Особенности роста пленок a-C : H и a-C : H \langle Cu \rangle при магнетронном распылении

© Т.К. Звонарева, В.И. Иванов-Омский, А.В. Нащекин, Л.В. Шаронова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 16 августа 1999 г. Принята к печати 18 августа 1999 г.)

Рассматриваются особенности роста пленок a-C:H и a-C:H (Cu), полученных магнетронным сораспылением графитовой и медной мишеней в аргоно-водородной атмосфере. Пленки исследованы методами инфракрасной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и эллипсометрии. Показано, что введение меди в аморфный гидрогенизированный углерод не приводит к заметному изменению углеродводородных связей в матрице. В пленках a-C:H (Cu) толщиной ~ 2 мкм обнаружен прилегающий к подложке тонкий однородный слой ($\sim 1000\,\text{Å}$), который сменяется текстурой, ориентированной от подложки к поверхности. Проведен анализ результатов эллипсометрических измерений в рамках двуслойной модели пленки.

Пленки гидрогенизированного аморфного углерода а-С:Н представляют собой весьма хорошо изученный объект, которому посвящено немало обзоров (см., например, [1]). Модифицирование а-С:Н различными элементами (металлами) остается существенно менее продвинутой областью исследований. В то же время сейчас все более развивается интерес к модифицированию аморфного углерода различными элементами, в частности, к введению в углеродную матрицу металлических нанокластеров с целью создания нового типа электронных и магнитных сред [2,3]. При модифицировании а-С:Н медью помимо образования в углеродной матрице медных нанокластеров [4] происходит своеобразное легирование графитовой составляющей [5], что представляет несомненный интерес с точки зрения создания эффективных эмиттеров для плоских дисплеев наряду с введением в аморфный углерод азота [6,7].

При модифицировании аморфного углерода концентрация вводимых в матрицу элементов достигает нескольких десятков процентов, поэтому естественно ожидать появления особенностей роста пленок и влияния модификатора на структуру пленки. Об этом, в частности, свидетельствуют предварительные результаты исследования поверхности пленки, модифицированной медью, a-C: $H\langle Cu \rangle$ в сканирующем туннельном микроскопе [8]. Настоящая работа предпринята для выяснения особенностей роста и структуры пленок амофного гидрогенизированного углерода, модифицированного медью, при магнетронном сораспылении медной и графитовой мишеней.

Пленки a-C:Н выращивались с использованием метода магнетронного распыления на постоянном токе в аргоно-водородной плазме (80%Ar + 20%H₂) [9].

Для введения меди в аморфный гидрогенизированный углерод, т.е. для получения пленок a-C: $H\langle Cu \rangle$, на графитовый катод (графитовая мишень) накладывались медные пластины (медная мишень). Общая площадь графитовой мишени составляла $144 \, \text{cm}^2$. Изменение концентрации вводимой в углеродные пленки меди осуществлялось за счет изменения площади медных пластин.

Таким образом были получены образцы при соотношении площадей медной (медных пластин) и графитовой (свободной от меди поверхности графита) мишеней в интервале $\Sigma = 0.02 \div 0.14 \ (2 \div 14\%).^1$

В качестве подложек для осаждения пленок использовались пластины монокристаллического кремния марки КДБ-20 с ориентацией (100) и пластины плавленого кварца. В камеру распыления подложки поступали после прогрева до 200° С. При токе разряда $1\,\mathrm{A}$ и давлении рабочего газа $\sim 10^{-2}\,\mathrm{mm}$ рт. ст. между электродами устанавливалось напряжение $360\,\mathrm{B}$.

Пленки a-C: H и a-C: H \langle Cu \rangle исследовались с использованием методов инфракрасной (ИК) спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (SEM), эллипсометрии. Спектры ИК поглощения (пропускания) в области колебательных частот углерод-водородных связей регистрировались с помощью двухлучевого спектрометра Specord 75IR. SEM-изображения поверхности и сколов пленок были получены в растровом электронном микроскопе Cam Scan Series 4-88 DV100 при ускоряющем напряжении 15 кВ с разрешением 100 Å. Эллипсометрические измерения проводились с помощью эллипсометра ЛЭФ-3М на длине волны 632.8 нм (гелийнеоновый лазер) при углах падения светового луча $\varphi = 50 \div 70^\circ$.

