

## ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

А.В. Кривошеев

refractor.10@mail.ru

SPIN-код: 7773-3964

С.Л. Пономаренко

ponomarenko\_sv96@mail.ru

SPIN-код: 3036-6813

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

---

### Аннотация

*Проанализированы методы получения тонких пленок, описано применение метода импульсного лазерного осаждения для получения тонких алмазоподобных пленок. Рассмотрены различные способы измерения толщины тонких пленок. Описана лазерная установка PLD-400, включающая эксимерный лазер CL 7000 и вакуумную систему с турбомолекулярным насосом Turbovac 350 i. Экспериментальная часть посвящена выявлению оптимальных технологических параметров импульсного лазерного осаждения. Измерение толщины осуществлялось методом эллипсометрии. Выяснено, что способ очистки напыляемой поверхности влияет на устойчивость покрытия, а глубина вакуума и расстояние между мишенью и подложкой на толщину пленки.*

### Ключевые слова

*Алмазоподобные пленки, тонкие пленки, импульсное лазерное осаждение, вакуумное напыление, лазерная абляция, эксимерный лазер, эллипсометрия, толщина тонких пленок*

Поступила в редакцию 22.05.2018

© МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2018

---

**Введение.** Одним из важнейших вопросов на производстве является создание износостойчивых покрытий рабочих инструментов. Алмазоподобные пленки (Diamond-like carbon, DLC) привлекают к себе значительное внимание благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокая твердость (до 100 ГПа), низкие износ и коэффициент трения, высокое удельное сопротивление, химическая инертность и коррозионная стойкость, большой коэффициент теплопроводности, биосовместимость [1]. Пленки алмазоподобного углерода находят широкое применение благодаря своим механическим свойствам, близким к свойствам алмаза. Низкий коэффициент трения и высокая твердость стали причинами использования DLC-пленок в качестве защитных износостойких покрытий режущего инструмента. Способность предохранять механические части с помощью сверхтвердых покрытий (например, в коробке передач, двигателе и трансмиссии) позволит сильно увеличить сроки службы узлов при пониженном расходе смазки. Нанесение данных покрытий на поверхности трения/скольжения портативной электромеханической техники (фотоаппараты, видеокамеры, сотовые телефоны) способствует сокращению расхода электроэнергии на функционирование аппаратуры и повышению ее долговечности [2].

**Историческая справка.** Самые ранние попытки производства алмазоподобных пленок были предприняты еще в 1953 г., когда немецкий ученый Хайнц Шмильленмайер сообщил об обнаружении прочной черной углеродной пленки, полученной с помощью газа  $C_2H_2$  в плазме тлеющего разряда.

В более поздней работе американских физиков Сола Айзенберга и Рональда Шабота в начале 1970-х годов описано производство таких пленок с помощью катодно-дугового осаждения. Полученные пленки были очень жесткими, и, следовательно, устойчивыми к царапинам, а также обладали высокой диэлектрической проницаемостью, высоким показателем рефракции, превосходной оптической прозрачностью и химической инертностью. Такие полезные свойства пленок позволяли многим ученым считать, что DLC-пленки обладают кристаллической решеткой, но в конце 1970-х эти предположения были развеяны и стало известно, что эти пленки имеют аморфную структуру.

В 1985 г. были опубликованы результаты обзорного анализа об использовании DLC-пленок для записи информации на магнитные носители, проведенного исследователями Томасом Арнольдуссеном и Эвой-Марией Росси. Эта возможность уже была исследована ученым Фрэнсисом Кингом в 1981 г. По результатам исследований Кинг заключил, что польза этих пленок внутри магнитных носителей для записи может привести к значительному прогрессу в отрасли жестких дисков. В 1986 г. профессор Джон Робертсон опубликовал всеобъемлющий обзорный документ по аморфным углеродам, включая DLC-пленки, и обобщил детали основных характеристик таких материалов.

В 1990-х годах производство пленок началось в промышленных масштабах. Были систематизированы знания, полученные ранее, и проведены систематические исследования для выяснения воздействия наполнителей, таких как водород и другие гетероатомы (F, N, Si, и т. д.), на свойства трения и износа.

В 2000-х годах начались более детальные исследования для изучения уникальной структуры, а так же механических и трибологических свойств в DLC-пленках [3].

