

УДК 621.373.826

Определение оптических параметров композиционных алмазоподобных покрытий

Н.А. АЛЕШКЕВИЧ, Т.Н. ФЕДОСЕНКО, Н.А. КРЕКОТЕНЬ

Проведены комплексные экспериментальные исследования композиционных алмазоподобных покрытий методами электронной спектроскопии, спектральной и лазерной эллипсометрии. Определены оптические параметры покрытий аналитическими и экспериментальными методами и установлена их корреляция. Показана возможность использования исследуемых соединений в качестве оптических покрытий с необходимыми просветляющими свойствами для заданного спектрального диапазона длин волн, что обеспечивает возможность нанесения данных соединений на оптические элементы приборов для улучшения не только их защитных, но и оптических свойств.

Ключевые слова: алмазоподобное покрытие, показатель преломления, эллипсометрия коэффициент экстинкции.

Performed comprehensive experimental studies of composite diamond-like coatings by means of electron spectroscopy, spectral and laser ellipsometry. The optical parameters of coatings analytical and experimental methods and establish their correlation. The possibility to use the tested compounds as optical anti-reflection coating with the necessary properties for a given spectral wavelength range, which provides the possibility of applying these compounds on the optical elements of the devices to increase not only their protective, but also optical properties.

Keywords: diamond-like coating, refractive index, extinction coefficient ellipsometry.

Введение. В настоящее время особый интерес вызывают оптические свойства углеродных алмазоподобных покрытий, которые могут изменяться в зависимости от способа и параметров нанесения алмазоподобного покрытия, от природы и концентрации легирующего вещества. Алмазоподобные покрытия, легированные металлами, привлекают к себе все больше внимания благодаря своим уникальным свойствам, таким, как высокая твердость, низкие коэффициенты трения и остаточные напряжения, высокая износостойкость [1], [2]. Вместе с тем, весьма актуальной является задача формирования алмазоподобных покрытий, обладающих не только защитными, но и просветляющими свойствами для заданного спектрального диапазона длин волн.

Для получения покрытия с определенными оптическими и механическими свойствами, а также с определенной структурой, необходимо детальное исследование влияния режимов нанесения покрытия на подложку, а также влияния легирующих элементов на структуру и оптические характеристики покрытия [3]–[5]. Синтез такого рода покрытий предполагает использование современных методов исследования, обеспечивающих точный расчет и возможность определения основных оптических характеристик в требуемом спектральном диапазоне. Для этих целей наиболее приемлемыми являются эллипсометрические методы, являющиеся наиболее чувствительными и информативными методами определения оптических параметров (показателя преломления n , коэффициента экстинкции k и толщины пленки d). При этом для исследований сильно поглощающих покрытий рациональным является использование отражательной эллипсометрии: измеряются углы Δ и Ψ , характеризующие изменение параметров эллипса поляризации при отражении поляризованного света от поверхности исследуемого объекта. В свою очередь, эти углы зависят от свойств пленки, подложки, окружающей среды и угла падения луча. Выполняя измерения эллипсометрических углов Δ и Ψ для различных углов падения, при фиксированной длине волны падающего поляризованного излучения, а также, зная оптические параметры подложки и окружающей

среды, можно восстановить оптические параметры тонкопленочного покрытия (обратная задача эллипсометрии) [1]. Исследование электронных спектров отражения и поглощения позволяет проектировать многослойные композиционные покрытия с требуемыми оптическими и триботехническими свойствами.

Целью работы являлось комплексное исследование оптических свойств композиционных алмазоподобных покрытий методами электронной спектроскопии, лазерной и спектральной эллипсометрии для выявления возможностей использования исследуемых покрытий для создания узко- и широкополосных отрезающих фильтров, интерференционных поляризаторов, просветляющих оптических элементов и др.

Методика и техника эксперимента. Нанесение углеродных алмазоподобных покрытий осуществлялось с помощью источника плазмы импульсного катодно-дугового разряда с центральным электродом из графита, являющимся катодом, распыляемого в процессе сильноточного дугового импульсного разряда. Углеродные покрытия наносились при напряжении разряда 300 В и частоте импульсов от 3 до 10 Гц.