Исследования методами ИК спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии осуществлялись на пленках, выращенных на кремниевых подложках. Эллипсометрический анализ был проведен для пленок как на кремниевых, так и на кварцевых подложках. Поскольку для этих двух серий образцов общая картина принципиально одна и та же, а мы располагали более полным комплектом образцов на кварцевых подложках,

¹ Атомное отношение содержания меди и углерода в пленках — выше отношения площадей мишеней. Это обусловлено как большей скоростью распыления меди по сравнению с углеродом, так и тем обстоятельством, что не все участки графитовой мишени распыляются одинаково эффективно. Подробно результаты исследования состава пленок *a*-C:H⟨Cu⟩ методами обратного резерфордовского рассеяния и ядерных реакций будут опубликованы.

то в статье приводятся результаты именно для пленок на подложках из кварца.

Толщина пленок оценивалась из измерений на интерференционном микроскопе МИИ-4, по микрофотографиям скола, полученным в электронном сканирующем микроскопе, и более точно — как результат анализа эллипсометрического эксперимента. При неизменных прочих технологических параметрах она определялась временем осаждения и во всех экспериментах не превышала $d=2.2\,\mathrm{Mkm}$.

Уже непосредственно из технологических экспериментов следует, что рост пленок a-C: $H\langle Cu \rangle$ происходит существенно иначе по сравнению с a-C:H. Как видно из рис. 1, наблюдается сильная зависимость средней скорости роста пленок (v) от количества вводимой меди (Σ) . Здесь средняя скорость оценивалась как отношение толщины пленки (d), полученной из измерений с

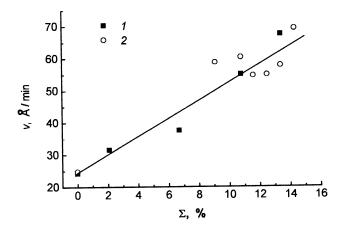


Рис. 1. Зависимость скорости роста от содержания меди для слоев a-C: $H\langle Cu \rangle$ при времени осаждения t=30 мин (1) и 5 ч (2).

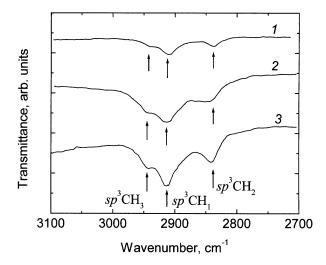


Рис. 2. Спектры пропускания в области колебательных мод растяжения связей С–Н. Образцы: I-a-C:H, d=0.25 мкм; 2-a-C:H, d=1.24 мкм; 3-a-C:H \langle Cu \rangle , $\Sigma=13.4\%$, d=1.85 мкм.

помощью интерференционного микроскопа, к времени осаждения (t): v=d/t.

При столь сильной зависимости $v(\Sigma)$ можно ожидать существенной структурной модификации при введении меди по сравнению с пленками a-C:H. Чтобы проверить, сколь сильно изменяется характер химических связей и не являются ли вносимые медью изменения катастрофическими (разрушительными) для углеродного остова (скелета) углеродной пленки, нами были проведены измерения инфракрасного поглощения в области волновых чисел $3100 \div 2700 \,\mathrm{cm}^{-1}$. В этой спектральной области проявляются колебательные моды растяжения C-H-связей, характерные для a-C:H, в виде широкой полосы поглощения. По структуре полосы можно судить о наличии в пленках связанного водорода, об образовании различных углерод-водородных групп (CH_1 , CH_2 , CH_3), типе гибридизации атомных орбиталей (sp^2 , sp^3) [10,11].

На рис. 2 приведены спектры оптического пропускания двух пленок a-C:H и пленки a-C: $H\langle Cu \rangle$. Все пленки были выращены в одинаковых технологических режимах. Поскольку нельзя исключать, что одновременно с процессом осаждения происходит отжиг пленки, который может сказаться на ее структуре, на рисунке для сравнения приведены спектры пленок a-C:H двух разных толщин (с разным временем осаждения).

Как следует из рис. 2, ни продолжительность роста, ни наличие (отсутствие) меди не сказываются на общем виде спектра. Наблюдаемое различие в амплитудах полос поглощения обусловлено в первую очередь различием в толщинах. Во всех случаях преобладающей является полоса, соответствующая конфигурации sp^3 CH₁ (2910 см⁻¹). Явно выражены также полосы, соответствующие симметричным колебаниям С-Н-связей в конфигурации sp^3 CH₂ (2840 см⁻¹) и антисимметричным колебаниям в конфигурации sp^3 CH₃ (2950 см⁻¹). Отсутствие изменений в положении характерных полос поглощения и в отношении их интенсивностей позволяет сделать вывод о том, что структура химических связей, соотношение различных углерод-водородных конфигурационных групп в остове (скелете) остаются неизменными в пленках а-С: Н при разных толщинах (при разной продолжительности осаждения), а также при введении в пленку меди в единицах и даже десятках процентов.