**Способы получения алмазоподобных покрытий.** DLC-покрытия можно получить различными способами, которые можно подразделить на две большие группы: химическое газофазное осаждение и физическое осаждение в вакууме.

*Химическое газофазное осаждение* (Chemical Vapor Deposition — CVD) является процессом, в котором устойчивые твердые продукты реакции зарождаются и растут на подложке в среде с протекающими в ней химическими реакциями. В этом процессе используются различные источники энергии (например, плазма, ультрафиолетовое излучение и т. п.). Процесс часто применяют в индустрии полупроводников для создания тонких пленок. Процесс CVD, активируемого плазмой (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition — PACVD), разработан относительно недавно (1974–1978), главным образом для получения тонких пленок, предназначенных для исследования в микроэлектронике, оптике и солнечной энергетике. В процессе PACVD покрытие на подложке образуется в ходе химических реакций, активируемых электрическим разрядом в газовой фазе.

Основное преимущество процесса PACVD заключается в том, что он происходит при относительно низкой температуре подложек (менее 300 °С), достигаются лучшая покрывающая способность и адгезия, процесс лучше контролируется. Вместо тепловой энергии газы-реагенты активируются быстрыми электронами. Однако осаждение чистых материалов этим методом фактически невозможно (за исключением полимеров), поскольку почти все недесорбируемые газы удерживаются покрытием. Высокая скорость осаждения приводит к плохой контролируемости однородности и требует тщательной отладки реакционной установки [4].

*Физическое осаждение в вакууме* (Physical Vapour Deposition — PVD) — группа методов получения тонких пленок в вакууме, при которых используется прямая конденсация парогазовой фазы наносимого материала. Основными способами получения алмазоподобных покрытий являются импульсное лазерное осаждение, вакуумно-дуговое испарение и магнетронное испарение.

*Импульсное лазерное осаждение* (Pulsed Laser Deposition — PLD) — получение пленок и покрытий путем конденсации на поверхности подложки продуктов взаимодействия в вакууме импульсного лазерного излучения с материалом мишени (при абляции) [5]. Этот способ применяют для получения покрытий сложных соединений, характеризующихся высокой чистотой.

*Вакуумно-дуговое испарение* отличается высокой скоростью осаждения, простотой технической реализации и эффективной ионной очисткой перед нанесением покрытий, однако в структуре покрытия возникает микрокапельная металлическая фаза, а процесс протекает при высокой температуре осаждения покрытий.

*Магнетронное распыление*, напротив, препятствует возникновению капельной фазы в покрытии, а также допускает возможность нанесения на термочувствительные элементы при низкой температуре с высокой скоростью осаждения. Несмотря на это, алмазоподобное покрытие обладает хорошими свойствами, хотя магнетронное распыление сложно в реализации и является относительно дорогим процессом [6].

*Лазерное испарение* заключается в физическом осаждении из паровой фазы, где мощный импульсный лазерный луч фокусируется внутри вакуумной камеры на поверхности мишени из материала, который должен быть нанесен. Материал испаряется с мишени и оседает тонкой пленкой на подложке. Этот процесс может происходить в сверхвысоком вакууме или в присутствии фоновых газов. Кислород, например, обычно используют при осаждении оксидов для полной оксигенации осажденных пленок.

Хотя базовая установка для лазерного испарения проста по сравнению с установками для реализации многих других способов осаждения, физические явления взаимодействия лазерной мишени и роста пленки довольно сложны. Когда лазерный импульс поглощается мишенью, энергия сначала преобразуется в электронное возбуждение, а затем в тепловую, химическую и механическую энергию, приводящую к испарению, абляции, образованию плазмы и даже эксфолиации (отделению верхних слоев). Перед осаждением на обычно горячую

подложку выделенные частицы разлетаются в окружающий вакуум в виде шлейфа, содержащего множество энергетических видов, включая атомы, молекулы, электроны, ионы, кластеры, частицы и расплавленные глобулы. Важной задачей в данном способе является получение максимальной толщины пленки.

**Методы измерения толщины подложки.** Методы измерения толщины тонких пленок подразделяют на контактные, разрушающие покрытие, и бесконтактные.

*Гравиметрические методы* [7] (микровзвешивание, метод кварцевого резонатора) основаны на измерении масс тонкопленочных покрытий, по которым затем рассчитывают их толщину.

