

УДК 537.9: 621.793

А.Я. Колпаков\*, А.И. Чепенко, А.И. Поплавский,  
М.Е. Галкина, А.С. Чалых, А. ШонгаловаБелгородский государственный национальный исследовательский университет,  
Россия, г. Белгород

\*E-mail: kolpakov@bsu.edu.ru

**Влияние отжига в вакууме  
на оптические характеристики наноразмерных углеродных покрытий  
в ИК-диапазоне**

В последнее время в области оптического приборостроения увеличивается спрос на покрытия на основе углерода. Эти покрытия обладают высокой твердостью, химической стойкостью и высоким коэффициентом пропускания. Приведены результаты исследования влияния отжига в вакууме при температуре 200 - 600 °С на коэффициент пропускания в ИК-диапазоне длин волн углеродных и углеродных азотсодержащих покрытий. Покрытия углерода (С) и углерода с добавлением азота (С:N) толщиной 100 нм получены на подложках полированного монокристаллического кремния КЭФ 4,5 с ориентацией (100) с размерами 30×30 мм с помощью импульсного источника углеродной плазмы. Оптические характеристики полученных покрытий исследовали методом ИК-спектроскопии. Проведено сравнение коэффициента пропускания образцов с чистым углеродным покрытием и углеродным покрытием легированным азотом до и после отжига. Установлено, что для чистых и легированных образцов значительные изменения в коэффициенте пропускания происходят после термической обработки в вакууме при 600°С. Наибольшая зависимость коэффициента пропускания от температуры отжига наблюдаются для образцов с углеродным азотсодержащим покрытием в диапазоне 17–25 мкм. Добавление азота в углеродное наноразмерное покрытие и последующий отжиг при определенной температуре могут быть использованы для управления спектральными характеристиками углеродных покрытий.

**Ключевые слова:** углеродные наноразмерные покрытия, импульсный вакуумно-дуговой метод, отжиг, коэффициент пропускания.

А.Я. Колпаков, А.И. Чепенко, А.И. Поплавский, М.Е. Галкина, А.С. Чалых, А. Шонгалова

**ИК диапазонында наноөлшемді көміртекті қабыршақтардың оптикалық қасиеттеріне вакуумдағы босандатудың әсерін зерттеу**

Оптикалық аспап жасау саласында көміртек негізіндегі жұқа қабыршақтарға деген сұраныс қазір көбеюде. Мұндай қабыршақтар жоғары қаттылыққа ие, химиялық тұрақты және өткізгіштік коэффициенті жоғары. Көміртекті қабыршақтар мен көміртекті құрамында азоты бар қабыршақтардың ИК диапазонындағы өткізгіштік коэффициентіне 200–600°С-дегі вакуумдағы босандатудың әсеріне зерттеулер жүргізілді. Қалыңдығы 100 нм болатын көміртекті қабыршақтар (С) мен көміртекті құрамында азоты бар қабыршақтары (С:N) өңделген, ауданы 30×30 мм, бағыты (100) монокристаллды КЭФ 4,5 кремнийлі төсенішке отырғызылған. Алынған қабыршақтардың оптикалық қасиеттері ИК спектроскопия әдісімен зерттелінді. Босандату жүргізер алдындағы және кейінгі көміртекті қабыршақтар (С) мен көміртекті құрамында азоты бар қабыршақтардың өткізгіштік коэффициенттеріне салыстыру жүргізілді. Таза және легирленген үлгілер үшін өткізгіштік коэффициенттеріндегі өзгерістер 600 °С-де босандатылған үлгілерде болатындығы анықталды. 17–25 мкм диапазонында азотпен легирленген үлгілер үшін өткізгіштік коэффициентінің температураға қатысты ең үлкен

тәуелдігі байқалады. Наноөлшемді көміртекті қабыршақтарға азотты қосу және оны әрі қарай белгілі бір температурада босандату көміртекті қабыршақтардың спектрлік сипаттамаларын басқаруда қолдануға әбден болады.

**Түйін сөздер:** наноөлшемді көміртекті қабыршақтар, импульсті вакуумды-доғалық әдіс, босандату, өткізгіштік коэффициенті.

