

УДК 621 793: 546 26

О. М. Куцай, С. П. Старик, кандидати технічних наук; **О. Г. Гонтар, В. В. Гаращенко**, кандидати фізико-математичних наук; **В. М. Ткач**, д-р фіз.-мат. наук;
Т. М. Бєляєва, В. Ю. Горохов

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ

ОСОБЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ АЛМАЗОПОДІБНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ ПЛІВОК ЯК ПРОСВІТЛЮЮЧИХ ТА ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ

Наведено результати аналізу впливу технологічних параметрів синтезу на структуру та фізичні властивості аморфних гідрогенізованих вуглецевих плівок отримуваних методом ВЧ-стимульованого хімічного осадження з газової фази при використанні вуглецеводневої робочої суміші. Розглянуто практичні питання використання таких аморфних вуглецевих плівок як функціонально просвітлюючих і водночас захисних покриттів для кремнієвих оптоелектронних елементів та германієвих вікон тепловізійних систем нічного бачення.

Ключові слова: алмазоподібні вуглецеві плівки, хімічне осадження з газової фази, просвітлююче покриття.

В оптоелектроніці широко застосовують кремнієві сонячні елементи, детектори ультрафіолетового випромінювання та германієві зовнішні вікна приладів нічного бачення. Разом з тим незважаючи на дуже мале поглинання в ІЧ-спектральному діапазоні при застосуванні оптичних деталей із таких матеріалів відбуваються великі втрати енергії світлового потоку через значний коефіцієнт френелівського відбивання в усьому УФ-видимому та ІЧ діапазоні. Зменшити ці втрати можна шляхом застосування одношарових чвертьхвильових просвітлюючих алмазоподібних покриттів [1–5] та багатшарових різнотипних нестійких просвітлюючих інтерференційних структур із зовнішнім просвітлюючим і водночас функціонально захисним алмазоподібним шаром, що забезпечуватиме високі механічні характеристики [6]. Основна проблема при осадженні оптичних покриттів на основі а-С:Н плівок полягає в забезпеченні їх однорідності на великій площі, належного адгезійного контакту із підкладкою, мінімального вмісту сторонніх домішок, досягненні та стабільному відтворенні певної структури, що забезпечить необхідні оптичні характеристики [7]. Метод осадження вуглецевих плівок з плазми стимульованої ВЧ-розрядом, задовольняє наведеним вимогам.

Дослідження мало на меті встановлення узагальненої залежності структурних та оптичних характеристик алмазоподібних вуглецевих плівок від фізико-технологічних чинників процесу осадження шарів гідрогенізованих вуглецевих конденсатів.

Осаджували аморфні гідрогенізовані вуглецеві плівки (а-С:Н) у плазмохімічному реакторі з ємнісним ВЧ-розрядом, рівнорозмірними плоскопаралельними дисковими електродами з алюмінію та радіальними потоками робочої газової суміші. Конструкція установки забезпечувала можливість варіації хімічного складу і структури осаджуваних плівок та відповідно сприяла отриманню покриття заданого складу і структури в можливих межах їх зміни. Розроблена технологія отримання алмазоподібних вуглецевих плівок уможливила мінімізацію дефектів, неконтрольованих домішок, величину внутрішніх напружень та водночас забезпечила однорідність фізичних властивостей плівки за площею підкладки. Технологічний процес доволі енергоефективний. Використання вибраної конфігурації плазмохімічного реактора внаслідок конструктивно реалізованої високої

