – двигатель вращения стола, 3 – держатель образца, 4 – источник питания нити накала, 5 – источник питания разряда, 6 – вольфрамовая нить (катод), 7 – источник паров ПФМС, 8 – токовводы, 9 – вращаемый стол, 10 – насос для подачи ПФМС; 11 – электромагнитная катушка; 12 – источник питания катушки.

Вторая глава посвящена описанию экспериментального, а также аналитического оборудования. Достаточно подробно описано устройство плазмогенератора и его отличия от других источников газовой плазмы. Также представлено описание используемых в экспериментах источников электропитания и насоса для прецизионной подачи рабочей жидкости. Кратко описаны методики исследования параметров плазмы, а также свойств формируемых плёнок. Упрощенная схема ионно-плазменной установки представлена на рис. 1.

В **третьей главе** представлены результаты исследований по определению влияния условий осаждения, таких как давление аргона, амплитуда отрицательного импульса биполярного напряжения смещения, расстояние между плазмогенератором и подложкой, индукции магнитного поля в области подложки и расход полиметилфенилсилоксана на структуру, физико-механические и оптические свойства а-С:Н:SiO_x плёнок.

В работе показано, что увеличение p_{Ar} в диапазоне от 0,025 до 0,28 Па при подаче на подложку импульсного биполярного напряжения смещения с амплитудой отрицательного импульса 100 В и постоянном расходе ПФМС 50 мкл/мин приводит к увеличению твердости H и модуля упругости E а-С:Н:SiO_x плёнок с 3,3 до 9,8 ГПа и с 35,8 до 87,7 ГПа, соответственно. За счет повышения H и E изменяются упруго-пластические свойства пленок, в частности индекс пластичности (H/E) увеличивается с 0,09 до 0,11, а сопротивление пластической деформации (H^3/E^2) с 27 до 122 МПа (Табл. 1).

Таблица 1. Механические и упруго-пластические характеристики а-С:Н:SiO_x плёнок, полученных при различном p_{Ar}

p_{Ar} , Па	H , ГПа	E , ГПа	H/E	H^3/E^2 , МПа
0,025	3,3	35,8	0,092	27,8
0,09	4,7	50,2	0,093	41,2
0,2	6,9	71,3	0,097	64,5
0,28	9,8	87,7	0,112	122,3

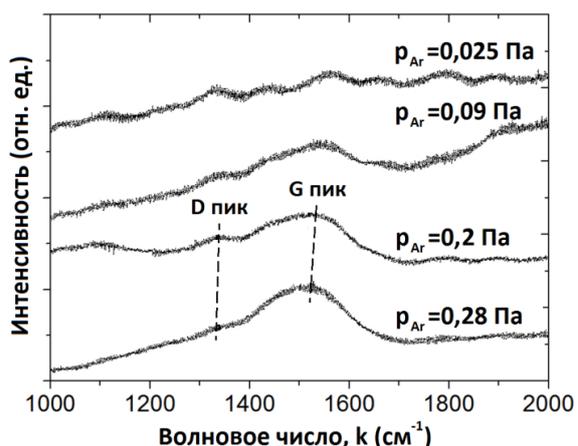


Рисунок 2 – Рамановские спектры а-C:H:SiO_x плёнок, формируемых при различном p_{Ar} .

Согласно результатам Рамановской спектроскопии, повышение p_{Ar} приводит к смещению G-полосы в сторону низких энергий, снижению интенсивности D-полосы и уменьшению отношения интенсивностей полос I_D/I_G (рис. 2). Это свидетельствует об уменьшении содержания sp^2 гибридованных атомов углерода и увеличению топологического (распределение sp^2 кластеров по размерам и форме) разупорядочения в пленке в результате увеличения количества ионов аргона, бомбардирующих пленку.

Результаты ИК-Фурье спектроскопии свидетельствуют об увеличении числа функциональных групп в пленке, а также увеличении интенсивности линий Si-C, Si-H, Si-O и C-H с повышением p_{Ar} (рис. 3). Это может быть вызвано усилением диссоциации и диссоциативной ионизации молекул ПФМС при повышении p_{Ar} , что приводит к формированию более связанных между собой матриц а-C:H и SiO_x в пленке.

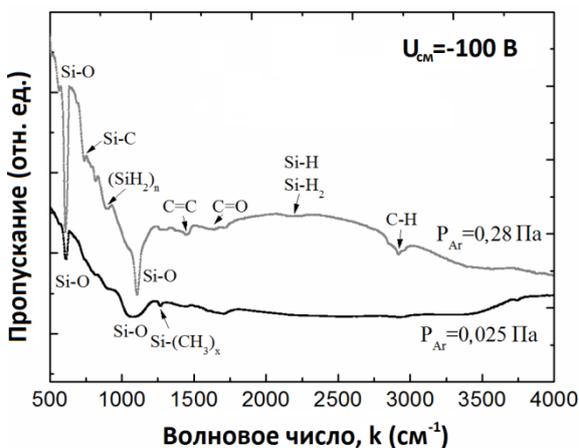


Рисунок 3 – ИК-Фурье спектры а-C:H:SiO_x пленок, формируемых при различном p_{Ar}

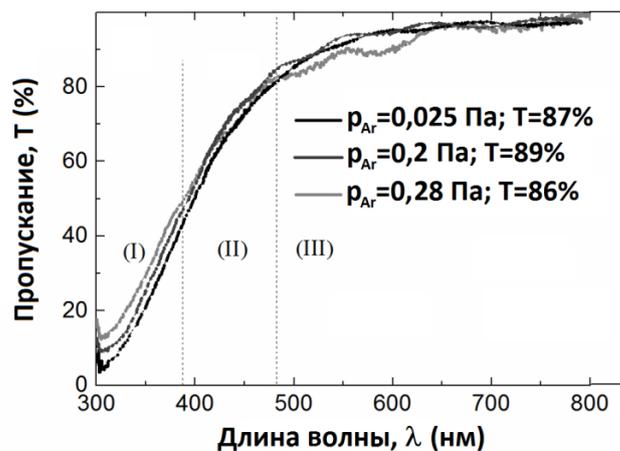


Рисунок 4 – Спектры пропускания а-C:H:SiO_x пленок в диапазоне длин волн 300-800 нм, формируемых при различном p_{Ar}

Во всем диапазоне p_{Ar} от 0,025-0,28 Па для а-C:H:SiO_x пленок наблюдалась высокая интегральная прозрачность в видимом диапазоне длин волн 380-780 нм (более 86% при толщине пленок $1 \pm 0,2$ мкм) (рис. 4). Вычисленная методом Тауца ширина запрещенной зоны E_g снижается с повышением p_{Ar} от 2,6 до 2,4 эВ. Для пленок была обнаружена экспоненциальная частотная зависимость коэффициента поглощения света вблизи края оптического поглощения, свойственная аморфным полупроводникам. С использованием эмпирического правила Урбаха была определена ширина хвостов плотности состояний зоны проводимости и

валентной зоны E_U (энергия Урбаха). Она связана с разупорядоченностью в пленке (наличием таких дефектов как ненасыщенные связи и вакансии) и появляется из-за локализованных состояний электронов в нормально установленной запрещенной зоне. С повышением p_{Ar} E_U увеличивается с 547 до 634 мэВ.