A. Y. Kolpakov, A. I. Chipenko, A. I. Poplavski, M. E. Galkina, A. C. Chalyh, A. Shongalova

#### **Influence vacuum annealing on the optical characteristics of nanosize carbon coatings in the infrared range**

Recently in the field of optical instrument making demand for coverings on the basis of carbon increases. These coverings possess the high hardness, chemical firmness and high coefficient of a transmission. In the research are given results of influence of annealing in vacuum at a temperature of 200 - 600 °C on transmission coefficient in IR range wave-length of carbon and carbon nitrogen-containing coverings. Coatings of carbon (C) and coatings doped with nitrogen (C: N) thickness of 100 nm are obtained on substrates polished monocrystalline silicon ESP-4.5 with orientation (100) with dimensions of 30 × 30 mm with a pulsed carbon plasma source. Optical characteristics of the received coverings investigated IR spectroscopy method. Investigated comparison of the transmission coefficient of samples with a pure carbon covering and carbon covering doped by nitrogen before and after annealing. It is established that for pure and doped samples the significant changes occur in the transmittance coefficient after heat treatment in vacuum at 600 °C. The greatest dependence of transmission coefficient on temperature of annealing are observed for samples with a carbon nitrogen-containing covering in the range of 17 - 25 microns. Nitrogen addition in a carbon nanodimensional covering and the subsequent annealing at a certain temperature can be used for management of spectral characteristics of carbon coverings.

**Key words:** nanosize carbon coating, pulsed vacuum-arc deposition, annealing, transmission coefficient.

#### **Введение**

Способность углерода образовывать бесчисленное количество аллотропических модификаций, основными из которых являются алмаз, графит, фуллерены, нанотрубки, графен, а также аморфные углеродные покрытия со свойствами, практически соответствующими свойствам натурального алмаза, а иногда даже превосходящими свойства алмаза [1], вызывают непреходящий интерес исследователей во всем мире. В настоящее время разработаны и успешно используются технологии получения алмаза из различных углеродсодержащих газов в смеси с водородом [2], который трудно отличить от натурального, однако, аморфные алмазоподобные покрытия или DLC (diamond like carbon), как их называют в иностранных публикациях, можно получать даже на холодной подложке, в отличие от технологии получения алмазных покрытий с кристаллической упорядоченной структурой, когда необходима температура подложки порядка 700°C, что существенно ограничивает возможные области применения этих технологий.

Свойства алмазоподобных покрытий зависят от способа их получения. Сверхтвердые алмазоподобные покрытия, в которых атомы углерода в основном связаны между собой sp<sup>3</sup>-связями, характерными для алмаза, называют та-С покрытиями. Эти покрытия получают в ва-

кууме путем осаждения на холодной подложке ускоренных частиц углерода, атомов или ионов, с энергией порядка 50 – 100 эВ [3].

Одним из свойств твердых алмазоподобных покрытий является их прозрачность в широком диапазоне оптического спектра, в том числе в ИК-диапазоне, что делает перспективным их использование для защиты деталей инфракрасной оптики, а также изменения их оптических характеристик в нужном направлении, в том числе и для просветления [4] кремния и германия. В работе [5] приведены результаты исследований ИК-спектров углеродных покрытий, полученных лазерным распылением графитовой мишени, а также мишеней с добавлением кремния и меди импульсным эксимерным лазером с длиной волны 248 нм, длительностью импульса 25 нс, с частотой 10 Гц и плотностью энергии 3,0 Дж/см. Установлено, что добавление этих элементов позволяет изменять коэффициенты пропускания и поглощения углеродных покрытий.

Известно, что отжиг в вакууме при температуре порядка 600 °C используют для уменьшения величины внутренних напряжений в углеродных алмазоподобных покрытиях [6]. Учитывая, что оптические свойства материала являются структурно-чувствительной характеристикой, представляет интерес исследование влияния отжига на оптические свойства нано-

размерных углеродных покрытий и азотсодержащих углеродных покрытий, используемых в нанотехнологии, а именно, в изделиях микромеханики. Импульсный вакуумно-дуговой метод использован с учетом его преимуществ, главным из которых является возможность регулировать энергию ионов углерода без приложения ускоряющего потенциала к подложке.

