

Физика плазмы и плазменные методы

УДК 535.8

Образование поверхностных медно-углеродных микроструктур при распылении составной графитово-медной мишени магнетронным способом

С. И. Валянский, С. В. Виноградов, М. А. Кононов, В. М. Кононов, С. Ф. Растопов

В данной работе представлены результаты применения магнетронной распылительной системы. Методом магнетронного распыления составной графитово-медной мишени получены поверхностные медно-углеродные структуры и выявлены условия их образования. Приведены характерные изображения структур на подложке, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии. Найдены режимы распыления графитово-медной мишени. Показано, что на эффективность процесса распыления, кроме конструкции магнетрона и мишени, во многом влияют условия эксперимента. В работе экспериментально подобрана плотность потока распылённых атомов на подложку, температура мишени и подложки, давление аргона. Найдено, что подобные структуры не образуются без промежуточного металлического слоя. В нашем случае это была пленка меди. В общем виде учесть влияние всех этих параметров на полученный результат для расчета процесса распыления составной мишени не представляется возможным. Поэтому трудно оценить возможность получения подобных структур с другими металлами.

PACS: 68.37.Ps

Ключевые слова: поверхность, микроструктуры, углерод, вакуумное магнетронное распыление, атомно-силовая микроскопия.

Введение

Существует большое количество методов получения медно-углеродных соединений как в аналитических, так и в практических целях. Например, давно известный и надежный метод получения ацетиленидов меди восстановлением солянокислым гидроксиламином аммиачных растворов хлорида, сульфата или нитрата Си или образование и рост ацетиленидов при термическом разложении углеводородов [1, 2].

Целью данной работы было экспериментальное исследование возможности получения медно-углеродных структур методом магнетронного напыления.

Методика проведения эксперимента

В общем виде схема эксперимента заключалась в следующем: магнетроном распылялась графитовая мишень с вставками меди. Ввиду того что коэффициент распыления графита меньше, чем коэффициент распыления меди (С-0,12 Си-2,4), то экспериментальным путем было установлено отношение распыляемой поверхности обоих материалов для получения стехиометрического состава 2:2 [3].

Для нанесения пленок использовались стеклянные подложки. На очищенную и обработанную высокочастотной плазмой стеклянную подложку напылялся магнетронным способом слой меди толщиной ~100 нм. Этот промежуточный слой Си необходимо было предварительно напылять, так как на поверхности чистого стекла описанные ниже медно-углеродные структуры вообще не образуются.

Валянский Сергей Иванович, старший научный сотрудник. Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

Россия, 119049, Москва, Ленинский просп., 4.

Виноградов Сергей Владимирович, научный сотрудник.

Кононов Михаил Анатольевич, старший научный сотрудник.

Кононов Владимир Михайлович, стажер-исследователь.

Растопов Станислав Федорович, старший научный сотрудник.

Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН.

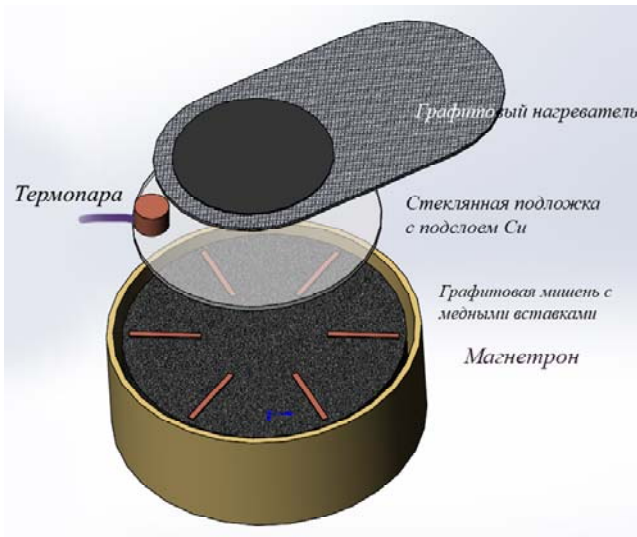
Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38.

Тел. 8 (499) 503-83-25. E-mail: mike@kapella.gpi.ru

Статья поступила в редакцию 23 ноября 2015 г.