Поверхность $a-C:H:SiO_x$ пленок на подложках из монокристаллического Si имеет низкую шероховатость, как показано на рис. 5. При увеличении p_{Ar} среднеквадратичная шероховатость поверхности R_q пленок увеличивается от 0,39 до 1,03 нм. Это связано с тем, что при увеличении давления Ar увеличивается количество бомбардирующих пленку ионов аргона, стимулирующих десорбцию C или H атомов с образованием оборванных связей. Эти оборванные связи могут связывать и генерировать упорядоченные кластеры с высоким содержанием sp^2 фазы в поверхностном слое. Такие кластеры приводят к увеличению шероховатости поверхности.

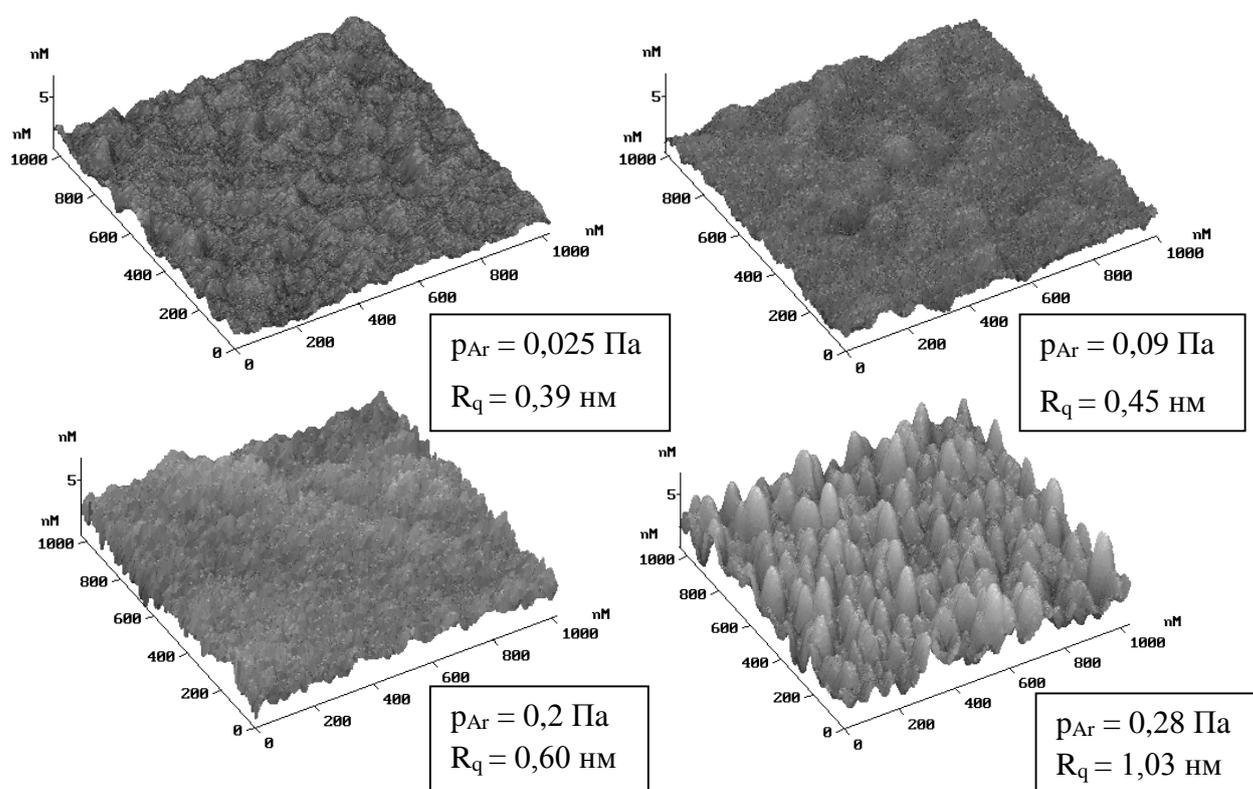


Рисунок 5 – Морфология поверхности $a-C:H:SiO_x$ пленок, формируемых при различном p_{Ar}

Увеличение амплитуды отрицательного импульса биполярного напряжения смещения от 100 до 650 В при постоянном давлении аргона 0,025 Па и расходе ПФМС 50 мкл/мин, также способствует повышению твердости H и модуля упругости E пленок от 3,3 до 13,5 ГПа и от 35,8 до 121,6 ГПа, соответственно. При этом изменяются и упруго-пластические свойства пленок, в частности H/E увеличивается от 0,092 до 0,112, а H^3/E^2 от 27 до 169 МПа (табл. 2).