однорідності плазмового розряду сприяло отриманню покриттів однорідних за товщиною та фізичними властивостями при нанесенні на підкладки значних геометричних розмірів. Конструктивні особливості установки забезпечували можливість осадження вуглецевих покриттів при температурі підкладки до 300°C. Для збудження плазми в реакторі використовували ВЧ-генератор із робочою частотою 13,56 МГц і вихідною потужністю 2,5 кВт. Генератор облаштували плавним регулюванням вихідної потужності та узгодженням його з плазмохімічним реактором. Для визначення густини а-С:Н плівки осаджували на кремнієві пластини діаметром 750 мм. Пластини зважувались до та після нанесення вуглецевих шарів на лабораторних терезах ВЛР-200. Товщину а-С:Н покриттів визначали за інтерференційними характеристиками спектральної залежності коефіцієнтів відбиття вимірюваних в УФ-видимому діапазоні за допомогою спектрофотометра “Specord M400” (ФРН) та в ІЧ-діапазоні за допомогою комплексу ІЧ-Фур’є спектроскопії Nicolet Instrument Corporation – Nexus (США). Цей комплекс складається із ІЧ-Фур’є спектрометра Nicolet 6700 та з’єданого з ним ІЧ-мікроскопу Nicolet Continuum. Коефіцієнт відбиття вимірювали за допомогою ІЧ-мікроскопу в дзеркальній геометрії відбитого променя. Як калібрувальний еталон використовували алюмінієве дзеркало. Показник заломлення а-С:Н покриттів вимірювали лазерним нуль-еліпсометром ЛЕФ-ЗМ на довжині хвилі $\lambda = 632,8$ нм.

У результаті дослідження встановили, що діапазон зміни значення показника заломлення (n) в а-С:Н плівках перекриває область від 1,6 до 2,4 (рис. 1) та визначається структурними характеристиками отримуваних покриттів. Напруга автозміщення у плазмохімічному реакторі варіювалась від -100 до -700 В внаслідок зміни прикладеної ВЧ-потужності. Наведеному діапазону зміни технологічного параметра напруги автозміщення відповідає діапазон зміни середньої енергії іонів у плазмовому розряді реактора $E_i = 50 - 270$ еВ.

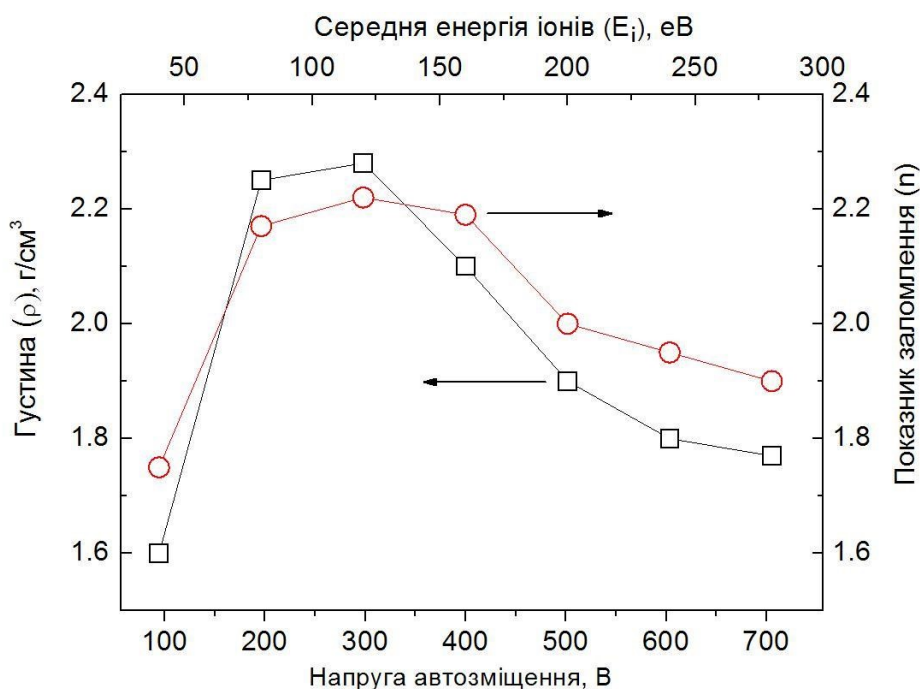


Рис. 1. Загальна залежність структурних та оптичних характеристик алмазоподібних вуглецевих плівок від фізико-технологічних чинників