© Валянский С. И., Виноградов С. В., Кононов М. А., Кононов В. М., Растопов С. Ф., 2016

После напыления меди подложка крепилась к подогреваемому столику, находившемуся на расстоянии 5 см от графитово-медной мишени (рис. 1). Составная графитовая мишень с диаметром 60 мм на основе графита марки МПГ-7 имела медные вставки, радиально направленные от центра. Количество вставок варьировалось в ходе эксперимента от 2 до 8. Подложка нагревалась до



температуры ~ 500 °С. Температура подложки измерялась хромель—алюмелевой термопарой, горячий спай которой расположен в медном диске над подложкой. Распыление проводилось в диапазоне мощностей $P = 10\text{--}40$ Вт/см², напряжение разряда магнетрона — 400 ± 50 В, время напыления плёнок менялось от 30 до 60 минут.

Рис. 1. Схема магнетронной установки: составная графитово-медная мишень, подложка, нагреватель, термопара.

Процесс распыления составной графитовой мишени проходил в вакуумной камере, остаточное давление в которой после откачки составляло $P = 5 \times 10^{-6}$ Торр. Зависимость тока магнетронного разряда от напряжения определялась давлением аргона, которое (в разных экспериментах) изменялось в диапазоне от 8×10^{-2} до 2×10^{-2} Торр. Полученная вольт-амперная характеристика устойчивого магнетронного разряда для найденного режима напыления при давлении аргона 2×10^{-2} Торр показана на рис. 2.

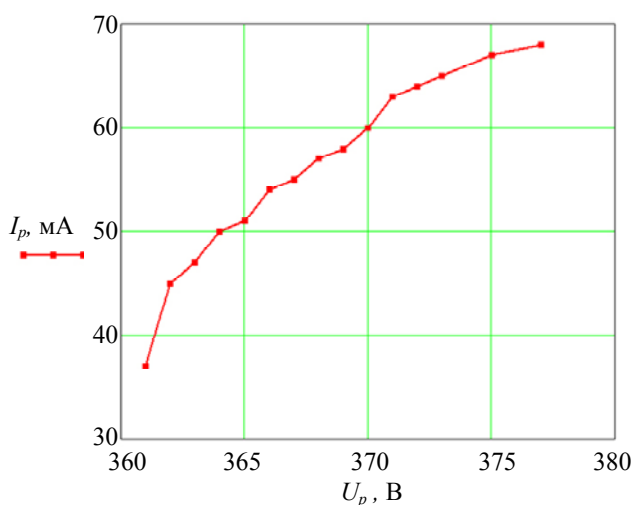


Рис. 2. ВАХ магнетронного разряда, где U_p — напряжение и I_p — ток разряда при давлении Ar на уровне $p = 2 \times 10^{-2}$ Торр.

Обсуждение результатов

Получение кластеров такого вида, как показано на рис. 3, при магнетронном напылении напрямую связано с тонкой медной прослойкой толщиной порядка 100 нм. В отсутствие этого медного подслоя на стеклянной поверхности происходил рост только однородной мелкозернистой пленки. Из практики напыления следует [4], что на однородной поверхности рост новой фазы из Cu и C должен определяться скоростью образования двумерных зародышей, которые слипаясь и мигрируя по поверхности, движутся до встречи с другими островками [5—7]. В процессе напыления, в зависимости от выбранного режима, двумерные критические зародыши медно-углеродных структур могут образовываться как из двумерного адсорбированного газа атомов Cu и C, так и в результате взаимодействия падающих на поверхность кластеров меди и углерода, образовавшихся в межэлектродном пространстве. При этом возможно регулировать изменение равновесного парциального давления реагирующего газа компонентов мишени. Другими словами, изменениями давления и температуры удастся получить необходимую концентрацию распыляемых веществ вблизи поверхности подложки.

