

Фазовая и морфологическая неоднородности конденсатов системы Ti-C, полученных на границе раздела плазма–титановая подложка

В. И. Перекрестов¹⁾, Ю. А. Косминская¹⁾

Сумский государственный университет 40007 Сумы, Украина

Поступила в редакцию 12 марта 2003 г.

После переработки 14 июля 2003 г.

Методами растровой электронной микроскопии с использованием энергодисперсного анализа изучен механизм структурообразования и локальный химический состав конденсатов системы Ti-C, образованных на границе раздела углеродно-аргонно-титановая плазма–титановая подложка при условии убывания со временем титановой составляющей плазмы. Установлен пространственно распределенный рост различных структурных модификаций углерода, обусловленный перераспределением массопереноса вблизи подложки, а также селективной конденсацией только тех адатомов, которые в период термической аккомодации создали с ростовой поверхностью достаточно устойчивые химические связи.

PACS: 68.55.—a, 81.15.Ef

Хорошо известно [1, 2], что одним из необходимых условий формирования α -C слоев является прохождение процесса при высоких пересыщениях, которые обеспечивают повышенную вероятность образования SP^3 -гибридизированных связей и впоследствии определяют рост на поверхности подложки однородных алмазоподобных структур. В этой связи процессы, проходящие при малых пересыщениях, не считаются перспективными и практически не исследовались. Однако уже первые эксперименты по конденсации слабopersыщенных паров в высокочистой инертной среде как отдельных металлов или углерода, так и углерода совместно с титаном позволили выявить целый ряд интересных закономерностей. К таковым, прежде всего, необходимо отнести отсутствие ростовой коалесценции и вторичного зародышеобразования, что приводит к формированию конденсата в виде слабо связанных друг с другом относительно крупных (до 500 нм) кристаллов [3]. В условиях малых пересыщений и при повышении энергии конденсируемых атомов наблюдается также тенденция к образованию слоев, в которых находятся в контакте аморфная и кристаллическая фазы металлов [3–5]. Подобные закономерности структурообразования можно объяснить селективными условиями конденсации только тех адатомов, которые в период термической аккомодации образовали с ростовой поверхностью достаточно прочные химические связи, не учитывая при этом метастабильность наращиваемой фазы. Следовательно, если при больших пересыщениях структурообразование конденса-

та в значительной степени определяется коллективными процессами в термодинамической системе пар–конденсат, то в условиях жестко селективной конденсации приоритетным становится установление достаточно прочных связей отдельного адатома с ростовой поверхностью.

К числу важных предварительных результатов также следует отнести синтез нового соединения в виде TiC_2 и, возможно, алмазной фазы в условиях малых пересыщений [6]. При этом особый интерес представляет метастабильность TiC_2 по отношению к алмазу, которая проявляет себя в том, что под действием электронного маломощного пучка непосредственно в электронографе, по-видимому, происходит трансформация TiC_2 в алмазную фазу. В силу малой интенсивности электронного пучка подобное превращение возможно только в случае присутствия в TiC_2 углеродной подрешетки, которая предрасположена к переходу в алмазную. Скорее всего, сущность самого перехода от TiC к алмазной фазе состоит в следующем. На первом этапе конденсируемые атомы C с энергией в несколько десятков эВ внедряются в междоузлия приповерхностного слоя TiC, образуя тем самым TiC_2 . В дальнейшем под действием внешнего возмущения (в нашем случае электронного пучка) происходит выход Ti в междоузлия и его диффузия на границы зерен, а также последующее захлопывание узельных вакансий путем сжатия углеродной подрешетки до алмазной формы. Следовательно, создавая слой системы Ti-C с увеличивающейся с толщиной концентрацией C до 66 ат.%, при соответствующих технологических условиях можно прогнозировать появление