Підсумовуючи результати попередніх досліджень в [1-5] та отримані залежності, які показано на рис.1. доходимо висновку, що найвпливовішим фізико-технологічним чинником, що визначає структурні та оптичні характеристики алмазоподібних вуглецевих плівок, є середня енергія іонів у плазмохімічному реакторі. Особливу увагу привертають максимальні значення показника заломлення та густини отримуваних а-С:Н покриттів при $E_i = 100$ еВ. Це значення корелює із значенням порогу дефектоутворення в алмазах. Таким чином, за мінімальної енергії іонів близько 50 еВ осаджуються вуглецеві покриття, структурно наближені до полімерних матеріалів. З подальшим підвищенням енергії іонів отримують алмазоподібні вуглецеві плівки. Подальше зростання E_i визначає наближення структури вуглецевої плівки до скловуглецю та відповідно до зменшення її густини. Встановили також, що в плівках товщиною до 2 мкм відсутній градієнт n , як по товщині, так і по об'єму зразка в цілому. При використанні а-С:Н плівки як просвітлюючого покриття оптоелектронного елемента за одношарового варіанта важливо забезпечити кореневу залежність n плівки від n матеріалу підкладки, на яку вона осаджується. Для просвітлення кремнієвих оптоелектронних елементів з $n \approx 3,6$ потрібні чвертьхвильові а-С:Н покриття з $n \approx 1,9$. Відповідно для германієвих елементів з $n \approx 4$ потрібні чвертьхвильові а-С:Н покриття з $n \approx 2$. Просвітлюючі властивості алмазоподібних гідрогенізованих вуглецевих плівок оцінювали за результатами вимірювання коефіцієнта відбиття а-С:Н плівки, осадженої на кремнієву підкладку залежно від енергії фотонів (рис. 2.) та довжини хвилі (рис. 3) в УФ-видимому діапазоні.

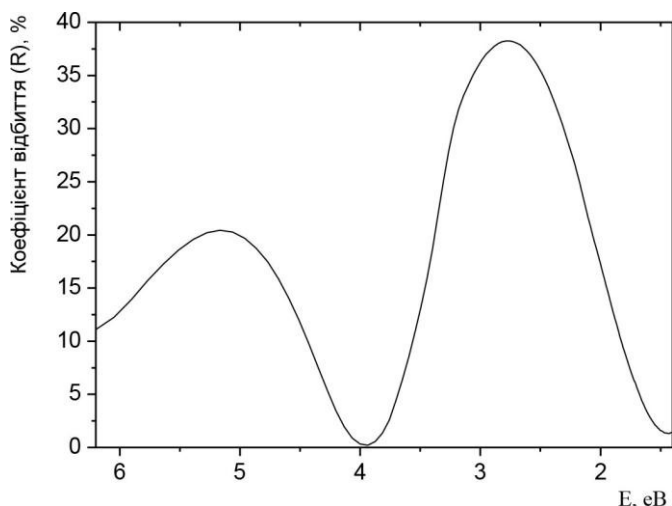


Рис. 2. Спектральна залежність коефіцієнта відбиття а-С:Н плівки, осадженої на кремнієву підкладку, залежно від енергії фотонів в УФ-видимому діапазоні

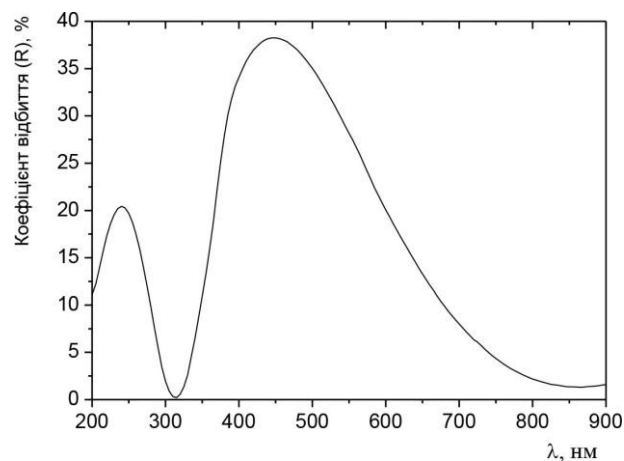


Рис. 3. Спектральна залежність коефіцієнта відбиття а-С:Н плівки, осадженої на кремнієву підкладку, залежно від довжини хвилі в УФ-видимому діапазоні