Таблица 2. Основные механические и упруго-пластические характеристики а-C:H:SiO_x плёнок, полученных при различном U_{см}

U _{см} , В	H, ГПа	E, ГПа	H/E	H ³ /E ² , МПа
-100	3,3	35,8	0,092	27
-300	9,8	94,9	0,103	105
-500	11,8	111,6	0,106	133
-650	13,5	121,6	0,112	169

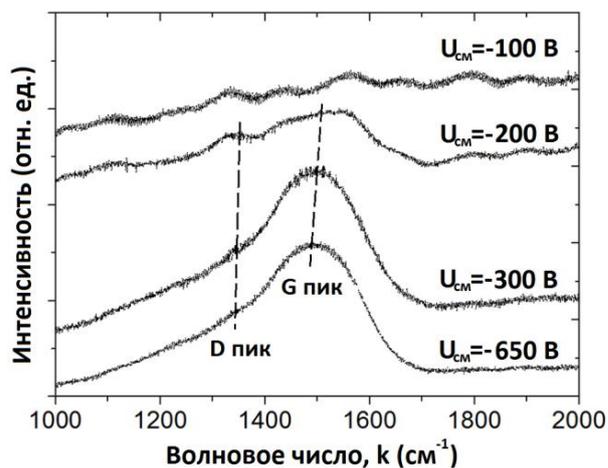


Рисунок 6 – Рамановские спектры а-C:H:SiO_x плёнок, формируемых при различном U_{см}

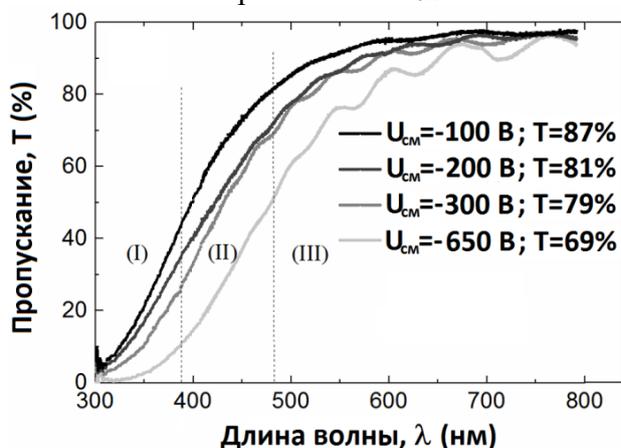


Рисунок 7 – Спектры пропускания а-C:H:SiO_x плёнок в диапазоне длин волн 300-800 нм, формируемых при различном U_{см}

конкретной прикладной задачи. Для формирования а-C:H:SiO_x плёнок с высокими механическими свойствами оптимальное давление аргона – 0,1 Па, а U_{см} ~ 500-650 В. При таких условиях наблюдается максимальная твердость плёнок (~14 ГПа), а скорость осаждения составляет ~20 нм/мин.

На Рамановских спектрах (рис. 6) также наблюдается смещение G-полосы в сторону низких энергий, снижение интенсивности D-полосы и уменьшение соотношения I_D/I_G. Это свидетельствует об увеличении содержания sp³ гибридизированных атомов углерода в пленках за счет увеличения энергии ионов бомбардирующих подложку, что обуславливает повышение механических и упруго-пластических характеристик плёнок.

Увеличение U_{см} от 100 до 650 В приводит к снижению интегральной прозрачности плёнок в видимом диапазоне длин волн 380- 780 нм с 87 до 69% (рис. 7). При этом ширина запрещенной зоны E_g плёнок снижается с 2,6 до 2,3 эВ, а энергия Урбаха E_U увеличивается с 547 до 718 мэВ.

Таким образом, видно, что параметры плёнок изменяются в широком диапазоне в зависимости от условий осаждения и последние должны выбираться исходя из

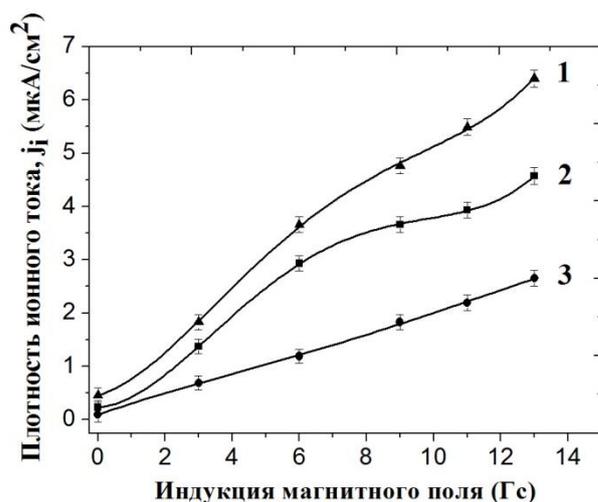


Рисунок 8 – Зависимость плотности ионного тока j_i от величины магнитной индукции в области подложки на нескольких расстояниях между плазмодгенератором и подложкой L_{PG-Sub} : 1 – 100 мм, 2 – 150 мм, 3 – 300 мм

Из табл. 3 можно увидеть, что существует оптимальная величина индукции магнитного поля, которая находится в диапазоне от 3 до 6 Гс и при которой обеспечивается максимальная твердость пленок (~14 ГПа), индекс пластичности ~0,1 и сопротивление пластической деформации ~130 МПа.

Таблица 3. Механические и упруго-пластические параметры а-С:Н:SiO_x плёнок, полученных при различной индукции магнитного поля в области подложки (расстояние $L_{PG-Sub} = 150$ мм, $p_{Ar} = 0,1$ Па и $U_{см} = -500$ В).

B , Гс	H , ГПа	E , ГПа	H/E	H^3/E^2 , МПа
-	8,73	90,2	0,097	82
3	12,46	125	0,099	124
6	12,14	116,8	0,104	131
9	11,69	118,9	0,098	113

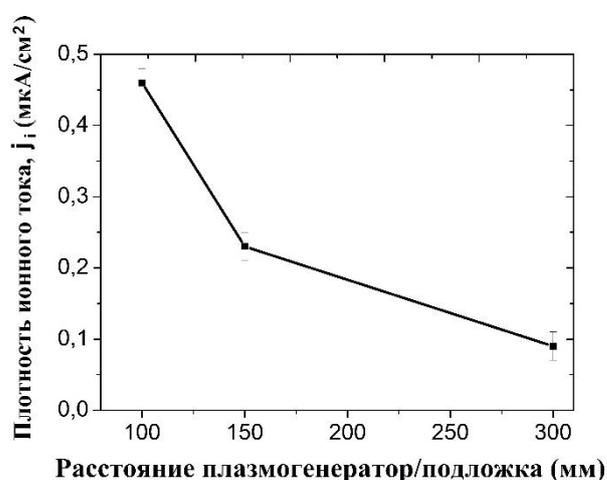


Рисунок 9 – Зависимость плотности ионного тока j_i от расстояния между плазмодгенератором и подложкой L_{PG-Sub}

Показано, что индукция магнитного поля в области подложки, создаваемая электромагнитной катушкой, также позволяет управлять свойствами а-С:Н:SiO_x пленок за счет регулирования уровня ионного воздействия на плёнку. Из рис. 8 видно что, с увеличением индукции магнитного поля в области подложки плотность ионного тока j_i на нее увеличивается в несколько раз. Измерения j_i проводились плоским зондом с охранным кольцом, плоскость которого была параллельна оси плазмодгенератора, чтобы уменьшить запыление зонда непроводящей пленкой.