¹⁾e-mail: kpe@sumdu.edu.ua

алмазных зародышей. В этом случае при наличии хотя бы локальных переходов $TiC_2 \rightarrow$ алмаз особый интерес представляет процесс дальнейшего наращивания C в условиях жесткой селективности, поскольку в этом случае по причине значительно более высокой энергии SP^3 -гибридизированных связей по сравнению с энергией π -связей в графите возможен опережающий послойный рост алмазных кристаллов. Безусловно, такой процесс требует дополнительных кинематических условий, стимулирующих SP^3 -гибридизацию, например, в виде воздействия на ростовую поверхность пучка ионов или атомов инертных газов. Несмотря на то, что возможность подобного безводородного послойного роста алмазов принципиально отрицается в работе [7], есть также и обнадеживающие экспериментальные результаты. К числу последних необходимо отнести итоги изучения состояний атомов C на ростовой поверхности α -C-слоев [8], из которых следует вывод о том, что атомы поверхности связаны между собой в основном за счет SP^3 -гибридизации, то есть образование алмазоподобного состояния происходит не за счет имплантации в приповерхностный слой с SP^2 -гибридизованными связями [9]. Этот факт, по крайней мере, не исключает возможности безводородного послойного наращивания алмаза. Однако такой процесс, по-видимому, должен проходить при температурах, существенно превышающих температуру образования алмазоподобного α -C-конденсата.

Суммируя изложенное выше, заметим, что целью настоящей работы является изучение механизмов структурообразования конденсатов системы Ti-C при воздействии на ростовую поверхность титаноуглеродно-аргонной плазмы, в которой титановая составляющая убывает со временем. При этом сама конденсация должна происходить в жестко селективных условиях.

Методика проведения эксперимента. Анализ известных способов получения конденсатов показал, что ни один из них не удовлетворяет в полной мере условиям жесткой селективности. Поэтому в работе использовалось принципиально новое устройство, основу которого составляет полый катод (см. рис.1). Получение конденсата в виде системы Ti-C происходило непосредственно внутри полого катода в среде очищенного по специальной методике [10] Ar, давление которого составляло 20 Па. При этом ток разряда усиливался и дополнительно стабилизировался не только эффектом полого катода [11], но и магнитным полем (см. рис.1). Обычно внутренняя поверхность цилиндрических полых катодов распыляется ионами, исключая тем самым прохождение конден-

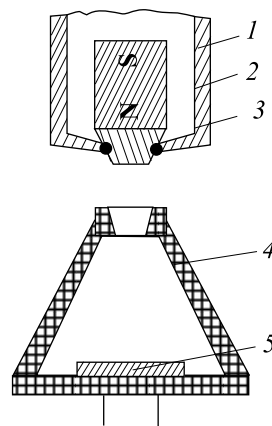


Рис.1. Распылительное устройство: 1 – водоохлаждаемый анод, 2 – секция магнитов, 3 – магнитопровод, 4 – графитовый корпус полого катода, 5 – титановая подложка

сации. Однако если полый катод имеет форму усеченного конуса (см. рис.1), то в силу значительного распыления поверхности входного отверстия и втягивания распыленного вещества в объем катода создаются предпосылки для конденсации. Необходимо отметить, что в объеме катода при рабочих токах разряда 1–3 А генерируется равномерно покрывающая всю внутреннюю поверхность высококонцентрированная плазма [11]. Поэтому структурообразование конденсата будет определяться процессами массопереноса в области взаимодействия плазмы с ростовой поверхностью. Следовательно, условия конденсации внутри катода обладают целым рядом особенностей. Так, в начальный момент работы устройства под действием бомбардировки ионами и атомами внутренняя поверхность катода и подложка будут разогреваться до необходимой температуры ($T_c = 1050\text{--}1140^\circ\text{C}$), и тем самым подвергаться распылению и сублимации. Полученная таким образом паровая фаза частично выходит из объема катода и частично, переходя в плазменное состояние, вновь осаждается, причем в последнем случае “кольцевой” характер движения конкретного атома может повторяться многократно [12]. Следовательно, слабо связанные с ростовой поверхностью адатомы будут с большой вероятностью не только распыляться, но и реиспаряться. Все эти условия в совокупности и определяют необходимую для нашего эксперимента жестко селективную конденсацию по признаку образования достаточно прочной связи адатома. При этом массопереносы в приповерхностной области конденсата и в примыкающей к нему плазме тесно связаны друг с другом, вследствие чего систему плазма–конденсат следует рассматривать как единое целое [12].