Сканирующая электронная микроскопия была привлечена для получения информации о морфологии поверхности и о внутренней микроструктуре пленок. Микрофотографии поперечных сколов для пленок a-C:H и a-C:H \langle Cu \rangle одинаковой толщины 0.8 мкм и поверхности пленки a-C:H \langle Cu \rangle при нормальном падении луча на сканируемую поверхность приведены на рис. 3 и 4, a, b. На изображениях поперечных сколов расположение слоев снизу вверх такое: Si-подложка, углеродная пленка, вакуум. Видно, что пленка a-C:H (без меди) имеет гладкую плоскую поверхность и однородна в поперечном сколе. В то же время на изображении поперечного скола пленки a-C:H \langle Cu \rangle имеются темные и светлые участки, свитедельствующие о появлении в толще пленки неоднородностей субмикрометровых размеров. Поверхность

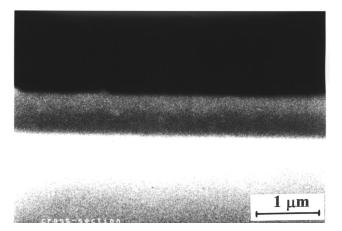


Рис. 3. SEM-изображение поперечного скола пленки a-C:H толшиной d=0.8 мкм.

пленки a-C: $H\langle \text{Cu}\rangle$ (рис. 4,a) имеет гранулированную структуру, которая проявляется на микрофотографии скола (рис. 4,b) в виде рельефной границы пленкавакуум. Средний размер гранул составляет $150\,\text{нм}$, что по порядку величины соответствует размерам поверхностных неоднородностей по данным сканирующей туннельной микроскопии [8].

300 nm
b

Рис. 4. SEM-изображение поверхности (a) и поперечного скола (b) пленки a-C: $H\langle \mathrm{Cu} \rangle$ толщиной d=0.8 мкм, $\Sigma=13.4\%$.

С увеличением толщины пленки a-C: $H\langle Cu \rangle$ до 1.85 мкм внутренние неоднородности, наблюдаемые в поперечном сколе, трансформируются в развитую текстуру, ориентированную от подложки к поверхности (рис. 5,b). Ширина вертикальных структурных элементов не превышает 0.5 мкм и часто совпадает с размерами поверхностных гранул.

На изображении поперечного скола (рис. 5,b) можно заметить неоднородность пленки по толщине. К подложке прилегает тонкий однородный слой, который по мере удаления от подложки теряет сплошность: появляются неоднородности, разрастающиеся вширь в этом направлении. Причем, как видно из рис. 5,a, с увеличением толщины пленки размер гранул на поверхности увеличивается до $300\,\mathrm{hm}$, хотя глубина поверхностного рельефа практически остается той же (ср. рис. 4,b и 5,b).

Наличие однородного слоя вблизи подложки, формирование неоднородностей и их разрастание от подложки к поверхности, выход внутренних неоднородностей на поверхность с образованием гранулированного рельефа отчетливо можно видеть на изображении, полученном при наклонном падении электронного пучка на пленку (рис. 6).

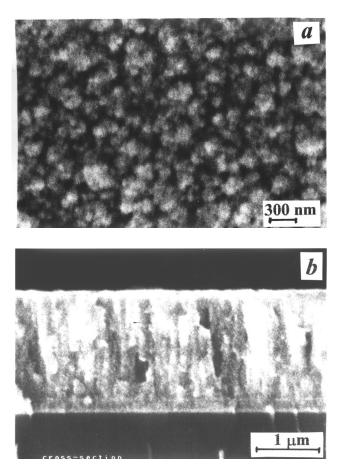


Рис. 5. SEM-изображение поверхности (*a*) и поперечного скола (*b*) пленки *a*-C : $H\langle \text{Cu} \rangle$ толщиной d=1.85 мкм, $\Sigma=13.4\%$.

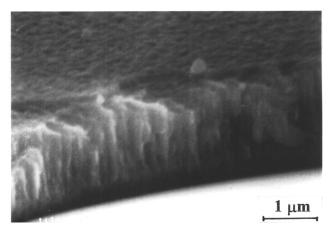


Рис. 6. SEM-изображение той же пленки a-C : $H\langle Cu \rangle$, что на рис. 5, при наклонном падении электронного пучка.