Данная установка позволяет формировать легированные металлом (титаном, медью и др.) углеродные покрытия одновременным осаждением углерода и легирующего металла на поверхность изделия. Испарение легирующего металла производится электродуговым методом. Формирование углеродной катодно-дуговой плазмы осуществляется с помощью импульсного генератора с катодом из графита. Легированные металлами и азотом углеродные покрытия формировали следующими методами:

- одновременным нанесением углерода из источника плазмы импульсного катодно-дугового разряда с графитовым катодом и металла с помощью электродугового испарения металлического катода;
- из плазмы импульсного катодно-дугового разряда с помощью устройства, имеющего составной катод из графита и легирующего металла;
- одновременным осаждением углерода из импульсной катодной плазмы, металла из потока, генерируемого электродуговым испарением, и одновременной имплантацией атомов азота с помощью ионного источника;
- одновременным осаждением углерода из импульсной катодной плазмы, металла из потока, генерируемого электродуговым испарением, и в условиях введения азота путем его напуска в камеру.

Серия экспериментальных образцов различного состава получена на подложках из кремния, кварца и поваренной соли. Компоненты каждого из образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Состав исследуемых образцов

Номер образца	1	2	3	4	5	6	7	8
Состав	C	C+Ti	C+N	Ti	C+Al	Al+N	C+Cu	C+Cu+N

Оптические параметры и толщины полученных покрытий исследовались методом лазерной эллипсометрии (на длине волны 632,8 нм) с помощью лазерного эллипсометра ЛЭФ-3-М и спектральной эллипсометрии на эллипсометре ESM-512 с бинарной модуляцией состояния поляризации. Данный эллипсометр, внешний вид которого и его блок-схема представлены на рисунке 1, используется для определения оптических параметров материалов, толщины оптически прозрачных и полупрозрачных слоев в многослойных структурах, качества обработки и шероховатости поверхностей. В приборе используются оригинальные поляризационные устройства и экспрессные алгоритмы измерений. Отсутствие движущихся поляризационных элементов в спектральном эллипсометре позволяет улучшить достоверность и прецизионность измеряемых методом спектральной эллипсометрии параметров. Использование специальных микронасадок позволяет увеличить локальность измерений. Воспроизводимость и стабильность при измерении эллипсометрических параметров Δ и Ψ

в диапазоне от 370 нм до 1050 нм не хуже $0,01^\circ$, что соответствует точности определения толщины собственного окисла на кремнии на уровне 0,3 нм. Для полупроводниковых и металлических покрытий диапазон измеряемых толщин – от долей нм до 5–7 микрон.

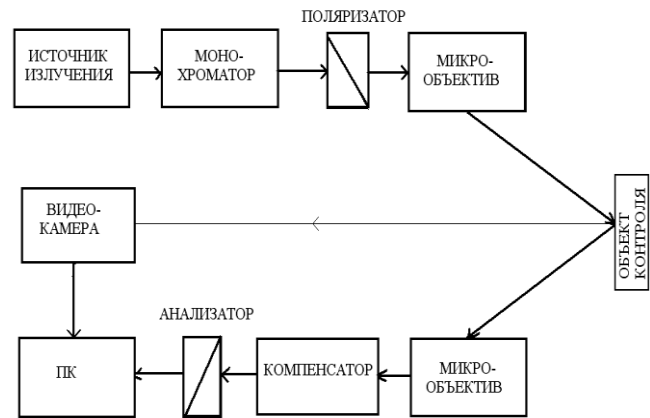
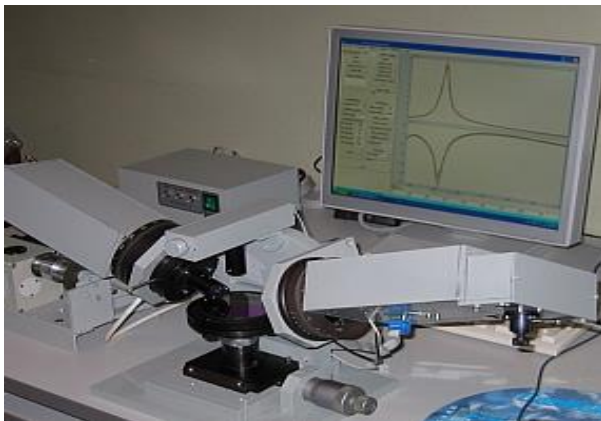