Изменение расстояния между подложкой и плазмодгенератором L_{PG-Sub} также влияет на плотность ионного потока, воздействующего на плёнку в процессе роста, что приводит к изменению свойств а-С:Н:SiO_x пленок. При уменьшении расстояния между подложкой и плазмодгенератором L_{PG-Sub} с 300 до 100 мм плотность ионного тока j_i на подложку увеличивается в 4 раза (рис. 9). В данном случае давление аргона

составляло 0,1 Па, амплитуда отрицательного импульса биполярного напряжения смещения 500 В, а величина индукции магнитного поля в области подложки 3 Гс на расстоянии 150 мм от плазмогенератора.

Из табл. 4 видно, что с уменьшением расстояния $L_{\text{Sub-PG}}$ от 150 до 100 мм твердость H , модуль упругости E и сопротивление пластической деформации H^3/E^2 полученных а-C:H:SiO_x пленок увеличиваются за счет более интенсивного ионного воздействия на пленку в процессе роста.

Таблица 4. Основные механические и упруго-пластические характеристики а-C:H:SiO_x плёнок для нескольких расстояний $L_{\text{Sub-PG}}$ и $U_{\text{см}}$

$U_{\text{см}}, \text{В}$	$H, \text{ГПа}$		$E, \text{ГПа}$		$H^3/E^2, \text{МПа}$	
	$L_{\text{Sub-PG}} = 100 \text{ мм}$	$L_{\text{Sub-PG}} = 150 \text{ мм}$	$L_{\text{Sub-PG}} = 100 \text{ мм}$	$L_{\text{Sub-PG}} = 150 \text{ мм}$	$L_{\text{Sub-PG}} = 100 \text{ мм}$	$L_{\text{Sub-PG}} = 150 \text{ мм}$
-130	7,58	4,04	68,7	32,5	92,3	62,4
-300	12,2	8,99	104,1	79,4	167,5	115,2
-500	15	12,46	135,2	125	184,6	124
-1000	14,41	12,07	126,6	120,4	187	121

При уменьшении расстояния $L_{\text{PG-Sub}}$ также наблюдается тенденция увеличения краевого угла смачивания α с водой и глицерином и, соответственно, снижение общей поверхностной энергии пленок σ (табл. 5). Краевой угол смачивания определялся по профилю капли согласно уравнению Юнга, а общая поверхностная энергия рассчитывалась с использованием уравнения Оуэнса-Вендта.

На расстоянии 100 мм от плазмогенератора общая поверхностная энергия пленок имеет низкие значения (17,9–21,9 мН/м), сравнимые с поверхностной энергией тефлона (ПТФЭ), который обладает $\sigma = 18 \text{ мН/м}$, но нестабилен при высоких температурах и имеет низкую твердость.

Таблица 5. Основные результаты измерения смачиваемости а-C:H:SiO_x плёнок для нескольких расстояний $L_{\text{Sub-PG}}$ и $U_{\text{см}}$

$U_{\text{см}}, \text{В}$	$\alpha_{\text{вода}}, ^\circ$		$\alpha_{\text{глицерин}}, ^\circ$		$\sigma, \text{мН/м}$	
	$L_{\text{Sub-PG}} = 100 \text{ мм}$	$L_{\text{Sub-PG}} = 150 \text{ мм}$	$L_{\text{Sub-PG}} = 100 \text{ мм}$	$L_{\text{Sub-PG}} = 150 \text{ мм}$	$L_{\text{Sub-PG}} = 100 \text{ мм}$	$L_{\text{Sub-PG}} = 150 \text{ мм}$
-130	84,5	62,6	82,4	67,5	21,9	41
-300	85,5	77,4	84,5	77,9	21,2	27,3
-500	91,1	75,2	82,2	72	20,7	28,7
-1000	91,8	90,3	86,5	82,2	17,9	20,5

Согласно результатам ИК-Фурье спектроскопии в диапазоне волновых чисел 2750-3150 см⁻¹, представленным на рис. 10, повышение плотности ионного тока вблизи подложки за счет уменьшения расстояния $L_{\text{PG-Sub}}$, а также увеличение $U_{\text{см}}$ приводит к трансформации $\text{sp}^2\text{-CH}$ в $\text{sp}^3\text{-CH}_2$ и $\text{sp}^3\text{-CH}_3$ группы. В свою очередь, $\text{sp}^3\text{-CH}_2$ и $\text{sp}^3\text{-CH}_3$ группы имеют гидрофобную природу и способствуют увеличению краевого угла смачивания и снижению общей поверхностной энергии а-C:H:SiO_x пленок.