Наблюдаемую неоднородность пленки по толщине можно объяснить, имея в виду наличие весьма характерных для пленок аморфного углерода больших внутренних напряжений. Для тонкой напряженной пленки с достаточно малой упругой энергией границы раздела с подложкой первоначальный рост происходит послойно, что приводит к однородности прилегающего к подложке слоя. Однако более толстая пленка обладает большей упругой энергией, которую она понижает путем формирования внутренних границ сплошности пленки или доменов по типу изолированных островков в моделе роста Странского-Крастанова [12]. В том же направлении может действовать отжиг в процессе роста пленки, о чем уже упоминалось выше. Действительно, при больших временах роста пленок (5 ч для пленки толщиной 1.85 мкм) может оказаться существенным, что область вблизи подложки длительное время находится при повышенной температуре — температуре подложки 200° С. Если двигаться по координате z от подложки к поверхности, то с ростом z это время уменьшается. Такой отжиг, по-видимому, способствует снятию механических напряжений. Это происходит в разной степени для разных слоев пленки, в результате создаются условия для формирования однородного слоя вблизи подложки. Поскольку толщина слоя мала, в ИК спектрах он не проявляется.

На основании микрофотографии поперечных сколов пленок невозможно сделать однозначный вывод относительно природы неоднородностей — имеем ли мы дело с химически однородным материалом, образующим сложную структурную сетку, или темно-светлое контрастное изображение является отражением модуляции состава, т.е. сосуществования разных фаз. Заметим также, что было бы не вполне корректным рассматривать контрастное изображение поверхности как отражение только геометрического рельефа поверхности, светлые и темные области могут характеризовать и распределение коэффициента вторичной электронной эмиссии в плоскости пленки.

Ранее нами с помощью анализа эллипсометрических измерений на длине волны 632.8 нм были исследованы оптические параметры (комплексный показатель преломления), скорость роста слоев *a*-C:Н на различных подложках (кремний, кварц, ситалл) [9]. Установлено, что в пределах 5 ч осаждения на кремнии растет однородный (по показателю преломления) слой с постоянной скоростью, а на кварце — тоже однородный слой, но только с большей скоростью, чем на кремнии.

Поскольку рост слоев a-C: $H\langle Cu \rangle$ происходит существенно иначе по сравнению с a-C:H, невозможно априори считать слои a-C: $H\langle Cu \rangle$ однородными по аналогии с a-C:H.

Измерения эллипсометрических параметров $\Psi - \Delta$ (см., например, [13]) проводились на серии образцов с разным содержанием меди на подложках из плавленого кварца. В каждом технологическом эксперименте при одной загрузке графитовой и медной мишеней изготавливались последовательным осаждением два образца разной толщины: первый — с временем осаждения t = 30 мин, второй — с меньшим временем, $t = 6 \div 20$ мин. Для каждого образца зависимости экспериментальных точек на плоскости Ψ - Δ от угла падения сравнивались с расчетными кривыми, получаемыми решением прямой задачи при известных параметрах подложки (показатель преломления кварца $n_q = 1.456$). Для расчета использовались однослойная модель (однородный слой, с постоянным по толщине комплексным показателем преломления $N_1 = n_1 - ik_1$) и двуслойная модель (два однородных подслоя, каждый со своим комплексным показателем преломления — $N_1 = n_1 - ik_1$ и $N_2 = n_2 - ik_2$). При расчете варьировались все искомые параметры — n_1 , k_1 , толщина слоя d_1 в однослойной модели, n_1, k_1, n_2, k_2 толщины подслоев d_1, d_2 в двуслойной модели. Окончательно характеристики реальных слоев a-C:H \langle Cu \rangle оценивались при достижении наилучшего согласия расчета и эксперимента.

Анализ экспериментальных данных для образцов с малым временем осаждения $t=6\div 10$ мин ($\Sigma=2.1$, 6.7, 13.4%) показал, что они хорошо укладываются в однослойную модель. При этом толщины слоев лежат в пределах 570 \div 680 Å и, несмотря на разное количество закладываемой в эксперименте меди, они имеют близкие значения показателя преломления $n_1=1.88\div 1.92$ и коэффициента экстинкции $k_1\approx 0.3$ (см. рис. 7).