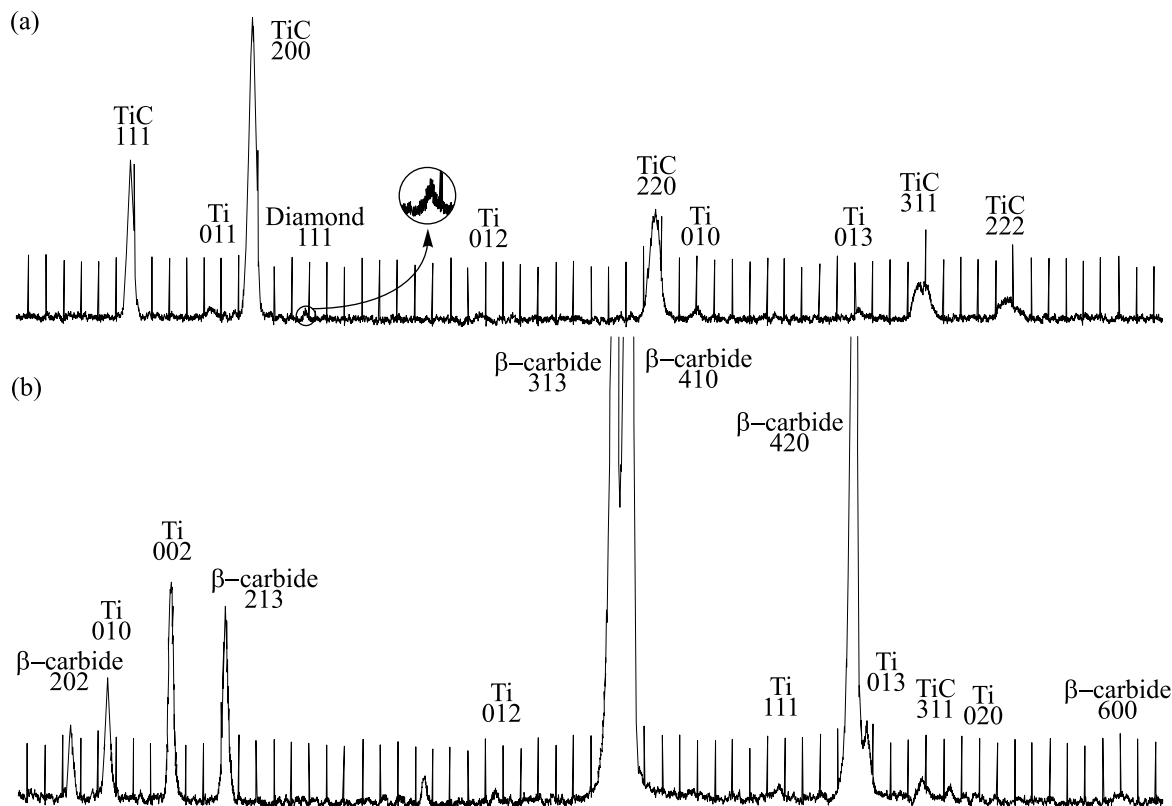


Рис.2. Рентгенограммы конденсатов, содержащих диэлектрические включения (а) и β -карбин (б)

Так как площадь поверхности обращенной к плазме титановой подложки существенно меньше площади графитовой поверхности (см. рис.1), внутри катода углеродная составляющая плазмы количественно преобладает над титановой. По этим причинам на начальном этапе работы устройства поверхность Ti постепенно насыщается углеродом, формируя слой TiC. По мере возрастания концентрации C на ростовой поверхности титановая составляющая плазмы уменьшается. Этот факт еще более усиливает присутствие C на ростовой поверхности, создавая тем самым необходимый концентрационный профиль. Очевидно, изменяя геометрические характеристики системы, можно увеличивать процентное содержание C в плазме, а переход $TiC_2 \rightarrow$ алмаз возможен только на определенном этапе формирования концентрационного профиля при условии воздействия на TiC_2 какого-либо возмущения, например, в виде локального микроарряда. По-видимому, вероятность последовательности таких процессов невелика, и наиболее возможны локальные переходы $TiC_2 \rightarrow$ алмаз.