При малой скорости зародышеобразования и температуре подложки не выше $300\text{--}350$ °С получают пленки, состоящие из медно-углеродных

кластеров с хорошей, равномерной структурой, тогда как при больших скоростях роста и малой температуре образуется большое количество малоподвижных зародышей, ориентация кристаллитов нарушается, а поверхность растущей пленки выглядит хаотической и бугристой. При температурах подложки около 500 °С и достаточно больших скоростях напыления происходит неоднородный рост зародышей, которые, диффундируя по поверхности подложки, образуют кластеры больших размеров. Если количество атомов углерода по отношению к меди слишком велико, а процесс осаждения атомов углерода идет слишком быстро, то создаются условия, при которых происходит образование и рост зародышей графита как термодинамически более выгодной модификации, тормозя при этом образование медно-углеродных структур [8].

При таких режимах напыления образование графита и рост кластеров будут идти параллельно на разных участках поверхности, но постепенно — если пересыщение углерода достаточно велико — графит остановит поверхностную диффузию атомов меди, и образуется на подложке медно-графитовая плёнка с плохой адгезией. Чтобы процесс возникновения и роста кластеров шёл управляемо, подбирались такие режимы распыления

мишени, при которых вероятность появления устойчивых, критических зародышей Cu_2C_2 доминировало над появлением зародышей графита. Из физических соображений понятно, что способность к дальнейшему росту графитовой фазы тем меньше у графита, чем больше работа его образования. Известно, что эта работа пропорциональна поверхностной энергии трехмерных зародышей критических размеров, растущих на поверхности подложки, которые тем больше, чем меньше избыток атомов углерода по отношению к их равновесию с свободным графитом на поверхности подложки. Поэтому пришлось опытным путём подбирать значение параметров распыления, чтобы получить оптимальное пересыщение Cu , при котором мог свободно происходить рост медно-углеродных кластеров.

Полученные образцы исследовались на атомно-силовом микроскопе (АСМ) [9, 10], АСМ-изображения поверхностных медно-углеродных структур приведены на рис. 3. Исходя из результатов проведенных измерений видно, что устойчивые медно-углеродные структуры, полученные вышеописанным способом, имеют латеральные размеры 2,5 мкм, в то время как в направлении, перпендикулярном плоскости пленки, средний размер кластеров составлял 0,3 мкм.

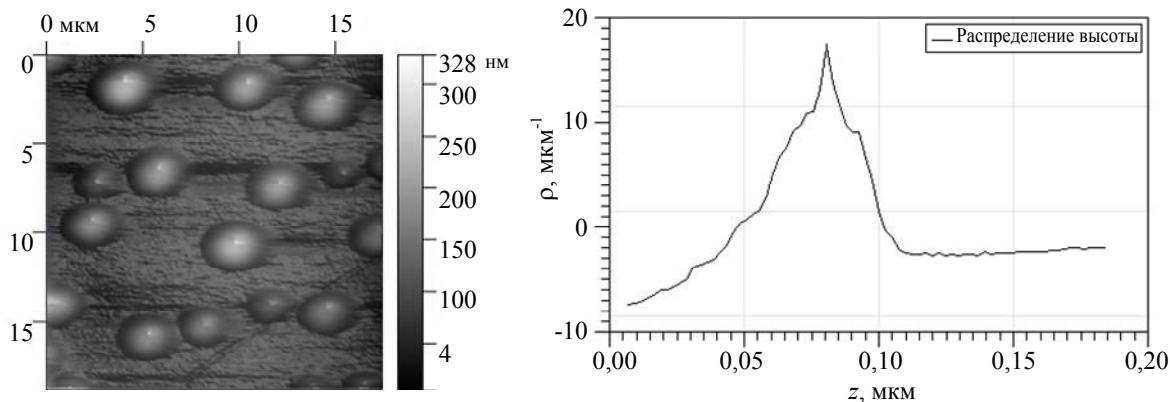


Рис. 3. АСМ-изображение медно-графитовых микроструктур (слева) и график распределения размеров полученных структур по оси z . (справа).