Рисунок 1 – Внешний вид и блок-схема спектрального эллипсометра ESM-512

В данной модели спектрального эллипсометра используется оригинальный метод поляризационно-оптических измерений с переключением состояния поляризации, в котором на исследуемый образец попеременно направляется излучение с двумя ортогональными состояниями поляризации с азимутами P и $P + 90^\circ$ и анализируются сигналы на фотоприемниках для азимутов A и $A + 90^\circ$:

$$I_1 = ha^* I_0 (\sin^2 A \sin^2 P + \cos^2 A \cos^2 P) \operatorname{tg}^2 \Psi + 0,5 \sin 2A \sin 2P \cos \Delta \operatorname{tg} \Psi, \quad (A, P);$$

$$I_2 = I_0 (\cos^2 A \sin^2 P + \sin^2 A \cos^2 P) \operatorname{tg}^2 \Psi - 0,5 \sin 2A \sin 2P \cos \Delta \operatorname{tg} \Psi, \quad (A + 90, P);$$

$$I_3 = ha^* I_0 (\sin^2 A \cos^2 P + \cos^2 A \sin^2 P) \operatorname{tg}^2 \Psi - 0,5 \sin 2A \sin 2P \cos \Delta \operatorname{tg} \Psi, \quad (A, P + 90);$$

$$I_4 = I_0 (\cos^2 A \cos^2 P + \sin^2 A \sin^2 P) \operatorname{tg}^2 \Psi + 0,5 \sin 2A \sin 2P \cos \Delta \operatorname{tg} \Psi, \quad (A + 90, P + 90),$$

где ha – коэффициент, характеризующий отношение чувствительностей 2-х каналов в анализаторе.

Для каждого из азимутов P и $P + 90^\circ$ измеряется отношение сигналов на фотоприемниках при азимутах анализатора A и $A + 90^\circ$. По измеренным отношениям $b_1 = I_1/I_2 / ha$ и $b_2 = I_3/I_4 / ha$ определяются эллипсометрические параметры Ψ и Δ из соотношений

$$\operatorname{tg}^2 \Psi = (x_1 - b_1 b_2 x_2 + c) / (b_1 b_2 x_1 - x_2 + c),$$

$$\cos \Delta = \left[b_1 x_3 - \sin^2 A \sin^2 P + (b_1 x_4 - \cos^2 A \cos^2 P) \operatorname{tg}^2 \Psi \right] /$$

$$5(b_1 + 1) \sin 2A \sin 2P \operatorname{tg} \Psi.$$

здесь

$$c = b_2 (\sin^2 A \sin^2 P - \cos^2 A \cos^2 P) + b_1 (x_4 - x_3)$$

$$x_1 = \sin^2 A, \quad x_2 = \cos^2 A, \quad x_3 = \cos^2 A \sin^2 P, \quad x_4 = \sin^2 A \cos^2 P.$$

Для выбранной модели образца по измеренным величинам Ψ и Δ параметры слоев могут быть рассчитаны из известных эллипсометрических уравнений [1], [2].

Спектры отражения и пропускания алмазоподобных покрытий были получены на ИК-Фурье спектрофотометре VERTEX 70 (Bruker Optik) в диапазоне от 7500 до 500 см^{-1} .

Результаты исследований и их обсуждение. По спектральным кривым пропускания и отражения исследуемых образцов был выполнен расчет оптических постоянных. На рисунке 2 представлены для примера спектры поглощения и отражения алмазоподобного покрытия на кремниевой подложке, легированного титаном.