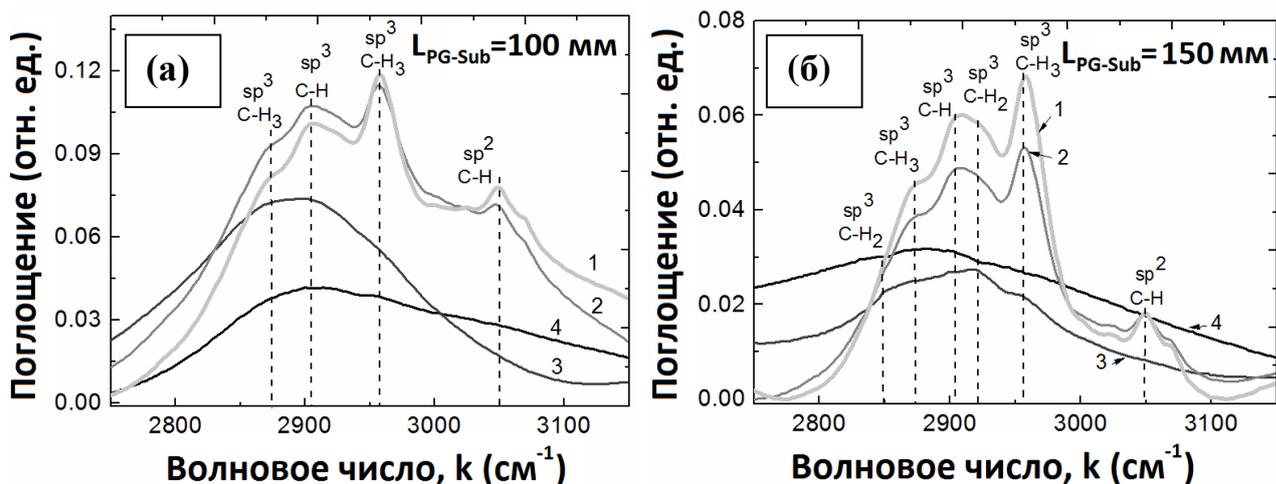


Рисунок 10 – ИК-Фурье спектры а-С:Н:SiO_x пленок, формируемых при различном $U_{см}$ и нескольких расстояниях между плазмогенератором и подложкой L_{PG-Sub} – 100 мм (а) и 150 мм (б): 1 – $U_{см}=-130$ В, 2 – $U_{см}=-300$ В, 3 – $U_{см}=-500$ В, 4 – $U_{см}=-1000$ В

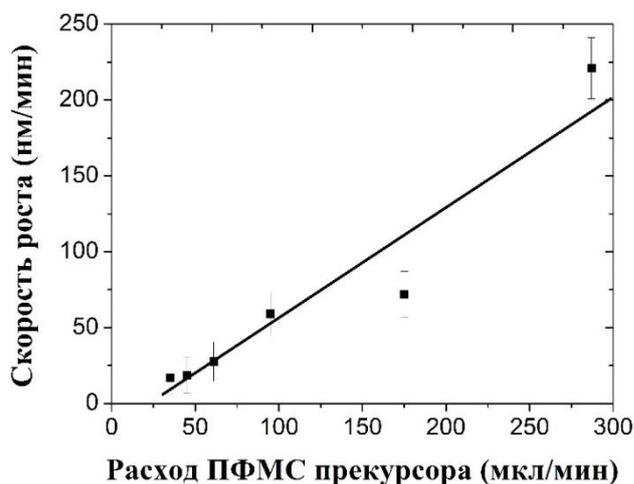


Рисунок 11 – Зависимость скорости осаждения а-С:Н:SiO_x пленок от расхода ПФМС

Зависимость механических свойств и структуры а-С:Н:SiO_x пленок от расхода ПФМС была изучена при расстоянии $L_{PG-Sub} = 100$ мм, напряжении смещения $U_{см} = 500$ В, рабочем давлении аргона $p_{Ar} = 0,1$ Па и индукции магнитного поля 3 Гс. Показано, что скорость осаждения а-С:Н:SiO_x пленок увеличивается с 17 до 221 нм/мин с повышением расхода ПФМС в диапазоне 35–287 мкл/мин (рис. 11). При этом твердость полученных а-С:Н:SiO_x пленок ($14 \pm 0,8$ ГПа) и модуль

упругости E ($123,5 \pm 6$ ГПа) изменяются незначительно (табл. 6).

Таблица 6. Основные механические и упруго-пластические характеристики а-С:Н:SiO_x плёнок, полученных при различном расходе ПФМС

Расход ПФМС, мкл/мин	H , ГПа	E , ГПа	H/E	H^3/E^2 , МПа
35	13,3	121,7	0,11	160
61	13,9	124,6	0,11	173
95	14,8	129,5	0,11	194
175	14,2	118,4	0,12	203
288	14,0	123,3	0,11	180

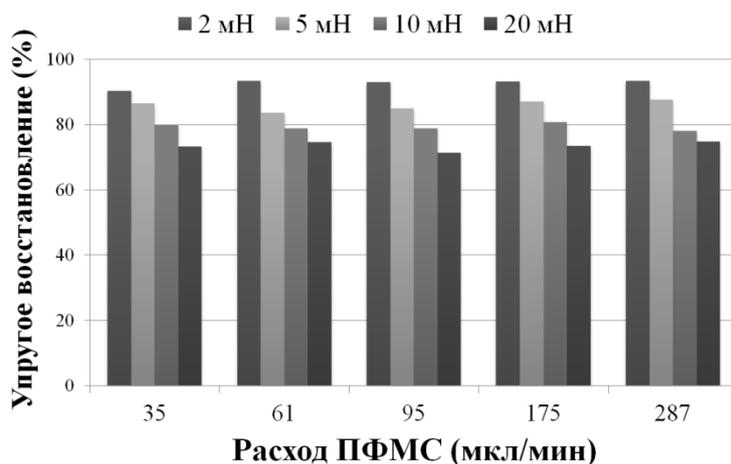


Рисунок 12 – Степень упругого восстановления W_e а-С:Н:SiO_x пленок при различных нагрузках на индентор для различных расходов ПФМС

На рис. 12 представлены гистограммы степени упругого восстановления W_e при нескольких нагрузках на индентор для а-С:Н:SiO_x пленок, полученных при различных расходах ПФМС. При низкой нагрузке 2 мН W_e составляет более 90-93%, т.е. пленка очень хорошо восстанавливается после деформации. При увеличении нагрузки до 20 мН, степень упругого восстановления снижается до 73-78%, но, тем не менее, имеет высокие значения.

В четвертой главе представлены результаты использования а-С:Н:SiO_x плёнок для решения различных прикладных задач: повышения электрической прочности вакуумных промежутков, повышения износостойкости стали 12X18H10T и титанового сплава ВТ1-0, просветления ИК оптики.

Повышение электрической прочности миллиметрового вакуумного промежутка между Ti электродами

Повышение электрической прочности вакуумной изоляции необходимо для увеличения энергоемкости импульсного вакуумного оборудования, к которому относятся ускорители заряженных частиц, мощные СВЧ-источники и т.д. Эксперименты проводились на электродах из Ti фольги, которая предварительно обрабатывалась широкоапертурным электронным пучком для снижения шероховатости (полировки) поверхности за счет импульсного плавления поверхностного слоя. Электрическая прочность определялась путем подачи импульсов напряжения амплитудой 200 кВ, длительностью 100 нс (длительность фронта 20 нс) на плоские электроды, расстояние между которыми плавно изменялось.

а-С:Н:SiO_x пленка осаждалась на Ti электроды при параметрах, указанных в табл. 7. Задачей пленки является создание максимально гладкой поверхности с хорошими диэлектрическими свойствами (высоким удельным сопротивлением и высокой диэлектрической проницаемостью) для снижения предпробойных эмиссионных токов.