Інтерференційний характер спектральних характеристик визначається нанесенням на кремній алмазоподібної вуглецевої плівки товщиною 110 нм, осадженої при $E_i \approx 70$ еВ. Особливо зауважимо, що для другого інтерференційного мінімуму відбиття при 310 нм (4 еВ) просвітлюючий ефект виявляється навіть сильніше, ніж для першого при 870 нм (1,7 еВ). У загальному випадку цей результат свідчить про перспективність застосування а-С:Н покриттів навіть для просвітлення ультрафіолетових детекторів на основі легованих кремнієвих структур. Просвітлюючі властивості чвертьхвильових а-С:Н покриттів в ІЧ-діапазоні оцінювали за результатами вимірювання спектральної залежності коефіцієнта відбиття а-С:Н плівки товщиною 2 мкм і осадженої при $E_i \approx 200$ еВ на германієву підкладку.

Коефіцієнта відбиття подано залежно від хвильового числа (рис. 4) та довжини хвилі (рис. 5). Характерною особливістю наведених спектрів поряд з наявністю інтерференційних мінімумів відбиття є також смуги пов'язані з валентними при 2900 см^{-1} (3,5 мкм) та деформаційними при 1400 см^{-1} (7,3 мкм) коливаннями вуглеводневих зв'язків C-H_x .

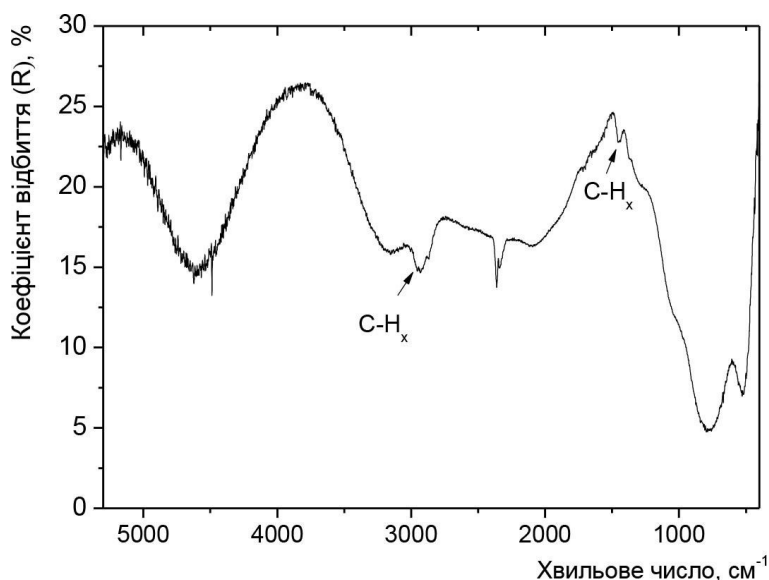


Рис. 4. Спектральна залежність коефіцієнта відбиття $\alpha\text{-C:H}$ плівки, осадженої на германієву підкладку, залежно від хвильового числа в ІЧ-діапазоні

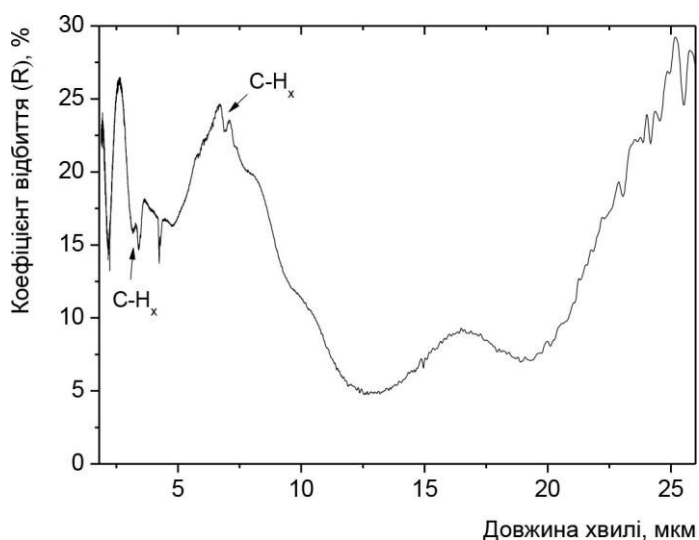


Рис. 5. Спектральна залежність коефіцієнта відбиття $\alpha\text{-C:H}$ плівки, осадженої на германієву підкладку, залежно від довжини хвилі в ІЧ-діапазоні