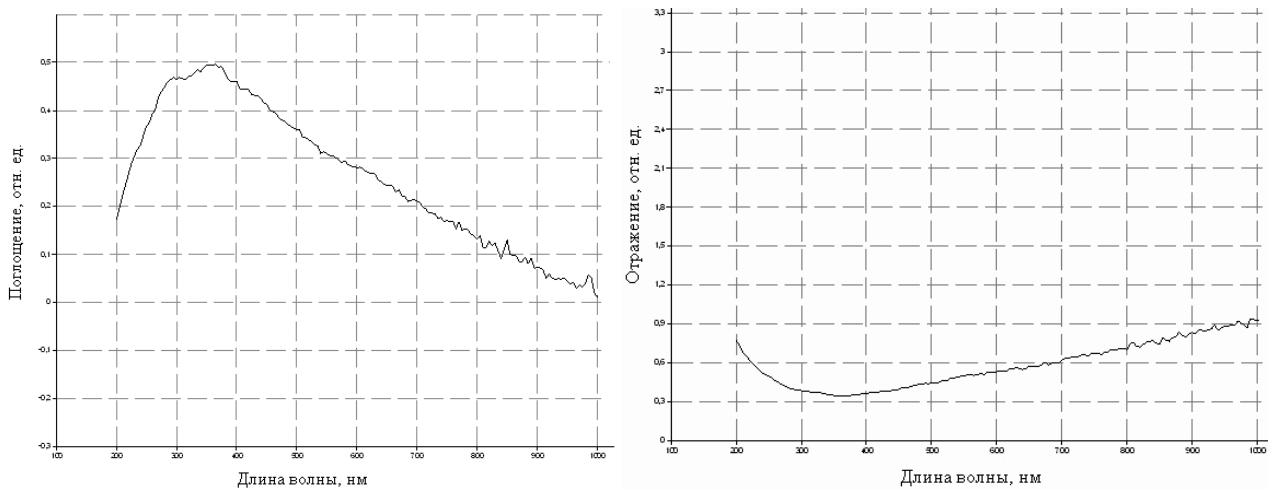


Рисунок 2 – Спектры поглощения и отражения алмазоподобного покрытия на кремниевой подложке, легированного титаном

Оценивалась толщина t покрытия, показатель преломления n_2 и коэффициент пропускания τ , связанные между собой следующими зависимостями:

$$\tau = \exp^{-kt}; \quad k = 4\pi \frac{\chi}{\lambda}; \quad \hat{n}_2 = n_2 - i\chi, \quad (1)$$

где λ – длина волны, \hat{n}_2 – комплексный показатель преломления, χ – коэффициент поглощения.

Для проведения расчетов рассматривали наши покрытия как интерференционные фильтры, а интерференционную кривую пропускания как функцию волнового числа ν . Обозначали показатели преломления последовательно расположенных сред: $n_1 = 1$ – для воздуха, n_2 – для покрытия, n_3 – для подложки ($n_{\text{кремния}} = 3,31$), n_4 – для воздуха. Величина коэффициентов отражения R_1 на границе воздух – покрытие и R_2 на границе покрытие – подложка определяли следующим образом:

$$R_1 = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2}; \quad R_2 = \frac{(n_2 - n_3)^2}{(n_2 + n_3)^2}. \quad (2)$$

Пропускание интерференционного фильтра, каким является рассматриваемая система, в максимуме полосы равно:

$$T_{\max} = \tau \frac{(1 - R_1)(1 - R_2)}{(1 - \tau \sqrt{R_1 R_2})^2}, \quad (3)$$

$$T_{\max} = T'_{\max} + T''_{\max}, \quad (4)$$

где T''_{\max} – значение максимума пропускания по экспериментальной кривой $T(\nu)$.

$$T''_{\max 1} = R_3 - (1 - T'_{\max})R_3, \quad (5)$$

где T''_{\max} – слагаемое, учитывающее R_3 отражение на границе подложка – воздух.

$$R_3 = \frac{(n_3 - n_4)^2}{(n_3 + n_4)^2}. \quad (6)$$

Оптическая толщина покрытий равна:

$$tn_2 = \frac{1}{4(\nu_{n+1} - \nu)}, \quad (7)$$

где ν_{T+1}, ν_n – волновые числа соседних экстремумов на кривой $T(\nu)$.