Цель работы – определение влияния отжига в вакууме при температуре 200–600 °С на коэффициент пропускания в ИК-диапазоне длин волн углеродных и азотсодержащих покрытий толщиной порядка 100 нм, полученных импульсным вакуумно-дуговым методом на подложке монокристаллического кремния.

#### **Материалы, оборудование и методика эксперимента**

Покрытия углерода (С) и углерода с добавлением азота (С:N) толщиной 100 нм получали на подложках полированного монокристаллического кремния КЭФ 4,5 с ориентацией (100) с размерами 30×30 мм с помощью импульсного источника углеродной плазмы, подробное описание которого приведено в работе [7]. Азот в вакуумную камеру напускали до давления 0,2 Па, которое измеряли широкодиапазонным вакуумметром Televac СС-10. Технологические параметры процесса нанесения покрытий: емкость накопителя – 2000 мкФ, напряжение зарядки накопителя – 300 В, частота следования импульсов вакуумно-дугового разряда – 2 Гц, температура подложки ≤50 °С. Отжиг системы «покрытие-подложка» проводили в вакуумной печи GHA 12/600 компании “CARBOLITE” в диапазоне температур 200 – 600 °С. Остаточное давление в печи ~10<sup>-2</sup> Па, скорость нагрева приблизительно 8 °С/мин, выдержка при заданной температуре 10 мин, вынимали образцы из печи при температуре <100 °С. Исследования проводили на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 фирмы Thermo Scientific, США, оснащенного приставкой диффузного отражения. Данные измерений спектров в волновых числах (см<sup>-1</sup>) преобразованы в значения длин волн (мкм).

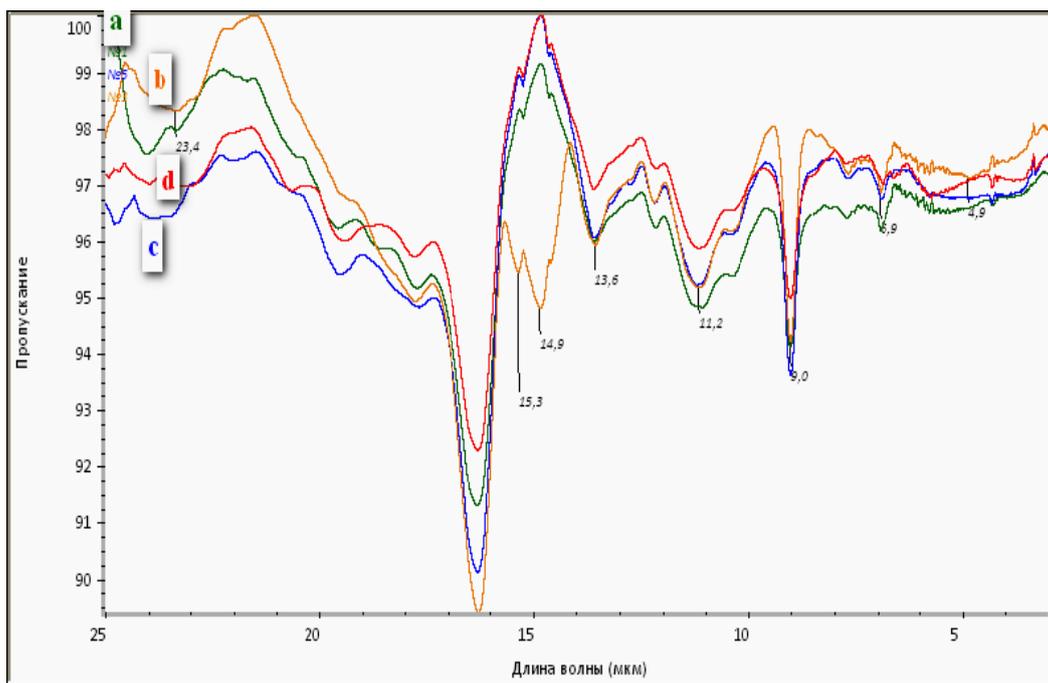
#### **Результаты и их обсуждение**

На рис. 1 и 2 приведены результаты исследований влияния отжига в вакууме на оптические характеристики углеродных алмазоподобных покрытий. Анализируя зависимость, приведенную на рис. 1, можно выделить несколько харак-