Таблица 7. Параметры предварительной ионной очистки и осаждения а-С:Н:SiO_x пленок

Процесс	p_{Ar} , Па	$U_{см}$, В	$U_{разр}$, В	$I_{разр}$, А
Предварительная очистка	0,3	-600	100	8
Осаждение пленки	0,1	-	140	6

где $U_{разр}$ – напряжение горения разряда, $I_{разр}$ – ток разряда.

Показано, что среднеквадратичная шероховатость поверхности электродов после электронно-пучковой обработки (ЭПО) снижается с 93 до 15 нм, что способствует повышению электрической прочности с $1 \pm 0,2$ МВ/см до $1,5 \pm 0,2$ МВ/см. Осаждение а-С:Н:SiO_x пленки толщиной 2,9 мкм на обработанные электронным пучком электроды приводит к снижению среднеквадратичной шероховатости поверхности до 7 нм, что повышает электрическую прочность вакуумного промежутка до $1,9 \pm 0,2$ МВ/см. На рис. 13 представлены результаты изображения поверхности Ti электродов, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

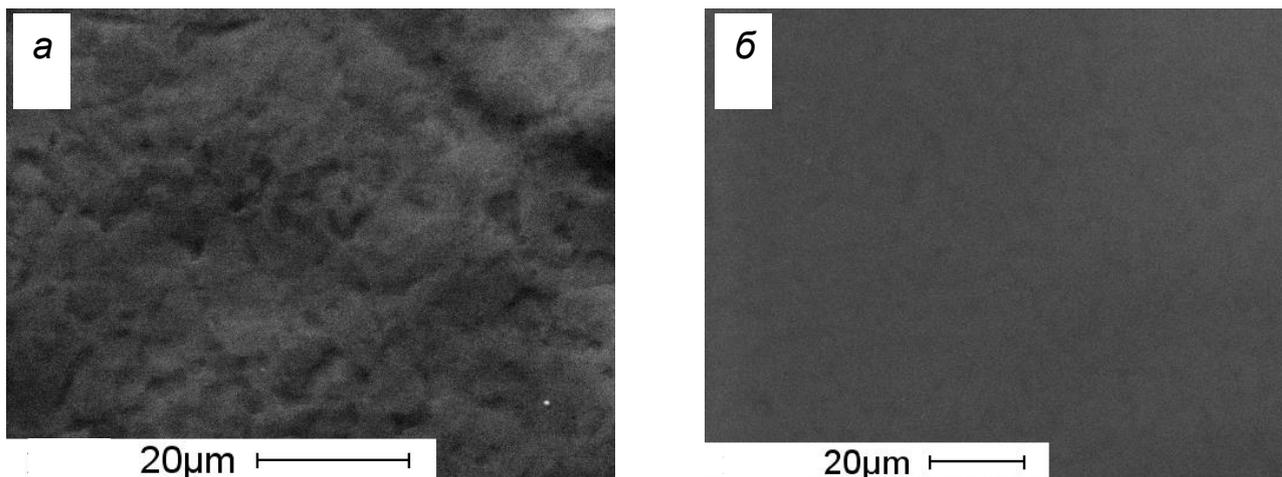


Рисунок 13 – СЭМ изображения поверхности титановых электродов: после обработки электронным пучком (а); после нанесения а-С:Н:SiO_x пленки (б)

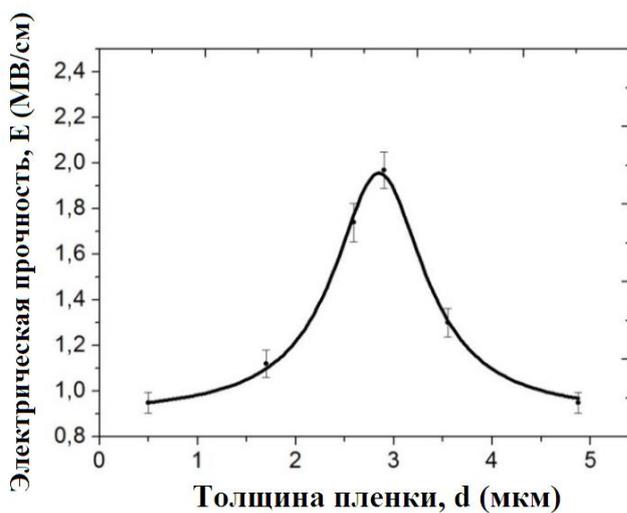


Рисунок 14 – Зависимость электрической прочности от толщины а-С:Н:SiO_x пленки

вакуум, в которых имеет место резкое увеличение напряженности электрического поля и, как следствие, пробой.

На метод повышения электрической прочности вакуумных промежутков с использованием а-С:Н:SiO_x пленки был получен патент РФ № 2665315.

На рис. 14 представлена зависимость электрической прочности вакуумного промежутка от толщины а-С:Н:SiO_x пленки. Зависимость имеет выраженный максимум. Это может объясняться тем, что при толщине пленки менее 3 мкм не достигается достаточного сглаживания рельефа поверхности. При толщине пленки более 3 мкм из-за внутренних напряжений может происходить ее локальное разрушение с образованием тройных точек металл–диэлектрик–

Повышение износостойкости титанового сплава ВТ1-0 и стали марки 12Х18Н10Т

Осаждение пленок осуществлялось на подложки из стали марки 12Х18Н10Т диаметром 20 мм и титанового сплава ВТ1-0 размером 2×2 см². Расстояние между плазмогенератором и подложками составляло 100 мм. Условия, при которых осуществлялись предварительная ионная очистка и осаждение а-С:Н:SiO_x пленок представлены в табл. 8.

Таблица 8. Параметры предварительной ионной очистки и осаждения а-С:Н:SiO_x пленок

Процесс	$p_{Ar}, \text{Па}$	$U_{см}, \text{В}$	$U_{разр}, \text{В}$	$I_{разр}, \text{А}$	$B, \text{Гс}$
Предварительная очистка	0,3	-1000	100	11	3
Осаждение пленки	0,1	-500	140	6	3

где $U_{разр}$ – напряжение горения разряда, $I_{разр}$ – ток разряда, B – индукция магнитного поля в области подложки.