Для более толстых пленок a-C: $H\langle Cu \rangle$, c временем осаждения t=20,30 мин, в рамках однослойной модели не удается хотя бы приблизительно описать экспериментальные зависимости $\Psi-\Delta$ от угла падения и потребовалось привлечение двуслойной модели. Исходная модель была построена в следующих предположениях: первый подслой, прилегающий к подложке, имеет оптические параметры, характерные для образцов c $t=6\div 10$ мин, т.е. $n_1\approx 1.9,\ k_1\approx 0.03,\ и$ такую же или большую толщину, т.е. $d_1\geqslant 700\,\mathrm{\mathring{A}}$ (такова толщина пленок c $t=6\div 10\,\mathrm{Muh}$); второй подслой имеет показатель преломления $n_2\approx 1.66$ (значение, полученное нами для

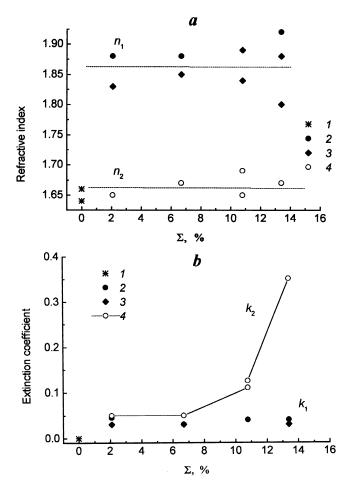


Рис. 7. Показатель преломления (a) и коэффициент экстинкции (b) пленок a-C: $H\langle Cu \rangle$ в зависимости от содержания меди. 1-a-C:H (однослойная модель) [9]; 2- тонкие пленки a-C: $H\langle Cu \rangle$ с временем осаждения $t=6\div 10$ мин (однослойная модель); 3,4- соответственно первый (прилегающий к подложке) и второй подслои в толстых слоях a-C: $H\langle Cu \rangle$ с временем осаждения 20 и 30 мин (двуслойная модель).

a-C:Н без меди), а коэффициент экстинкции k_2 растет с увеличением содержания меди (прозрачность образцов уменьшается с ростом содержания меди).

Оказалось, что взяв такую двуслойной модель за основу, возможно для каждого образца путем варьирования подгоночных параметров достичь соответствия расчетных зависимостей $\Psi-\Delta$ от угла падения экспериментальным точкам, определить таким образом оптические характеристики первого и второго подслоев в расчетной модели и в результате построить единую картину изменения оптических постоянных a-C: $H\langle Cu \rangle$ с изменением концентрации меди. Полученные значения n_1, k_1, n_2, k_2 приведены на рис. 7.

В обобщенном виде результаты рис. 7 сводятся к следующему. В начале процесса сораспыления графитовой и медной мишеней на подложке формируется слой с близкими для всех образцов оптическими параметрами, т.е. не зависящими от количества закладываемой в уста-

новку меди, $n_1 = 1.8 \div 1.9$, $k_1 = 0.03 \div 0.05$, но в то же время, как видно, отличающимися от параметров безмедного а-С: Н (в безмедном показатель преломления 1.64 ÷ 1.66, экстинкция нулевая). Если учесть, что комплексный показатель преломления Cu при $\lambda = 6328\,\mathrm{\AA}$ составляет $N_{\text{Cu}} = 0.27 - i3.417$ [14], похоже, что медь встраивается в сетку а-С:Н в виде отдельных (одиночных) атомов, изменяя оптические постоянные самой сетки, и при этом нет каких-либо (инородных) фазовых образований, например, типа медных кластеров. Толщина этого слоя никак не коррелирует с содержанием меди, подгоночное значение для всех образцов лежит в пределах 700 ÷ 1000 Å. Тонкий слой вблизи подложки, наблюдаемый на SEM-изображениях скола пленки, имеет толщину такого же порядка. Для второго подслоя характерны значения показателя преломления, близкие к показателю преломления безмедного а-С:Н, а толщина подслоя имеет тенденцию к росту с увеличением закладываемой в эксперимент меди. Коэффициент экстинкции при $\Sigma < 6.7\%$ имеет величину такого же порядка, как и в первом подслое, но при этом существенно растет с ростом концентрации меди начиная с $\Sigma \approx 6.7\%$. Можно предположить, что при $\Sigma \gtrsim 6.7\%$ процесс поатомного встраивания меди в сетку а-С: Н выходит на насыщение, появляются включения новой фазы металлического типа (предположительно — медных или медно-графитовых кластеров), что и приводит к росту коэффициента экстинкции.