Для определения температуры осаждения вместо подложки внутри полого катода поочередно размещались пластины металлов с известными температурами плавления и затем медленно повышалась

мощность распылителя. В момент плавления этих металлов интенсивность их перехода в паровую фазу резко возрастала, что приводило к изменению свечения разряда. После этого фиксировалась подводимая мощность и выключался распылитель, причем взаимосвязь между мощностью и температурой считалась установленной, если происходило только частичное оплавление металла. На основании известных точек плавления металлов и определялась взаимосвязь температуры осаждения и мощности распылителя.

При получении конденсатов подводимая к распылителю мощность составляла 430–470 Вт.

Микроструктура конденсатов и анализ их химического состава исследовались при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ), снабженного энергодисперсным рентгеновским анализатором, который позволял определять химический состав на локальном участке диаметром 1 мкм с погрешностью 4%. Расчет химического состава проводился на основании характеристических спектров излучения с использованием эталонов системы Ti-C. Наряду с этим фазовый состав конденсатов совместно с подложкой исследовался при помощи дифракции рентгеновских лучей.

Место для тонового рисунка

Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение. На первом этапе проведения экспериментов, варьируя в основном геометрические параметры распылительной системы, а также напряжение разряда, были достигнуты условия, при которых подложка разогревалась до температуры $\sim 1070^\circ\text{C}$, и в течение начального периода времени ($t \sim 30$ мин) закрепление С на подложке происходило только в виде его имплантации с последующей диффузией вглубь Ti. При этом, как показал рентгенофазовый анализ (см. рис.2а), формировался слой TiC, который имел максимальную микротвердость ~ 1400 кг/мм² и толщину ~ 1 мкм. В этом случае поверхность подложки частично распылялась, что подтверждается появлением характерного микрорельефа в виде выступающих кристаллов (см. рис.3а). При последующем осаждении зарождение конденсата на поверхности наблюдалось только на отдельных локальных участках в виде пирамид (см. рис.3б и 3с), которые содержат до 60 ат.% С и, разрастаясь в плоскости подложки (см. рис.3д), постепенно заполняют всю ее поверхность. В дальнейшем на поверхности конденсата появляются диэлектрические включения (см. рис.3е), состоящие примерно на 99.8 ат.% из С и на 0.2 ат.% из Ti. Поскольку при РЭМ-исследованиях эти диэлектрические включения аккумулируют на себе отрицательный заряд электронов, образуя тем самым вокруг себя темный фон, их обнаружение представляет собой достаточно простую задачу. Имея в виду диэлектрические свойства и химический состав включений, а также появление на рентгенограммах слабых отражений (111) алмаза (см. рис.2а), мы считаем достаточно обоснованным, что эти включения принадлежат к алмазной фазе. Однако получить более крупные диэлектрические включения в первой серии экспериментов не удалось.

Следующая серия экспериментов строилась на постепенном уменьшении размеров титановых подложек, что при условии неизменности всех прочих технологических параметров повышало количество углеродной составляющей в плазме. Используя такой подход, мы установили условия, при которых скорость роста диэлектрических включений превышала скорость роста остальной части конденсата, состоящего из аморфного углерода с характерным черным цветом и макроскопическими свойствами графита. При этом появление диэлектрических зародышей происходило на раннем этапе формирования конденсата в области концентраций $C \sim 60\text{--}80$ ат.% (см. рис.4а). Если же концентрация С на ростовой поверхности графитоподобного конденсата приближалась к

Рис.3. Зарождение и рост конденсата при малом процентном содержании углерода в плазме (а, б, с – $t = 2$ ч; д – $t = 4$ ч; е – $t = 8$ ч)