Осаждение а-С:Н:SiO_x пленок толщиной 2±0,2 мкм на поверхность стали и титанового сплава позволило существенно повысить механические и трибологические свойства данных материалов, что отражено в табл. 9. На образцах стали марки 12Х18Н10Т твердость увеличилась с 8,1 до 15,4 ГПа, коэффициент трения снизился с 0,55 до 0,1, а скорость износа с 2·10⁻⁵ до 5·10⁻⁶ мм³/Н·м. На образцах из титанового сплава ВТ1-0 твердость увеличилась с 3,3 до 12,4 ГПа, коэффициент трения снизился с 0,37 до 0,1, а скорость износа с 6·10⁻⁴ до 7·10⁻⁶ мм³/Н·м.

Таблица 9. Основные характеристики а-С:Н:SiO_x пленок на различных подложках

Подложка	$H, \text{ГПа}$	$E, \text{ГПа}$	μ	$k, \text{мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$	$W_e, \%$
12Х18Н10Т	15,4	130,5	0,1	5·10 ⁻⁶	86,4
ВТ1-0	12,4	110,5	0,1	7·10 ⁻⁶	86,2

где H – твердость, E – модуль упругости, μ – коэффициент трения, k – скорость износа, W_e – степень упругого восстановления.

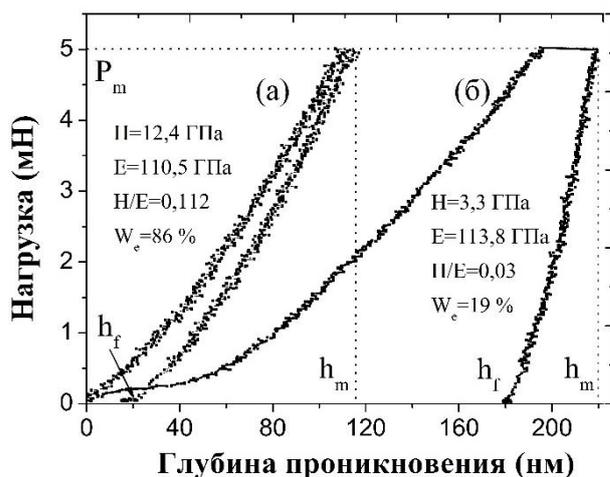


Рисунок 15 – Нагрузочные/разгрузочные кривые а-С:Н:SiO_x пленки (а) и титанового сплава ВТ1-0 (б)

На рис. 15 представлена нагрузочная/разгрузочная кривая для подложки из титанового сплава ВТ1-0 и а-С:Н:SiO_x пленки на ее поверхности. Степень упругого восстановления W_e а-С:Н:SiO_x пленки на поверхности ВТ1-0 при нагрузке 5 мН составляет 86%, в то время как исходной подложки всего 19%.

На рис. 16 представлены изображения поверхности а-С:Н:SiO_x пленки на подложках 12Х18Н10Т и ВТ1-0, полученные с помощью атомно-силовой

микроскопии (АСМ). Среднеквадратичная шероховатость поверхности а-С:Н:SiO_x пленки на образце из стали 12X18H10T составляет 11 нм, а на образце из титанового сплава BT1-0 – 42 нм.

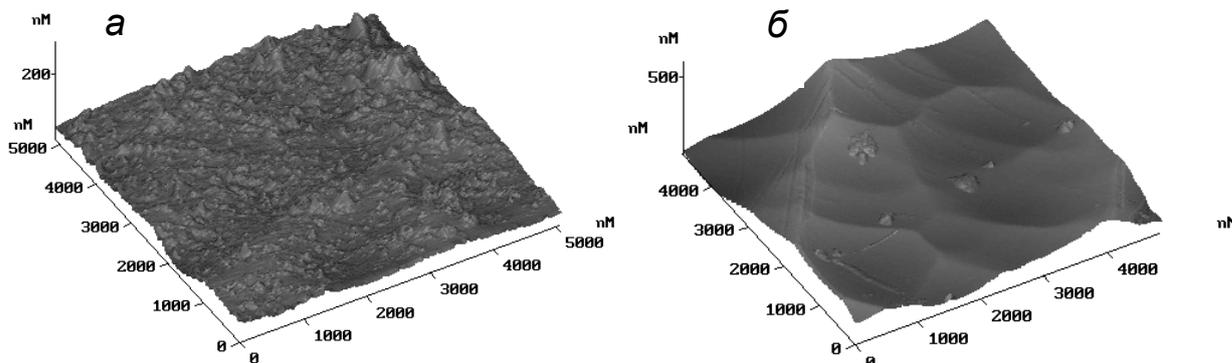


Рисунок 16 – АСМ изображения поверхности а-С:Н:SiO_x пленки на образце из стали марки 12X18H10T (а) и на образце из титанового сплава BT1-0 (б)

Просветление кремниевых пластин в ИК-области длин волн

При создании окон прозрачности для приборов, работающих в ИК-области длин волн, требуется обеспечить одновременно и защиту и просветление изделий из кремния или германия в требуемом диапазоне длин волн. Наиболее востребованным спектральным диапазоном является т.н. «первое атмосферное окно» 3-5 мкм. Для решения этой задачи используются многослойные структуры, содержащие, как правило, не менее трёх материалов с разными показателями преломления.

Пленки а-С:Н:SiO_x толщиной 450 и 620 нм были нанесены на обе стороны кремниевой пластины толщиной 350 мкм. Параметры осаждения а-С:Н:SiO_x пленок представлены в табл. 8.

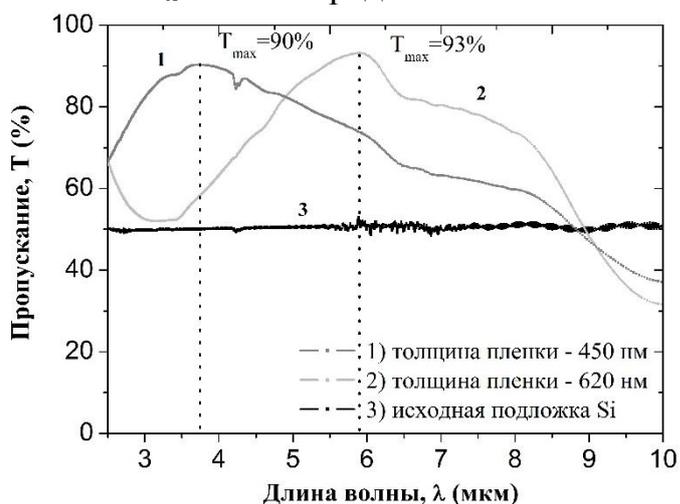


Рисунок 17 – Спектры пропускания а-С:Н:SiO_x пленок нанесенных на обе стороны кремния

На рис. 17 представлены спектры пропускания а-С:Н:SiO_x пленок в диапазоне длин волн 2,5-10 мкм. Видно, что с увеличением толщины пленки окна прозрачности смещаются в область больших длин волн. Пленка толщиной 450 нм позволяет увеличить интегральную прозрачность кремния в диапазоне 3-5 мкм с 50 до 87%. При этом а-С:Н:SiO_x пленки обладают высокими механическими

свойствами: твердостью 15 ± 2 ГПа, модулем упругости 120 ± 10 ГПа, индексом пластичности – 0,10-0,12 и степенью упругого восстановления W_e при нагрузке 2 мН – 93%.