Заметим, что разброс точек на рис. 7 относительно аппроксимирующих прямых для n_1, n_2, k_1 сопоставим с ошибкой определения этих величин как подгоночных параметров. Происхождение ошибки кроется прежде всего в том, что не удается получить идеального согласия расчета и эксперимента. Наиболее вероятная причина расхождений заключается в использовании для расчета упрощенной модели, предполагающей наличие двух подслоев с резкой границей, тогда как более реальным представляется плавное изменение оптических характеристик. При определении величины k_2 чувствительность расчетных $\Psi - \Delta$ к вариации этого параметра довольно велика, поэтому погрешность в определении k_2 во всех случаях не превышает ± 0.02 .

В заключение подчеркнем, что двуслойная модель пленки, в которой удается интерпретировать результаты эллипсометрических измерений, соответствует картине неоднородной по толщине пленки, наблюдаемой в сканирующей электронной микроскопии. Примечательной особенностью пленок является сохранение углеродной матрицы, несмотря на существование сильно развитой текстуры в толще пленки при модифицировании медью.

Авторы выражают благодарность Г.С. Фроловой за проведение измерений спектров инфракрасного поглощения и В.Н. Князевскому за помощь в изготовлении экспериментальных образцов.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проекты 97-02-18110 и 97-02-18340).

Список литературы

- [1] J. Robertson. Adv. Phys., **35**, 317 (1986).
- [2] J. Jiao, S. Seraphin. J. Appl. Phys., **83**(5), 2442 (1999).
- [3] Th. Gabioc'h, A. Naudon, M. Jaouen, D. Thiaudiere, D. Babonneau. Phil. Mag. B, **79**(3), 501 (1999).
- [4] V.I. Ivanov-Omskii. In: *Diamond Based Composites and Related Materials*, v. 38, ed. by M. Prelas, A. Benedictus, L-T.S. Lin, G. Popovici, P. Gielisse (Kluwer Acad. Publishers, Dordrecht, 1997) p. 171 [NATO ASI Ser. 3 (1997)].
- [5] В.И. Иванов-Омский, Э.А. Сморгонская. ФТП, 32(8), 931 (1998).
- [6] G.A.J. Amaratunga, S.R.P. Silva. Appl. Phys. Lett., 68(18), 2529 (1996).
- [7] S.R.P. Silva, G.A.J. Amaratunga, J.R. Barnes. Appl. Phys. Lett., 71(11), 1477 (1997).
- [8] В.И. Иванов-Омский, С.Г. Ястребов, А.О. Голубок, С.А. Масалов, В.В. Розанов. Письма ЖТФ, 24(20), 28 (1998).
- [9] Т.К. Звонарева, Л.В. Шаронова. ФТП, 33(6), 742 (1999).
- [10] B. Dischler, A. Bubenzer, P. Koidl. Sol. St. Commun., 48, 105 (1983).
- [11] D.R. McKenzie, R.C. McPhedran, N. Savvides, D.J.H. Cockaune. Thin Sol. Films, 108, 247 (1983).
- [12] I.P. Ipatova, V.G. Malyshkin, A.A. Maradudin, V.A. Shchukin, R.F. Wallis. Phys. Rev. B, 57(20), 12968 (1998).
- [13] Р. Аззам, Н. Башара. Эллипсометрия и поляризованный свет (М., Мир, 1981).
- [14] P.B. Johnson, R.W. Christy. Phys. Rev. B, 6(12), 4370 (1972).

Редактор Л.В. Шаронова

Peculiarities of a-C:H and a-C:H \langle Cu \rangle film growth in the magnetron sputtering method

T.K. Zvonareva, V.I. Ivanov-Omskii, A.V. Naschekin, L.V. Sharonova

Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St.Petersburg, Russia

Abstract Perculiarities of the growth are considered in the case of a-C:H and $a\text{-C}:H\langle\text{Cu}\rangle$ films that were obtained by magnetron co-sputtering of graphite and Cu targets. The films were studied using infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and ellipsometry. As has been shown, introduction of Cu into amorphous hydrogenated carbon does not cause any changes of carbon-hydrogen bonds in the matrix. In $a\text{-C}:H\langle\text{Cu}\rangle$ ($\sim 2~\mu\text{m}$) a thin ($\sim 1000~\text{Å}$) homogeneous substrate-close layer was observed. This layer forms a basis for texture oriented from the substrate toward the film surface. The analysis of ellipsometric measurement data was performed within the framework of a two-layer model for each of $a\text{-C}:H\langle\text{Cu}\rangle$ films.