Контрастность C интерференционного фильтра определялась по формуле:

$$C = \frac{T_{\max}}{T_{\min}} = \frac{(1 + \sqrt{R_1 R_2})^2}{(1 - \sqrt{R_1 R_2})^2}, \quad (8)$$

$$T_{\min} = T'_{\min} + T''_{\min}, \quad (9)$$

где T'_{\min} – значение минимума пропускания по экспериментальной кривой $T(\nu)$,
 T''_{\max} – слагаемое, учитывающее отражение на границе подложка – воздух.

$$T''_{\min} = R_3 - (1 - T'_{\min})R_3. \quad (10)$$

Посредством решения системы уравнений (3 – 10) определяли значения основных оптических параметров покрытия – τ , t и n_2 , соблюдая следующую последовательность вычислений. Из формулы (8) выражали единственный независимый в ней показатель преломления n_2 , учитывая, что R_1 и R_2 в ней задаются формулами (2), T_{\max} – формулой (3), T_{\min} – формулой (9):

$$n_2 = 0,5 \cdot \left[(n_1 + n_3)\sqrt{c} + \sqrt{[(n_1 + n_3)\sqrt{c}]^2 - 4n_1 n_3} \right]. \quad (11)$$

После расчета R_1 и R_2 по формулам (2) вычисляем τ , которое из выражения (3) равно:

$$\tau = \frac{M \pm \sqrt{M^2 - 4T_{\max}^2 R_1 R_2}}{2T_{\max} R_1 R_2}; \quad (12)$$

$$M = (1 - R_1)(1 - R_2) + 2T_{\max} \sqrt{R_1 R_2}. \quad (13)$$

Толщина пленки t определялась из (7), а затем на основе формул (1) рассчитывались значения k и χ .

При этом погрешность вычислений зависит в основном от неточности представления величин R_1 и R_2 по формулам (2), не учитывающим поглощение в пленке. Точная запись для коэффициентов отражения R'_1 на границе воздух – покрытие и R'_2 на границе покрытие – подложка, соответственно, имеет вид:

$$R'_1 = \frac{(n_2 - n_1)^2 + \chi^2}{(n_2 + n_1)^2 + \chi^2}; \quad R'_2 = \frac{(n_2 - n_3)^2 + \chi^2}{(n_2 + n_3)^2 + \chi^2}. \quad (14)$$

Находили, начиная с каких значений χ относительная ошибка в определении R'_1 превысит наперед заданную величину γ_1 :

$$|\gamma_1| < \frac{R'_1 - R_1}{R_1} = \left[\frac{(n_2 - n_1)^2 + \chi^2}{(n_2 + n_1)^2 + \chi^2} - \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \right] \cdot \frac{(n_2 + n_1)^2}{(n_2 - n_1)^2}. \quad (15)$$

Из (15) выражали χ :

$$\chi > \sqrt{\frac{\gamma_1 (n_2 + n_1)(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2 - (n_2 - n_1)^2 - \gamma_1 (n_2 - n_1)^2}}. \quad (16)$$

Значения полученных оптических характеристик для исследуемых образцов на длине волны $\lambda = 632,8$ нм приведены в таблице 2.

Такие же значения оптических постоянных с высокой степенью корреляции были получены экспериментально методом лазерной эллипсометрии на длине волны $\lambda = 632,8$ нм.

Благодаря использованию возможностей спектральной эллипсометрии, были получены спектры эллипсометрических параметров $tg\Psi$ и $cos\Delta$, а также спектральные зависимости значений коэффициентов преломления n и экстинкции k для всех экспериментальных образцов. На рисунках 3 и 4 для примера приведены спектральные зависимости оптических параметров для образца С+Ti.