Заключение содержит список основных результатов работы:

1. Изменение рабочего давления аргона в вакуумной камере в процессе плазмохимического осаждения а-С:Н:SiO_x пленок позволяет повысить их твердость, модуль упругости, сопротивление пластической деформации при практически неизменной интегральной пропускной способности ~85-88% в видимом диапазоне длин волн 380-780 нм, за счет увеличения числа ионов аргона, бомбардирующих пленку в процессе ее роста.

2. Повышение амплитуды отрицательного импульса биполярного напряжения смещения в процессе плазмохимического осаждения а-С:Н:SiO_x пленок приводит к улучшению механических характеристик пленок за счет увеличения энергии ионов, бомбардирующих пленку в процессе ее роста.

3. Уменьшение расстояния между плазмодогенератором и подложкой приводит к более интенсивному ионному воздействию на растущую пленку, что способствует улучшению физико-механических характеристик (твердость, модуль упругости, индекс пластичности, сопротивление пластической деформации) и снижению поверхностной энергии а-С:Н:SiO_x пленок.

4. Показано, что оптимальной величиной индукции магнитного поля в области подложки, при которой наблюдается повышение механических характеристик (твердости, индекса упругости и сопротивления пластической деформации) формируемых пленок является 3-6 Гс.

5. Повышение расхода полифенилметилсилоксана (ПФМС) позволяет увеличить скорость осаждения а-С:Н:SiO_x пленок на порядок величины без существенных изменений их механических характеристик (твердости, модуля упругости, индекса пластичности, сопротивления пластической деформации, степени упругого восстановления).

6. Показано, что использование а-С:Н:SiO_x пленки обеспечивает повышение импульсной электрической прочности миллиметровых вакуумных промежутков с титановыми электродами с $1,5 \pm 0,2$ МВ/см до $1,9 \pm 0,2$ МВ/см.

7. Оптимизация параметров осаждения позволила получить а-С:Н:SiO_x пленки, обеспечивающие повышение механических и трибологических свойств на подложках из стали 12X18H10T и титанового сплава ВТ1-0, а также позволяющие повысить прозрачность кремния в ИК-области длин волн в диапазоне 3-5 мкм, основанную на эффекте просветления.

Публикации автора по теме работы, индексируемые базой данных Scopus, и, входящие в перечень ВАК:

1. Grenadyorov A.S., Oskomov K.V., Solovyev A.A., Rabotkin S.V., Kovsharov N.F. / The deposition of silicon-carbon coatings in plasma based nonself-sustained arc discharge with heated cathode / Key Engineering Materials. – 2016. – V. 685. – P. 643-647. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.685.643 (Q3)

2. Гренадёрв А.С., Оскомов К.В., Соловьев А.А., Работкин С.В. / Осаждение кремний-углеродных покрытий из плазмы несамостоятельного

дугового разряда с накальным катодом // Журнал технической физики. – 2016. – Т. 86. – № 5. – С. 51–56.

в переводной версии журнала

Grenadyorov A.S., Oskomov K.V., Solov'ev A.A., Rabotkin S.V. / Deposition of Silicon-carbon Coatings from the Plasma of a Non-self-sustained Arc Discharge with a Heated Cathode // Technical Physics. – 2016. – V. 61. – № 5. – P. 690-695. – DOI: 10.1134/S106378421605008X (Q2)

3. **Grenadyorov A.S.**, Solovyev A.A., Oskomov K.V., Sypchenko V.S./ Influence of deposition conditions on mechanical properties of a-C:H:SiO_x films prepared by plasma-assisted chemical vapor deposition method // Surface and Coatings Technology. – 2018. – V. 349. – P. 547–555. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.06.019 (Q1)

4. **Grenadyorov A.S.**, Oskomov K.V., Solovyev A.A. / Effect of deposition conditions on optical properties of a-C:H:SiO_x films prepared by plasma-assisted chemical vapor deposition method // Optik. – 2018. – V. 172. – P. 107–116. – DOI: 10.1016/j.ijleo.2018.07.024 (Q2)

Публикации в прочих научных изданиях:

5. Onischenko S.A., **Grenadyorov A.S.**, Oskomov K.V., Nefedtsev E.V., Batrakov A.V. / Short Pulse Dielectric Strength of Vacuum Gaps with Different Electrode Materials // Proceedings of the 27th International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum. – 2016. – P. 64–67.

6. **Гренадёрв А.С.**, Онищенко С.А., Оскомов К.В., Работкин С.В., Соловьёв А.А. / Повышение прочности вакуумной изоляции с использованием диэлектрических кремний-углеродных пленок // Изв. Вузов. Физика. – 2017. – Т. 60. - №10/2. – С. 25-32.

7. **Гренадёрв А.С.** / О влиянии условий осаждения на механические и оптические свойства кремний-углеродных пленок // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Томск, 24-27 апреля 2018 г. – Т. 1. – С. 102-104.

8. **Гренадёрв А.С.** / Исследование влияния рабочего давления аргона и биполярного напряжения смещения на механические свойства кремний-углеродных пленок // Всероссийская научная конференция студентов – физиков и молодых ученых (ВНКСФ-24): материалы конференции. Томск, 31 марта – 7 апреля 2018 г. – С. 70.

Результаты интеллектуальной деятельности:

1. Способ обработки электродов изолирующих промежутков высоковольтных электровакуумных приборов. Патент РФ № 2665315 от 29.08.2018. Авторы: **Гренадёрв А.С.**, Оскомов К.В., Онищенко С.А., Соловьёв А.А.

Для заметок