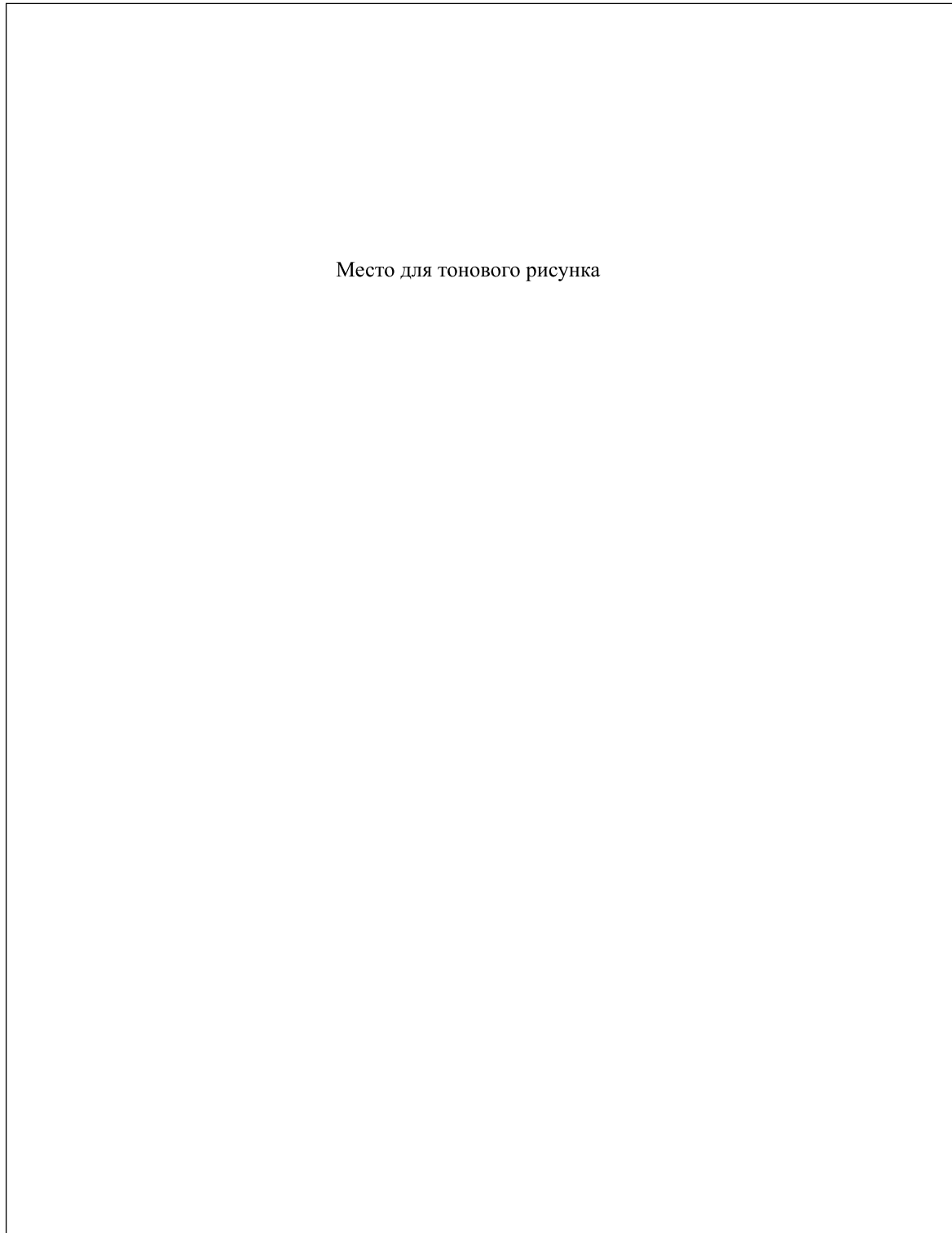


Рис.4. Структурообразование диэлектрических включений ($a - t = 0.5$ ч; $b - t = 1.5$ ч; $c - t = 2.5$ ч; $d, e - t = 2.5$ ч)

100 ат.%, зарождение диэлектрических включений в виде поликристаллов происходило только на отдельных карбидных волокнах, выступающих за пределы

ростовой поверхности (см. рис.4б и 4с). Эти факты являются подтверждением важной роли карбидных фаз в возможном алмазообразовании. Наряду с этим,

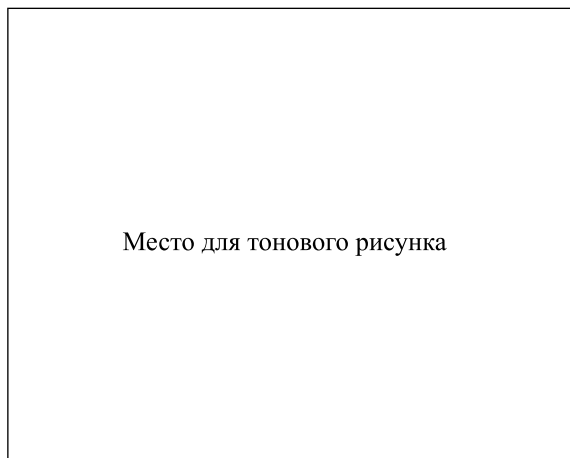
диэлектрические включения, выросшие из зародышей, сформированных на более ранней стадии роста конденсата, зачастую имеют монокристалльную структуру (см. рис.4d), а округленность выступающих граней является следствием распыления, скорее всего, нейтральными атомами. При этом содержание в них С достигает почти 100 ат.%, а темный фон в окрестности этого же кристалла, который проявляется при малых увеличениях (см. рис.4е), убедительно свидетельствует о его диэлектрических свойствах. Следовательно, несмотря на отсутствие на рентгенограммах отражений от алмаза (по-видимому, количество вещества находится ниже порога чувствительности этого метода), представленный на рис.4d кристалл с большой вероятностью можно отнести к алмазной фазе. Следует отметить, что рост относительно крупных диэлектрических кристаллов, по-видимому, ограничивается накоплением ими критического положительного заряда, который порождает микрозаряд и следующий за ним быстрый нагрев и отрыв от подложки. Так, экспериментально было установлено, что только примерно восьмая часть зародышей вырастает до размеров в несколько десятков мкм, и на площади в 1 см^2 в лучшем случае можно обнаружить до 10 таких кристаллов.

Необходимо отметить, что, кроме диэлектрических кристаллов, достаточно часто конденсаты содержат скопления β -карбина, который по причине своих полупроводниковых свойств более эффективно отражает электронный пучок при РЭМ-исследованиях и тем самым выделяется на фоне графитоподобного слоя. При этом, как следует из приведенных микроструктур (см. рис.5a и 5b), β -карбин более интенсивно образуется в местах, которые содержат искусственную шероховатость. По-видимому, это объясняется замыканием "колец массопереноса" на выступающих частях подложки, вблизи которых напряженность электрического поля имеет повышенное значение. Присутствие β -карбина с определенной текстурой роста подтвердил рентгенофазовый анализ (см. рис.2b). Следовательно, переход от графитоподобной структуры к β -карбину требует локализации ионных потоков. Очевидно, такая локализация массопереноса вызывает опережающий рост β -карбинового включения, в окрестности которого происходит соответствующее дополнительное усиление напряженности электрического поля. Следовательно, локализация массопереноса носит самоусиливающий характер. Однако если локальный ионный поток достигает критического значения, вероятнее всего происходит сильный разогрев включения β -карбина и его разрушение или отрыв.

Место для тонового рисунка

Рис.5. Структурообразование β -карбина (a – осаждение на полированную подложку, $t = 2.5$ ч; b – осаждение на подложку с искусственной шероховатостью, $t = 2.5$ ч)

Еще более значительное присутствие С в плазме приводит к формированию характерной кратерной структуры (см. рис.6). Исследования химического состава показали, что концентрация С на дне кратера составляет несколько ат.%, а на его гребне, приближается к максимально возможному значению. Как следует из рис.6, на отдельных участках подобных концентрационных профилей наблюдаются переходы к диэлектрическому состоянию. Примечательно, что такие переходы обнаружены в областях, где концентрация С составляет около 70 ат.%. Однако, как и в предыдущих случаях, обнаружить TiC_2 при помощи рентгеновских исследований не удалось. Возможно, это связано с метастабильностью TiC_2 и его распадом при столь высоких температурах осаждения. Наряду с этим, факт преобладающего зарождения предположительно алмазной фазы на волокнах TiC указывает на возможность участия в этом процессе и TiC_2 на уровне нескольких атомных монослоев. Необходимо



Место для тонового рисунка

Рис.6. Кратерная структура конденсата

также отметить, что в данном случае преимущественный рост предположительно алмазной фазы выражен очень слабо, а еще более значительное присутствие С в плазме приводит к быстрому формированию углеродного черного слоя без алмазных включений.

Выход из использованного ранее интервала T_c определяет образование карбидных или графитоподобных морфологически однородных структур при отсутствии образования диэлектрических углеродных включений. Следовательно, пространственно распределенная селективность роста модификаций углерода наблюдается в достаточно узком интервале технологических параметров. При этом экспериментально установлено, что к числу важнейших технологических условий получения предположительно микроалмазов следует отнести абсолютную стабильность и непрерывность селективной конденсации, а также поддерживаемые температуры $T_s \sim 1050\text{--}1140^\circ\text{C}$. Наряду с этим, на воспроизводимость технологического процесса оказывают влияние все без исключения геометрические параметры распылительной системы, в том числе геометрия подложек, морфология их поверхности и место расположения в распылителе. С учетом всех перечисленных выше параметров воспроизводимость эксперимента достигает 60%. Важно также подчеркнуть, что механизмы опережающего роста диэлектрических включений и β -карбина принципиально отличаются друг от друга. Так, в случае образования диэлектрических включений эквипотенциальность ростовой поверхности нарушается, а накопление ими положительного заряда ионов может не только снизить локальную напряженность электрического поля, но и изменить ее направленность. Следовательно, можно вполне обоснованно считать, что наращивание возможных алмазных

включений в основном происходит за счет ослабленного потока нейтральных атомов, достаточное количество которых образуется при резонансной перезарядке [13], а также при взаимодействии вторичных электронов с ионами.

С целью проверки роли Ti в образовании диэлектрических углеродных включений была проведена контрольная серия экспериментов с использованием графитовых и танталовых подложек, что привело к отрицательному результату. Использование в качестве рабочего газа смеси 10 ат.% CH_4 + 90 ат.% Ar или повышение парциальных давлений химически активных газов (в основном O_2 и N_2) нарушает стабильность работы устройства и, связывая Ti путем образования окислов, гидридов или нитридов, усложняет карбидизацию. Эти обстоятельства также существенно изменяют процесс структурообразования и позволяют получить в редких случаях отдельные диэлектрические включения.

Таким образом, в работе установлена новая крайне неравновесная форма перехода вещества в конденсированное состояние, которая определяет разноростной и пространственно распределенный рост различных структурных образований углерода.

1. Д. В. Федосеев, *Алмаз в электронной технике*, М.: Энергоатомиздат, 1990.
2. А. С. Бакай, В. Е. Стрельницкий, *Структурные и физические свойства углеродных конденсатов, полученных осаждением потоков быстрых частиц*. Обзор, ЦНИИатоминформ, Москва, 1984.
3. В. И. Перекрестов, А. В. Коропов, С. Н. Кравченко, *ФТТ* **44**, 1131 (2002).
4. В. И. Перекрестов, С. Н. Кравченко, А. В. Павлов, *ФММ* **88**, 72 (1999).
5. В. И. Перекрестов, В. А. Хворост, С. Н. Кравченко, *Вестник СумГУ, серия Физика, математика, механика* **38-39**, 72 (2002).
6. В. И. Перекрестов, А. В. Павлов, *Письма в ЖЭТФ* **73**, 17 (2001).
7. Б. В. Спицин, А. Е. Алексенко, *Сб. докл. 5-го Международного симпозиума "Алмазные пленки и пленки родственных материалов"*, Харьков, 2002.
8. А. Дементьев, Д. Долгих, К. Маслаков и др., *Сб. докл. 5-го Международного симпозиума "Алмазные пленки и пленки родственных материалов"*, Харьков, 2002.
9. Y. Lifshits, *Diam. Relat. Mater.* **8**, 1659 (1999).
10. В. И. Перекрестов, С. Н. Кравченко, *ПТЭ* **2**, 11 (2002).
11. Б. И. Москалев, *Разряд с полым катодом*, М.: Энергия, 1969.
12. А. Г. Жиглинский, В. В. Кучинский, *Массоперенос при взаимодействии плазмы с поверхностью*, М.: Энергоиздат, 1991.
13. Ю. М. Каган, В. И. Перель, *Докл. АН СССР* **108**, 222 (1956).