Таблица 2 – Результаты вычислений оптических параметров и толщин образцов

Состав образца	Толщина, Å	Показатель преломления n_2	Коэффициент поглощения χ	Величина $ \gamma_1 $
C	3124,0	2,23	0,0931	0.845489
C+Ti	2387,0	2,60	0,0190	0.80208
C+N	960,4	2,75	0,0350	0.78091
Ti	592,2	2,18	0,0100	0.862198
C+Al	1570,0	2,61	0,0969	0.790989
Al+N	3091,0	1,95	0,0047	0.893831
C+Cu	1200,0	2,76	0,8830	0.0539427
C+Cu+N	318,5	2,59	0,0004	0.803842

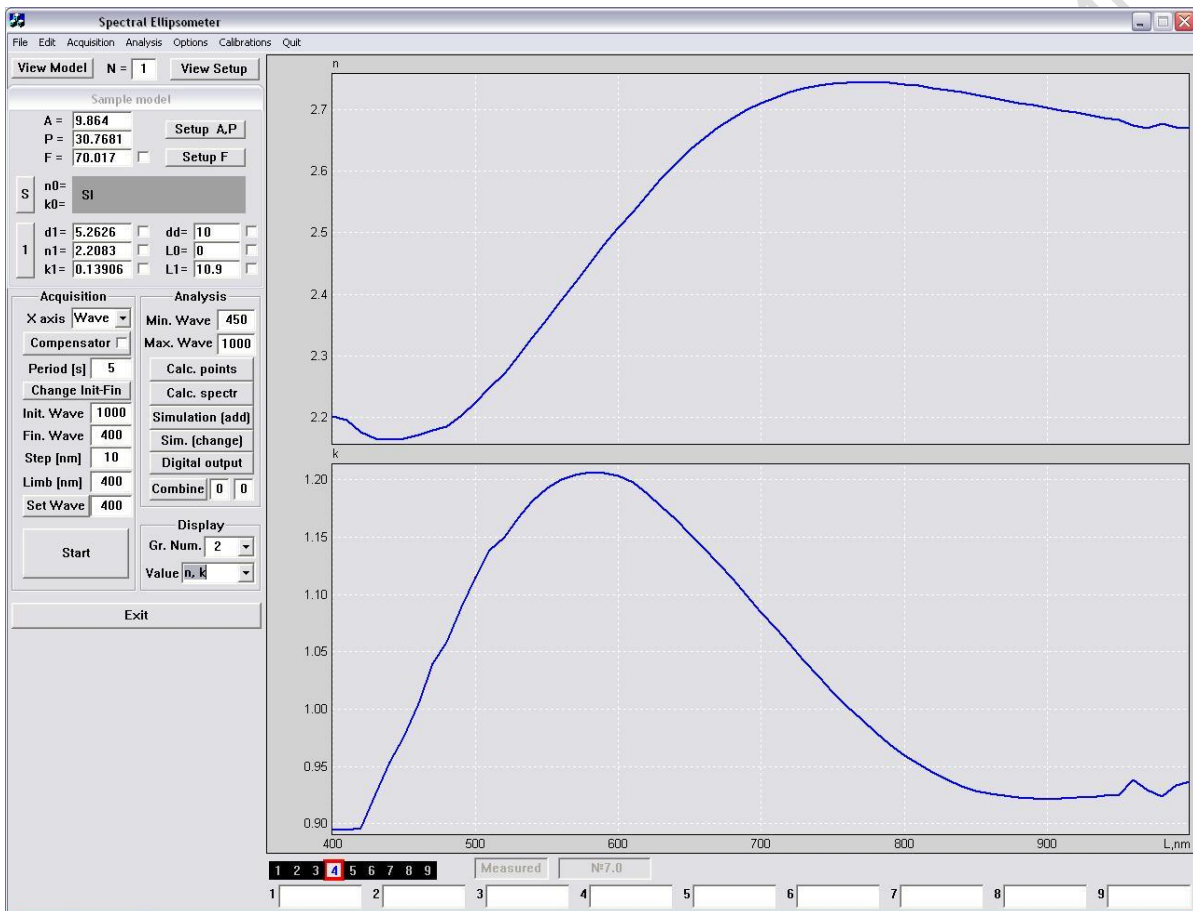


Рисунок 3 – Зависимость значений показателя преломления и коэффициента поглощения образца C+Ti от длины волны

Обработка результатов спектральных эллипсометрических измерений проводилась с помощью компьютерной программы «SPEL», которая использует следующий алгоритм обработки данных и расчета параметров:

- для угла падения $\varphi = 70^\circ$ измеряется зависимость $\text{tg}\psi$ и $\cos\Delta$ исследуемой системы от длины волны;
- измеряется при аналогичных условиях зависимость $\text{tg}\psi$ и $\cos\Delta$ от длины волны чистой пленки и определяются зависимости оптических параметров от длины волны $n_1(\lambda)$, $k_1(\lambda)$;
- задаются параметры подложки ($n_2(\lambda)$, $k_2(\lambda)$, h_2 и $n_3(\lambda)$, $k_3(\lambda)$);
- по полученным зависимостям $\text{tg}\psi$ и $\cos\Delta$ от длины волны и спектрам исследуемой системы $n_1(\lambda)$, $k_1(\lambda)$, $n_2(\lambda)$, $k_2(\lambda)$, $n_3(\lambda)$, $k_3(\lambda)$ и h_2 определяется h_1 .

Значения оптических параметров, полученные методом спектральной эллипсометрии, согласуются с рассмотренными выше аналитическими расчетами по спектрам поглощения и отражения и результатами лазерной эллипсометрии.

Анализ результатов спектральных эллипсометрических исследований показал, что легирование углеродных алмазоподобных и металлических покрытий позволяет формировать

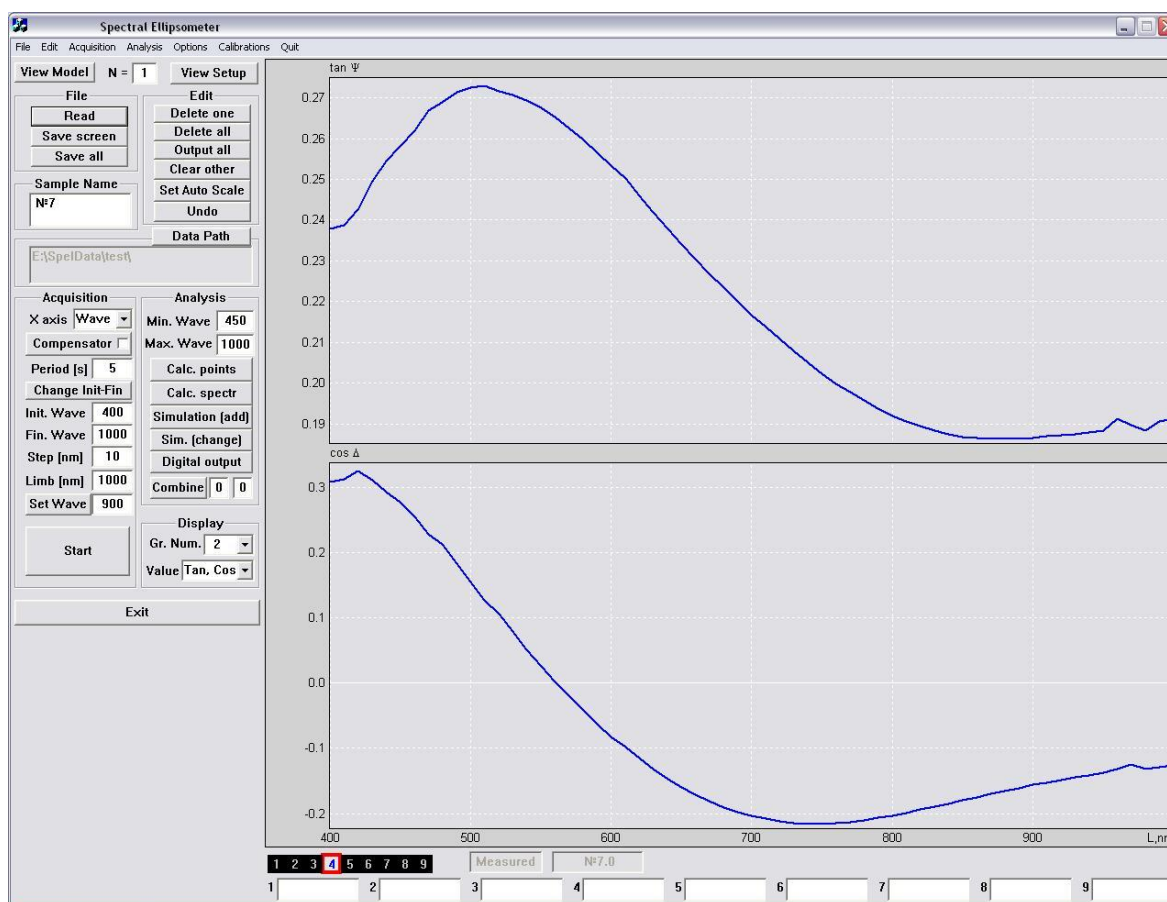


Рисунок 4 – Измеренные на спектральном эллипсометре значения $\tan \Psi$ и $\cos \Delta$ в диапазоне длин волн $\lambda = (400-1000)$ нм для образца покрытия C+Ti

слои с высоким (образцы C, C+Ti, C+N, Ti, C+Al, C+Cu,) и низким (образец Al+N) показателями преломления. Слой с самым высоким показателем преломления $n_b = 2,989$ формировался с помощью импульсной углеродной плазмы путем распыления катодной мишени из графита и одновременным магнетронным распылением медной мишени. Слой с низким показателем преломления $n_n = 1,947$ формировался путем легирования алюминиевого покрытия ионами азота. Основываясь на результатах спектральных эллипсометрических измерений, можно оптимизировать технологические процессы получения углеродных алмазоподобных покрытий или заранее прогнозировать их свойства.

Достаточно высокая воспроизводимость экспериментальных результатов в пределах погрешности методов позволяет сделать вывод о том, что в области практического применения многокомпонентных и легированных углеродных алмазоподобных покрытий появляется возможность сформировать слои для создания многослойных интерференционных покрытий различного функционального назначения.