*Оптические методы* основаны на интерференции, поскольку толщины пленок по порядку величины близки к длинам волн оптического излучения. Достоинством бесконтактных методов, к которым, помимо прочих, относятся двухчастотные оптические методы, является возможность проводить измерения, не разрушая материал и не изменяя его свойства. В настоящее время существует множество методов измерения толщины и оптических характеристик нанопленок на подложках: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и рефлектометрия, атомно-силовая микроскопия, эллипсометрия, интерференционные методы, различные спектрофотометрические методы и другие. Разработанная на их основе аналитическая аппаратура позволяет измерять толщину пленок от единиц (и даже менее) нанометров до сотен нанометров (и более) [8].

В эксперименте было решено использовать бесконтактный метод измерения — эллипсометрию.

*Эллипсометрический метод* основан на изменении поляризации света при отражении от тонкой прозрачной поверхности. При освещении подложки линейно-поляризованным светом составляющие излучения отражаются по-разному, в результате чего свет получается эллиптически поляризованным. Измерив эллиптичность отраженной волны, можно определить свойства пленки.

**Описание экспериментального оборудования.** Исследования проводились на комплексе PLD-400 (рис. 1), созданном в компании ПВД.Спарк. Установка состоит из эксимерного лазера CL 7000, вакуумной системы (рис. 2) с турбомолекулярным насосом Turbovac 350 i.

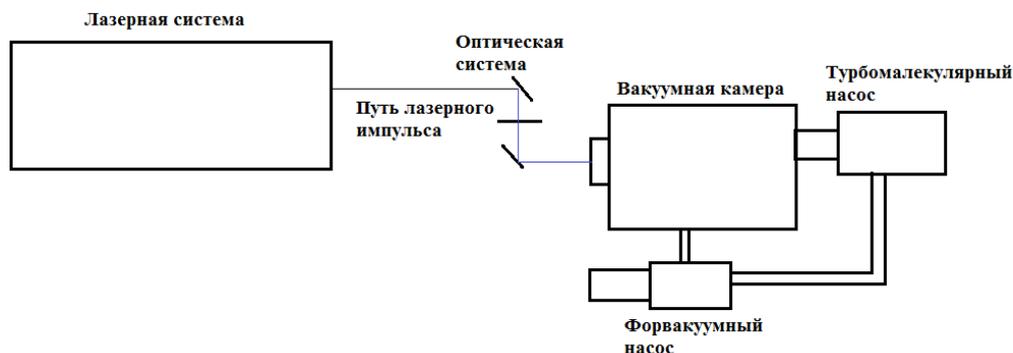


Рис. 1. Экспериментальная установка PLD-400

Лазер эксимерный серии CL 7000 — лазер с поперечным электрическим разрядом в газовой смеси высокого давления. Эти лазеры характеризуются высокой стабильностью средней мощности, высоким временем жизни газовой смеси, выполнены в едином модуле с компьютерным управлением всеми процессами подготовки и проведения работ. Длительность импульса генерации (FWHM) в эксимерном лазере составляет 6...20 нс, определяется временем распада эксимерных молекул и длительностью импульса накачки объемной стадии разряда, а также зависит от свойств используемой смеси газов. В лазере CL 7000 используются различные газовые смеси, в которых под воздействием разряда происходит образование эксимерных молекул: ArF, KrF, либо XeCl. В нашем случае это была смесь KrF, подложка не вращалась.