терных диапазонов: в диапазоне длин волн от 3 до 13 мкм явных изменений между значениями коэффициентов пропускания образцов до и после отжига не наблюдается – разброс в значениях составляет порядка ~1,5%. На участке от 13 до 19 мкм выделяется пик (14,9 мкм), на котором для образца *b* наблюдается падение значения коэффициента пропускания до величины 94,8%, а для образцов *c* и *d* составляет 100%. На участке от 19 до 25 мкм значения коэффициента пропускания лежат в пределах от 95,4 до 100%. Для образца *b* на этом участке коэффициент пропускания увеличивается и достигает величины 100% на длине волны 21,6 мкм. Необходимо отметить, что пик поглощения на длине волны 16,2 мкм относится к кремнию, пик на длине волны 9,1 мкм – это пик кислородного поглощения кремния.

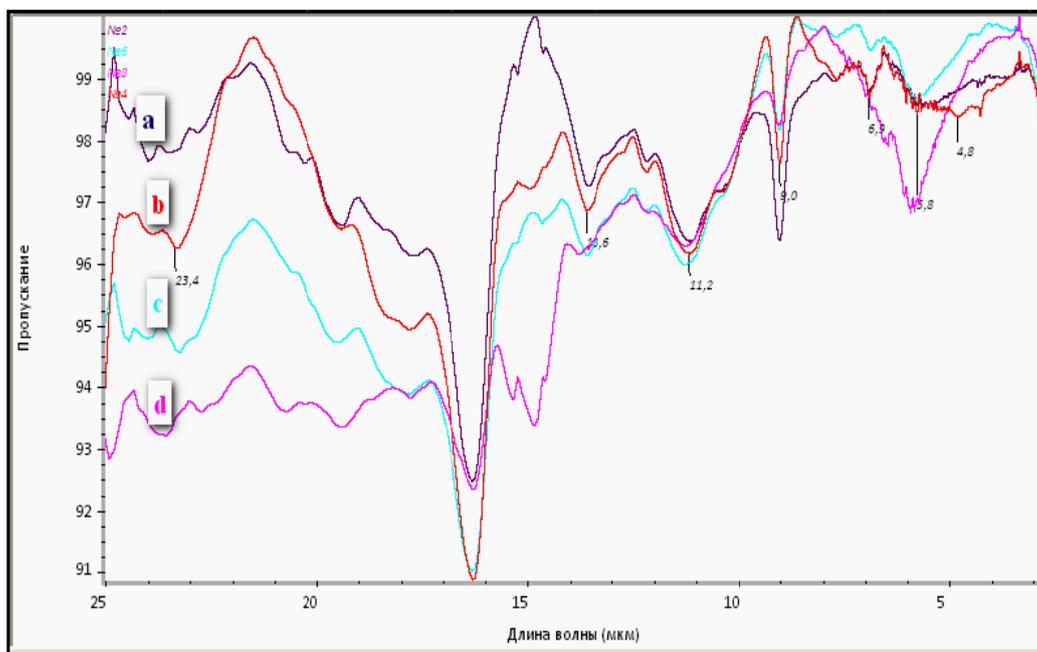
Для углеродных покрытий, легированных азотом, спектр зависимости коэффициента пропускания от длины волны излучения имеет явно выраженные различия в значениях для образцов, отожженных при различных температурах. На участке от 2 до 9 мкм выделяется пик (5,8 мкм), на котором для образца *d* коэффициент пропускания равен 97%, для остальных образцов значения лежат в пределах 98-100%, разброс составляет ~1,3%. На участке от 9 до 17 мкм выделяется пик (14,9 мкм), на котором наблюдается заметный спад в значении коэффициента пропускания для образца *d* (93,3%), для образца *a* значение коэффициента составляет 99,9%, также наблюдается резкий минимум для образца *b* (91%) в пике (16,3 мкм). Участок от 17 до 25 мкм характеризуется большим изменением в значениях коэффициента пропускания для всех образцов, минимальное значение соответствует образцу *d* (92,8%), максимальное – образцу *b* (99,6%).