підкладки алмазоподібні вуглецеві плівки, маючи вдвічі більшу від матеріалу основи твердість (до 20 ГПа), забезпечують високу зносостійкість зовнішньої поверхні цих елементів. Оптичні характеристики систем плівка-підкладка за результатами розглянутих досліджень свідчать про перспективність використання аморфних гідрогенізованих вуглецевих плівок як просвітлюючих та одночасно захисних покриттів оптоелектронних приладів з кремнію та германію.

Представлены результаты анализа влияния технологических параметров синтеза на структуру и физические свойства аморфных гидрогенизированных углеродных пленок,

получаемых методом ВЧ-стимулированного химического осаждения из газовой фазы при использовании углеводородной рабочей смеси. Рассмотрены практические вопросы использования таких алмазоподобных углеродных пленок в качестве функционально просветляющих и одновременно защитных покрытий для кремниевых оптоэлектронных элементов и германиевых окон тепловизионных систем ночного видения.

Ключевые слова: алмазоподобные углеродные пленки, химическое осаждение из газовой фазы, просветляющее покрытие.

The analysis of the influence of process parameters on the synthesis of structure and physical properties of amorphous hydrogenated carbon films obtained by RF - stimulated chemical vapor deposition (CVD) from the methane-hydrogen gas mixture have been presented. The practical issues of using these diamond-like carbon films as a functional antireflective while protective coatings for silicon optoelectronic elements and germanium external windows of the thermal night vision devices have been considered.

Key words: diamond-like carbon films, chemical vapor deposition, antireflective coating.

Література

1. Moravec T. J., Lee J. C. The development of diamond-like (*i*-carbon) thin films as antireflecting coatings for silicon solar cells // J. Vac. Sci. Technol. – 1982. – **20**, № 3. – P. 338–340.
2. Savvides N. Diamondlike thin films and their properties // Materials Science Forum. – 1989. – **52 & 53**. –P. 407–426.
3. Gontar A. G., Doroshenko A. A., Kutsay A. M., Khandozhko S. I. Synthesis and Optical Properties of (a-C:H) Diamond-Like Films for Anti-Reflection Coatings // Journal of Chemical Vapor Deposition. – 1995. – **4**, № 1. – P. 15–21.
4. Aivazova L. S., Novikov N. V., Khandozhko S. I., Gontar A. G. Kutsay A. M. The Effect of (a-C:H) Films on the Properties of the n-Si/p-(a-SiC:H) Solar Cells // Journal of Chemical Vapor Deposition. – 1997. – **6**, № 1. – P. 52–56.
5. Novikov N. V., Gontar A. G., Khandozhko S. I., Kutsay A. M., Tkach V. N., Gorokhov V. Yu., Belitsky G. M., Vasin A. V. Protective diamond-like coatings for optical materials and electronic devices // Diamond and Related Materials. – 2000. – **9**, № 3–6. – P. 792–795.
6. Kutsay O. M., Gontar A. G., Novikov N. V., Dub S. N., Tkach V. N., Gorshtein B. A., Mozkova O. M. Diamond-like carbon films in multilayered interference coatings for IR optical elements // Diamond and Related Materials. – 2001. – **10**, № 9–10. – P. 1846–1849.
7. Oliveira Jr. M. H., Silva D. S., Cortes A. D. S., Namani M. A. B., Marques F.C. Diamond like carbon used as antireflective coating on crystalline silicon solar cells // Diamond and Related Materials. – 2009. – **18**, № 5–8. – P. 1028–1030.

Надійшла 25.06.14