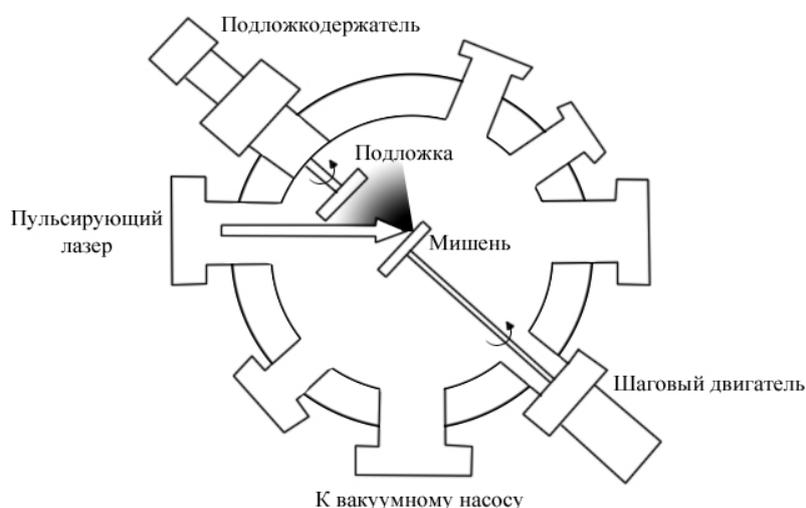


Рис. 2. Схема реактора установки для лазерной абляции

Вакуумная система включает в себя вакуумную камеру, масляный форвакуумный насос и турбомолекулярный насос Turbovac 350 i. Достижимая глубина вакуума для форвакуумного насоса составляет  $10^{-2}$  торр, для турбомолекулярного насоса — до  $10^{-8}$  торр.

Метод эллипсометрии основан на том, что в общем случае свет после отражения от исследуемого образца изменяет свою форму поляризации (рис. 3).

Основное уравнение эллипсометрии, связывающее между собой эллипсометрические параметры дельта ( $\Delta$ ) и пси ( $\Psi$ ) и комплексные значения коэффициентов отражения по амплитуде  $R_p$  и  $R_s$  для  $p$ - и  $s$ -поляризованного света, имеет вид

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \text{tg}(\Psi e^{i\Delta}),$$

где  $\text{tg} \Psi = \left| \frac{R_p}{R_s} \right|$  — отношение амплитудных коэффициентов Френеля, а

$\Delta = \delta_p - \delta_s$  — относительный фазовый сдвиг между  $p$ - и  $s$ -компонентами света.

Линейно поляризованный свет



Рис. 3. Взаимодействие поляризованного света с образцом

Как видно из приведенного выше уравнения, в процессе измерения определяются не абсолютные, а относительные величины, что является важным достоинством метода. По измеренным значениям  $\Delta$  и  $\Psi$  при решении обратной задачи эллипсометрии на основе выбранной модели рассчитывают оптические параметры поверхности образца [9].

Чтобы численно охарактеризовать систему и определить ее неизвестные оптические параметры, требуется знать, как протекает физический процесс и как его описывает математическая модель. В большинстве случаев задача решается методами оптимизации, предусматривающими поиск неизвестных параметров по условию наилучшего совпадения экспериментальных и модельных результатов.

Спектральный эллипсометр предназначен для проведения прецизионных измерений толщины многослойных тонкопленочных структур с толщиной менее 100 нм, а также для исследования спектральных оптических постоянных и структурных свойств материалов с высоким быстродействием в широком спектральном диапазоне.

Эллипсометр создан на основе статической измерительной схемы, обеспечивающей очень высокую скорость измерений благодаря отсутствию вращающихся элементов и модуляции сигнала. Источником света эллипсометра служит галогенная лампа накаливания мощностью 100 Вт, спектральный диапазон 350...1000 нм, спектральное разрешение 2,5 нм, погрешность измерения показателя преломления не более 0,01, погрешность измерения толщины пленки не более 3 нм, диапазон измеряемых толщин не более 20 000 нм.

**Анализ результатов.** Образцы алмазоподобных пленок получали экспериментально при следующих условиях: число импульсов 12 000, энергия одного импульса 310 мДж, частота импульсов 20 Гц, длина волны 193 нм. В ходе эксперимента была проведена серия из шести экспериментов, в каждом из которых были заданы различные параметры. В каждом эксперименте использовались образцы кремния (Si), на которые с помощью описанной ранее установки был

напылен слой углерода (C). Перед экспериментом образцы были очищены от загрязнения с помощью различных средств очистки.

В качестве варьируемых параметров в эксперименте было решено использовать:

1) остаточное давление в камере, чтобы проверить теорию о том, что чем ниже вакуум и чем больше в остаточной атмосфере вакуумной камеры примеси активных газов, тем сильнее их отрицательное влияние на качество наносимых пленок, а также на производительность процесса [10];

2) способ очистки. Решено было выявить лучший способ очищения поверхности для получения лучшей адгезии и устойчивости покрытия;

3) расстояние от мишени до подложки. При нахождении наилучших параметров эксперимента было решено изменить расстояние, чтобы проверить, как оно будет влиять на толщину и устойчивость покрытия.

В таблице приведены значения толщины в зависимости от изменяющихся параметров.