Заключение. Результаты комплексных экспериментальных исследований композиционных алмазоподобных покрытий методами электронной спектроскопии, спектральной и лазерной эллипсометрии позволяют говорить о возможности использования исследуемых соединений в качестве оптических покрытий с необходимыми просветляющими свойствами для заданного спектрального диапазона длин волн, что обеспечит возможность нанесения

данных соединений на оптические элементы для улучшения не только их защитных, но и оптических свойств, а также для создания узко- и широкополосных отрезающих фильтров, интерференционных поляризаторов, просветляющих элементов и др. Данные результаты могут быть использованы при обработке технологических режимов нанесения алмазоподобных покрытий, а также при определении взаимосвязей физико-химических свойств получаемых покрытий и их оптических характеристик.

Литература

1. Ржанов, А.В. Эллипсометрия: теория, методы, приложения / А.В. Ржанов. – Наука : Новосибирск, 1987. – 191 с.
2. Яковлев, П.П. Проектирование интерференционных покрытий / П.П. Яковлев, Б.Б. Мешков. – М. : Машиностроение, 1987. – 190 с.
3. Влияние природы металла на фазовые состояния легированных углеродных покрытий / Д.Г. Пилипцов, А.В. Рогачев, Н.Н. Федосенко, А.С. Руденков, Бин Чжоу // Гомельский науч. семинар по теор. физике, посвященный 100-летию со дня рождения Ф.И. Федорова: материалы.– Гомель : ГГУ им. Ф. Скорины, 2011. – С. 233–236.
4. Synthesis of diamond-like carbon film on copper and titanium interlayer by vacuum cathode arc evaporation / Bing Zhou, Xiaohong Jiang, Zhubo Liu, A.V. Rogachev, Ruiqi Shen, D.G. Piliptsov // Applied Mechanics and Materials. – 2012. – Vol. 189. – P. 167–171.
5. Effects of copper interlayer and annealing on structure and mechanical properties of diamond-like carbon films by cathode arc evaporation / Bing Zhou, Xiaohong Jiang, A.V. Rogachev, Ruiqi Shen // Advanced Materials Research. – 2013. – Vol. 629. – P. 25–31.

Гомельский государственный
университет им. Ф. Скорины

Поступила в редакцию 04.11.2013