Заключение

В результате проведенных экспериментов по магнетронному распылению в вакууме составной медно-графитовой мишени предложен режим получения устойчивых медно-углеродных микроструктур. Показано, что можно подобрать условия напыления плёнок, при которых образуются не мелкодисперсные, а крупноостровковые структуры. Дано подробное описание характеристик и условий образования указанных микроструктур, при этом указано на необходимость наличия подслоя меди. Предполагается, что подобные структуры

можно получить, распыляя графит и с другими металлами, например, с серебром. Проведены измерения полученных образцов методом атомно-силовой микроскопии, показавшие, что характерные размеры устойчивых медно-углеродных кластеров составляют $2,5 \times 0,3$ мкм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kelly P. J., Arnell R. D. // Vacuum. 2000. Vol. 56. P. 159.
2. Dolique V., Thomann A.-L., Brault P., et al. // Materials Chemistry and Physics. 2009. Vol. 117. P. 142.

3. Абрамов Д. В., Аракелян С. М., Климовский И. И., Кононов М. А., Кучерик А. О., Прокошев В. Г., Савранский В. В. // Краткие сообщения по физике. 2006. № 10. С. 28
4. Райзер Ю. П. Физика газового разряда. — М.: Наука, 1992.
5. Манкелевич Ю. А., Митин А. В., Митин В. С., Паль А. Ф., Рахимова Т. В., Рябинкин А. Н., Серов А. О., Лучкин С. Ю. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. № 24. С. 99.
6. Vidyarthi V. S., Suchanek G., Gerlach G., et al. // Thin Solid Films. 2010. Vol. 518. P. 4106.
7. Dolique V., Thomann A.-L., Brault P., et al. // Materials Chemistry and Physics. 2009. Vol. 117. P. 142.
8. Posadowski W. M. // Thin Solid Films. 2001. Vol. 392. P. 201.
9. Виноградов С. В., Кононов М. А., Савранский В. В., Валянский С. И., Урбайтис М. Ф. // Квантовая электроника. 2003. Т. 33. № 8. С. 711.
10. Виноградов С. В., Кононов М. А., Савранский В. В., Валянский С. И. // Краткие сообщения по физике. 2003. № 2. С. 3.

Surface copper-carbon microstructures formation by means of magnetron sputtering a composite copper-carbon target

S. I. Valyanskii¹, S. V. Vinogradov², M. A. Kononov², V. M. Kononov², and S. F. Rastopov²

¹ National Research Technological University «MISiS»
4 Leninsky av., Moscow, 119049, Russia

² Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences
38 Vavilov str., Moscow, 119991, Russia
E-mail: mike@kapella.gpi.ru

Received November 23, 2015

The compound carbon-copper target surface structures are received by means of vacuum magnetron sputtering. Formation conditions are revealed in detail. Characteristic atomic force microscopy images of the received microstructures on a substrate are resulted.

PACS: 68.37.Ps

Keywords: surface, microstructures, carbon, vacuum magnetron sputtering, atomic force microscopy.

REFERENCES

1. P. J. Kelly and R. D. Arnell, *Vacuum* **56**, 159 (2000).
2. V. Dolique, A.-L. Thomann, P. Brault, et al., *Materials Chemistry and Physics* **11**, 142 (2009).
3. D. V. Abramov, S. M. Arakelyan, I. I. Klimovskii, M. A. Kononov, A. O. Kucherik, V. G. Proloshev, and V. V. Savranskii, *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*, No. 10, 28 (2006).
4. Yu. P. Raizer, *Physics of Gas Discharge* (Nauka, Moscow, 1992) [in Russian].
5. Yu. A. Mankelevich, A. V. Mitin, V. S. Mitin, A. F. Pal', T. V. Rakhimova, A. N. Ryabinkin, A. O. Serov, and S. Yu. Luchkin, *Technical Physics Letters* **38** (24), 99 (2012).
6. V. S. Vidyarthi, G. Suchanek, G. Gerlach, et al., *Thin Solid Films* **518**, 4106 (2010).
7. V. Dolique, A.-L. Thomann, P. Brault, et al., *Materials Chemistry and Physics* **117**, 142 (2009).
8. W. M. Posadowski, *Thin Solid Films*. **392**, 201 (2001).
9. S. V. Vinogradov, M. A. Kononov, V. V. Savranskii, S. I. Valyanskii, and M. Urbaitis, *Quantum Electronics* **33**, 711 (2003).
10. Vinogradov S. V., Kononov M. A., V. V. Savranskii, and S. I. Valyanskii, *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*, No. 2, 3 (2003).