**Результаты эксперимента**

| Способ очистки                                    | Глубина вакуума, торр | Расстояние от мишени до подложки, мм | Устойчивость покрытия | Толщина, нм |
|---|-----------------------|--------------------------------------|-----------------------|-------------|
| Этиловый спирт (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) | 10 <sup>-2</sup>      | 100                                  | Низкая                | 26          |
|   | 10 <sup>-5</sup>      |                                      | Низкая                | 30          |
| Ацетон (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O)          | 10 <sup>-2</sup>      | 100                                  | Низкая                | 25          |
|   | 10 <sup>-5</sup>      |                                      | Низкая                | 32          |
| Плавиковая кислота (HF)                           | 10 <sup>-5</sup>      | 100                                  | Высокая               | 26          |
|   |                       | 70                                   | Высокая               | 47          |

В ходе эксперимента было выяснено, что этиловый спирт и ацетон недостаточно хорошо очищают поверхность. Это проявлялось в неустойчивости покрытия, т. е. оно не имело характерного сине-фиолетового оттенка, а в случае вакуума 10<sup>-2</sup> торр было серым и легко стиралось с поверхности подложки. В результате сделан вывод о том, что глубина вакуума 10<sup>-2</sup> торр недостаточна для получения качественного алмазоподобного покрытия. Плавиковая кислота показала наилучший результат, поэтому было решено сократить расстояние от подложки до мишени. Это привело к значительному увеличению площади покрываемой поверхности, причем устойчивость покрытия при этом не пострадала.

**Заключение.** Метод импульсного лазерного осаждения является перспективным для нанесения алмазоподобных структур на различные поверхности. В данной работе экспериментально установлено, что качество алмазоподобного покрытия заметно зависит от глубины вакуума. Расстояние от мишени до подложки оказывает значительное влияние на толщину поверхности, этиловый спирт и ацетон не дают положительных результатов при подготовке поверхности подложки.

## Литература

- [1] Панфилов Ю.В. Нанесения тонких пленок в вакууме. *Технологии в электронной промышленности*, 2007, № 3, с. 76–80.
- [2] Майссел Л., Глэнг Р., ред. *Технология тонких пленок*. В 2 т. Москва, Советское радио, 1977, 664 с., 768 с.
- [3] Donnet Ch., Erdemir A., eds. *Tribology of diamond-like carbon films: fundamentals and applications*. Springer, 2008, 664 p.
- [4] Кривообоков В.П., Сочугов Н.С., Соловьев А.А. *Плазменные покрытия (свойства и применение)*. Томск, Изд-во ТПУ, 2011, 136 с.
- [5] Иванов А. Технология напыления тонких пленок. *Современная светотехника*, 2010, № 1, с. 45–48.
- [6] Жданов А.В. *Методы нанесения вакуумных PVD-покрытий*. Владимир, ВлГУ, 2014, 161 с.
- [7] Бугаев С.П., Коротаев А.Д., Оскомов К.В., Сочугов Н.С. Свойства алмазоподобных пленок, полученных в барьерном разряде при атмосферном давлении. *Журнал технической физики*, 1997, т. 67, № 8, с. 100–104.
- [8] Хомченко А.В., Сотский А.Б., Романенко А.А. Волноводный метод измерения параметров тонких пленок. *Журнал технической физики*, 2005, т. 75, № 6, с. 98–106.
- [9] Федюнин А.П. Контроль сопротивления тонкопленочного покрытия в режиме реального времени. *Всеросс. науч.-тех. конф. «Студенческая научная весна: Машиностроительные технологии»*. URL: <http://studvesna.ru/?go=articles&id=1956> (дата обращения 04.05.2018).
- [10] Шупенев А.Е. *Разработка технологии создания высокоэффективных тонкопленочных термоэлектрических материалов методом импульсного лазерного осаждения*. Дисс. ... канд. техн. наук. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2018, 131 с.

**Кривошеев Александр Валерьевич** — студент кафедры «Лазерные технологии в машиностроении», МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация.

**Пономаренко Светлана Леонидовна** — студентка кафедры «Лазерные технологии в машиностроении», МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация.

**Научный руководитель** — Шупенев Александр Евгеньевич, кандидат технических наук, ассистент кафедры «Лазерные технологии в машиностроении», МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация.