В работе [8] на основе анализа спектров комбинационного рассеяния показано, что пленки углерода с долей sp<sup>3</sup>-фазы порядка 80% устойчивы при отжиге в диапазоне температур 300-1270 К и показывают лишь незначительные изменения оптического пропускания, что, наиболее вероятно, связано со слабой кластеризацией sp<sup>2</sup>-фазы, но не с графитизацией. Ранее с использованием спектроскопии потерь энергии нами установлено, что добавление азота в углеродное покрытие существенно уменьшает долю



а) исходный образец, б) образец, отожженный при температуре 200°C, с) образец, отожженный при температуре 400°C, д) образец, отожженный при температуре 600°C

**Рисунок 1** – Зависимость коэффициента пропускания (%) от длины волны (мкм) для кремниевых образцов с покрытием С



а) исходный образец, б) образец, отожженный при температуре 200°C, с) образец, отожженный при температуре 400°C, д) образец, отожженный при температуре 600°C

**Рисунок 2** – Зависимость коэффициента пропускания (%) от длины волны (мкм) для кремниевых образцов с покрытием С:N

$sp^3$ -фазы [9] и соответственно термическую стабильность покрытия C:N.

#### Выводы

Установлено, что наибольшая зависимость коэффициента пропускания от температуры отжига наблюдаются для образцов с углеродным азотсодержащим покрытием в диапазоне 17 – 25 мкм. Это связано с тем, что азотсодержащие углеродные покрытия содержат меньшее количество атомов углерода, связанных между собой  $sp^3$ -связями, что определяет их меньшую термостойкость, чем углеродные безазотные покрытия.

Добавление азота в углеродное наноразмерное покрытие и последующий отжиг при определенной температуре могут быть использованы

для управления спектральными характеристиками углеродных покрытий.

ИК-спектроскопия может быть использована для характеристики наноразмерных углеродных покрытий в комплексе со спектроскопией потерь энергии электронов и Рамановской спектроскопией.

Полученные зависимости могут быть использованы в датчиках для контроля температуры.

*Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.A18.21.0940, с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием НИУ «БелГУ» «Диагностика структуры и свойств наноматериалов».*

#### References

- 1 Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // Materials Science and Engineering R. – 2002. – Vol. 37. – P. 129-281.
- 2 Varnin V.P., Deryagin B.V., Fedoseyev D.V., Spitsyn B.V. Growth of polycrystalline diamond films from the gas phase // ZHETF. – 1975. – Т. 69. – V. 4 (10). – S. 1250.
- 3 McKenzie D.R. et al. Properties of tetrahedral amorphous carbon prepared by vacuum arc deposition // Diamond and Related Materials. – 1991. – Vol. 1. – P. 51-59.
- 4 Grill A. Electrical and optical properties of diamond-like carbon // Thin Solid Films. – 1999 – Vol. 355-356. – P. 189 – 1933.
- 5 Wei Q. et al Atomic structure, electrical properties, and IR range optical properties of DLC films containing foreign atom prepared by PLD // J. Mater. Res., – 2000. – Vol. 15. – No. 3
- 6 Friedmann T.A., Sullivan J.P., Knapp J.A., Tallant D.R., Follstaedt D.M., Medlin D.L., Mirkarimi P.B. Thick stress-free amorphous-tetrahedral carbon films with hardness near that of diamond // Appl. Phys. Lett. -1997. – V. 71. – P.3820 – 3822.
- 7 Maslov A.I., Dmitriyev G.K., Chistyakov YU.D. Impul'snyy istochnik uglerodnoy plazmy dlya tekhnologicheskikh tseley // Pribory i tekhnika eksperimenta. – 1985. – №3. – S. 146-149.
- 8 Kalish R., Lifshitz Y., Nugent K. and Praver S. Thermal stability and relaxation in diamond-like-carbon. A Raman study of films with different  $sp^3$  fractions (ta-C to a-C) // Applied Physics Letters. – 1999. – V.74. – N.20. – P. 2936-2938.
- 9 Kolpakov A.YA., Poplavskiy A.I., Suzhdanskaya I.V., Galkina M.Ye. Vliyaniye ionnogo oblucheniya i uglerodnogo pokrytiya tolshchinoy do 100 nm na mikrotverdost' i treshchinostoykost' kremniya // Uprochnyayushchiye tekhnologii i pokrytiya. – 2008. – №3. – S.29-32.