**OBTAINING THE THIN DIAMOND-LIKE FILMS BY MEANS  
OF THE PULSED LASER DEPOSITION METHOD  
AND EXAMINING THEIR PROPERTIES**

**A.V. Krivosheev**

refractor.10@mail.ru

SPIN-code: 7773-3964

**S.L. Ponomarenko**

ponomarenko\_sv96@mail.ru

SPIN-code: 3036-6813

**Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation**

---

**Abstract**

*The article analyzes the methods of obtaining the thin films and describes the application of the pulsed laser deposition method for getting the thin diamond-like films. We consider different ways of measuring the thickness of thin films. The work describes the laser setup PLD-400, including the excimer laser CL 7000 and the vacuum system with the turbomolecular pump Turbovac 350 i. The experimental part is devoted to finding the pulsed laser deposition parameters. We measured the thickness by means of the ellipsometry method. We have found out that the technique for purifying the deposited surface impacts on the coating sturdiness, while the vacuum depth and the distance between the target and the underlay influence on the film thickness.*

**Keywords**

*Diamond-like films, thin films, pulsed laser deposition, vacuum deposition, laser ablation, excimer laser, ellipsometry, thickness of thin film*

Received 22.05.2018

© Bauman Moscow State Technical University, 2018

---

**References**

- [1] Panfilov Yu.V. Thin films deposition in vacuum. *Tekhnologii v elektronnoy promyshlennosti* [Technologies in Electronic Industry], 2007, no. 3, pp. 76–80.
- [2] Maissel L.I., Glang R., eds. Handbook of thin film technology. McGraw-Hill, 1970, 800 p. (Russ. ed.: *Tekhnologiya tonkikh plenok. V 2 t.* Moscow, Sovetskoe radio publ., 1977, 664 p., 768 p.)
- [3] Donnet Ch., Erdemir A., eds. Tribology of diamond-like carbon films: fundamentals and applications. Springer, 2008, 664 p.
- [4] Krivobokov V.P., Sochugov N.S., Solov'yev A.A. Plazmennyye pokrytiya (svoystva i primeneniye) [Plasma coatings (properties and application)]. Tomsk, TPU publ., 2011, 136 p.
- [5] Ivanov A. Technology of thin film evaporation. *Sovremennaya svetotekhnika*, 2010, no. 1, pp. 45–48.
- [6] Zhdanov A.V. Metody naneseniya vakuumnykh PVD-pokrytiy [Methods of deposition vacuum PVD-coatings]. Vladimir, VISU publ., 2014, 161 p.
- [7] Bugaev S.P., Korotaev A.D., Oskomov K.V., Sochugov N.S. Properties of diamondlike films obtained in a barrier discharge at atmospheric pressure. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*, 1997, vol. 67, no. 8, pp. 100–104. (Eng. version: *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*, 1997, vol. 42, no. 8, pp. 945–949.)
- [8] Khomchenko A.V., Sotskiy A.B., Romanenko A.A. Waveguide technique for measuring thin film parameters. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*, 2005, vol. 75, no. 6, pp.98–106. (Russ. ed.: *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*, 2005, vol. 50, no. 6, pp. 771–779.)

- [9] Fedyunin A.P. Kontrol' soprotivleniya tonkoplennogo pokrytiya v rezhime real'nogo vremeni [Control on resistance of thin film coating in real time]. *Mat. Vseross. nauch.-tekh. konf. "Studencheskaya nauchnaya vesna: Mashinostroitel'nye tekhnologii"* [Proc. Russ. sci.-tech. conf. "Students science spring: Mechanical-engineering technologies"]. Available at: <http://studvesna.ru/?go=articles&id=1956> (accessed 04 May 2018).
- [10] Shupenev A.E. Razrabotka tekhnologii sozdaniya vysokoeffektivnykh tonkoplennyykh termoelektricheskikh materialov metodom impul'snogo lazernogo osazhdeniya. Diss. kand. tekhn. nauk [Technology development of high-efficient thin-film thermoelectric materials by pulse laser deposition method. Kand. tech. sci. diss.]. Moscow, Bauman MSTU Publ., 2018, 131 p.

**Krivosheev A.V.** — student, Department of Laser Technologies in Mechanical Engineering, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation.

**Ponomarenko S.L.** — student, Department of Laser Technologies in Mechanical Engineering, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation.

**Scientific advisor** — A.E. Shupenev, Cand. Sc. (Eng.), Assistant, Department of Laser Technologies in Mechanical Engineering, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation.