

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ім. Г. В. КУРДЮМОВА

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ПОЛОЦЬКИЙ ДЕНИС ЮРІЙОВИЧ

УДК 538.975, 538.95

ДИСЕРТАЦІЯ

**ЕЛЕКТРОННІ, МАГНІТНІ Й ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА
МІКРОСТРУКТУРА ГІБРИДНИХ ГЕТЕРОСИСТЕМ TiN/Fe/C І AlN**

Спеціальність 01.04.07 - фізика твердого тіла

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних
наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Д. Ю. Полоцький

Науковий керівник: І. В. Короташ, к.ф.-м.н., с.н.с.

Київ - 2020

АНОТАЦІЯ

Полоцький Д. Ю. Електронні, магнітні й оптичні властивості та мікроструктура гібридних гетеросистем TiN/Fe/C і AlN. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова Національної академії наук України, м. Київ, 2020 р.

У дисертації вирішена наукова проблема створення в геліконно-дугових іонно-плазмових процесах гібридних гетеросистем TiN/Fe, TiN/Fe/C та AlN, з'ясовані особливості їх електронних, магнітних й оптичних властивостей та мікроструктури; встановлені закономірності і зв'язок між їх фізичними властивостями та мікро - і наноструктурою.

Для реалізації мети роботи використана унікальна за своїми технологічними можливостями вакуумно-технологічна установка на основі гібридного геліконно-дугового іонно-плазмового реактора, в якому в межах технологічної камери поєднані три плазмові реактори. Два з них однієї фізичної природи – плазмово-дугові прискорювачі (ПДП), третім є високочастотне джерело плазми – геліконний іонно-плазмовий реактор. Проведено розробку технологічних основ іонно-плазмових процесів формування наноструктурованих плівок TiN, Fe, AlN та PECVD синтез наноструктур вуглецю в гібридних гетеросистемах TiN/Fe/C.

Так геліконне джерело плазми, завдяки своїм фізичним характеристикам, ефективно очищає технологічну камеру гібридного реактора і поверхню підкладки від залишкових елементів атмосфери та підтримує поверхню підкладки у атомарно чистому стані при технологічних процесах формування наноструктурованих плівок. Також важливою особливістю геліконного джерела, виявленою у роботі, є можливість структурувати поверхню зразка на нанорівні

для отримання регулярного нанорельєфу, що необхідно для формування початкової структури наносистем.

Як показано у роботі, використання геліконного розряду для активації поверхні таких проблемних, з точки зору отримання на їх поверхні плівкових структур, полімерних матеріалів, як тефлон та майлар, надало змогу сформувати на них шари діелектричного нітриду алюмінію, що дозволило створити зразки мультиспектральних фільтрів для інфрачервоного (ІЧ) діапазона випромінювання.

ПДП, завдяки своїм конструкційним особливостям, спроможний перенести пучок плазми, що зароджується на торцевій поверхні витратного катода і прискорюється в схрещених електричних і магнітних полях, на відстань порядку 50 см без значних втрат густини плазми. Оскільки плазмовий потік це потік іонів і електронів, що рухаються разом в силу квазінейтральності, то завдяки цьому були отримані якісні плівки з матеріалу витратного катода на металевих, напівпровідникових та діелектричних підкладках.

Оскільки геліконне джерело плазми і ПДП працюють як в атмосфері інертних, так і реактивних газів, і можуть одночасно впливати своєю плазмою на поверхню зразка, їх симбіоз був використаний для отримання функціональних гетероструктур складної наноархітектури - TiN/Fe, TiN/Fe/C.

Розроблений базовий технологічний процес складається із наступних етапів:

1 Плазмою геліконного джерела, що працює у виявленому високоенергетичному режимі «Плазмова колона», проводиться очищення поверхні кремнієвої підкладки і здійснюється її наноструктурування. При цьому на поверхні підкладки формуються регулярні структури розміром від одиниць до декількох десятків нанометрів.

2 Першим ПДП, шляхом масопереносу іонної компоненти титанового катода в атмосфері азоту, на поверхні кремнію формується плівка TiN товщиною порядку сотні нанометрів, яка повторює регулярний нанорельєф поверхні підкладки.

3 Циклічним поперемінним впливом плазми другого ПДП з витратним катодом заліза і плазми геліконного джерела в режимі «Плазмова колона» в атмосфері аргону на вершинах наноструктур нітриду титану формуються островки - нанокластери заліза.

4 Синтез вуглецевих наноструктур на каталітичних нанокластерах заліза проводять в процесі хімічного осадження з газової фази при асистуванні високочастотною плазмою геліконного розряду (PECVD процес).

Для отримання плівок AlN на термолабільних гнучких полімерних матеріалах тефлон і майлар в технологічний процес були внесені певні корективи. Зокрема, після очистки і активації поверхні полімерних зразків плазмою геліконного джерела, під час процесу масопереносу іонної компоненти матеріалу катода ПДП, предметний столик, на якому були закріплені полімерні підкладки, обертався відносно плазмового потоку. Це було здійснено для уникнення перегріву легкоплавкої підкладки, який міг призвести до її деградації. Також осадження плівки нітриду алюмінію здійснювалось циклічно: тобто час нанесення плівки AlN на полімерну підкладку був обмежений певним часовим проміжком, далі підкладка охолоджувалася, після чого відновлювався процес формування плівки AlN.

У результаті виконання дисертаційної роботи при використанні гібридного геліконно-дугового іонно-плазмового реактора вперше отримано ряд фундаментальних наукових результатів:

Вперше виявлено явище високоенергетичного режиму геліконного розряду «Плазмова колона», при якому плазма високої густини розповсюджується із розрядної камери в технологічну зону (камеру обробки), де досягнуто значення густини плазми $\sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$, що на 2-3 порядки вище, ніж у відомих джерел плазми, а густина іонного струму в $\sim 2,5$ рази вища, ніж для відомого об'ємного геліконного розряду.

Вперше отримана регулярна структура нанорельєфу розміром 2-10 нм на плівці нітриду титану (TiN) на монокристалічному кремнії, на якій синтезовані магнітні монодоменні нанокластери заліза (Fe).

Вперше виявлено суперпарамагнітний ефект в наноструктурах TiN/Fe з температурою блокування $T_B = 42,2$ К і температурою суперпарамагнітної межі ≈ 150 К.

Вперше встановлено, що наноструктурований вуглець, синтезований на нанокластерах заліза (наноструктура TiN/Fe/C), в декілька разів підвищує величину магнітної сприйнятливості порівняно із зразком без вуглецю (наноструктура TiN/Fe), суттєво підвищує суперпарамагнітну температуру блокування T_B до ~ 180 -270 К для $H = 100$ Е і до ~ 90 -120 К для $H = 1$ кЕ та підвищує до кімнатних температур температуру суперпарамагнітної межі.

Вперше виявлено, що при кімнатних температурах ВАХ гетероструктур TiN/Fe/C демонструють виникнення станів з нульовим диференціальним опором і гігантською провідністю, що може бути обумовленим тунельним резонансно-перколяційним транспортом у наноструктурованому С.

Вперше виявлено ефекти перемикання мемристорного типу у гетероструктурі TiN/Fe/C між високоомним ($1,3 \cdot 10^{-2}$ Ом) і низькоомним ($3 \cdot 10^{-4}$ Ом) станами.

Вперше синтезовані наноструктуровані плівки AlN на гнучких термолабільних полімерних підкладках тефлон і майлар.

Встановлено, що поверхня отриманих плівок AlN характеризується наявністю двох рельєфів: мікрорельєфа і нанорельєфа. Структура рельєфів залежить від робочих параметрів – тиску і часу нанесення.

В наноструктурованих плівках AlN, синтезованих на полімерних підкладках з тефлону та майлару, вперше виявлено смугу залишкових променів (restrahlen band) у діапазоні $\lambda \approx 10$ -20 мкм, що приводить до ефективного блокування ІЧ-випромінювання.

Одержані фундаментальні наукові результати мають важливе практичне значення:

На основі геліконно-дугових джерел плазмових потоків високої густини розроблено фізичні засади формування іонно-плазмових конденсатів для створення функціональних гібридних гетеросистем TiN/Fe, TiN/Fe/C та AlN.

Результати дослідження магнітних і релаксаційних явищ у наноструктурованих гетероструктурах TiN/Fe вказують на можливість суттєвого збільшення щільності магнітного запису за рахунок істотного зростання коефіцієнта анізотропії заліза в наноструктурованому стані. Синтез на поверхні наноструктурованого заліза вуглецевих наноструктур (TiN/Fe/C) дозволяє наблизитися до вирішення проблеми подолання суперпарамагнітної межі.

Виявлена асиметрична гістерезисна поведінка ВАХ гетероструктур TiN/Fe/C дозволяє реалізувати на їх основі нові пристрої для запису даних – мемристори.

Створені мультиспектральні ІЧ-фільтри на основі іонно-плазмових конденсатів AlN на гнучких полімерних підкладках з майлару та тефлону необхідні для надчутливих кріогенних приймальних систем новітніх систем передачі інформації, телекомунікацій, нової генерації систем навігації і позиціонування.

Ключові слова: іонно-плазмові процеси, геліконне джерело плазми, плазмово-дуговий прискорювач, наноструктури, електронні, магнітні й оптичні властивості гетероструктур, суперпарамагнетизм, гігантська провідність, мемристорні ефекти, ІЧ квазіоптичні фільтри.

ABSTRACT

Polotskyi D. Yu. Electronic, magnetic and optical properties and microstructure of TiN/Fe/C and AlN hybrid heterosystems. - Qualification scientific work as the manuscript.

Thesis for a Candidate of Physical and Mathematics by specialty 01.04.07 – Solid State Physics. - G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine, Kyiv, 2020.

The dissertation solves the scientific problem of creating TiN/Fe, TiN/Fe/C and AlN hybrid heterosystems in helicon-arc ion-plasma processes, features of their electronic, magnetic and optical properties and microstructure are clarified; established patterns and relationships between their physical properties and micro - and nanostructure.

To achieve the goal of the work, a unique in its technological capabilities vacuum-technological installation based on a hybrid helicon-arc ion-plasma reactor, in which three plasma reactors are combined within the technological chamber, was used. Two of them are of the same physical nature - plasma-arc accelerators (PAP), the third is a high-frequency plasma source - a helicon ion-plasma reactor. The technological bases of ion-plasma processes of formation of nanostructured TiN, Fe, AlN and PECVD films for the synthesis of carbon nanostructures in hybrid TiN/Fe/C heterosystems have been developed. Thus, the helicon plasma source due to its physical characteristics effectively cleans the technological chamber of the hybrid reactor and the substrate surface from residual atmospheric elements and maintains the substrate surface in an atomically pure state during the technological processes of forming nanostructured films. Also an important feature of the helicon source, found in the work, is the ability to structure the surface of the sample at the nanoscale to obtain a regular nanorelief, which is necessary for the formation of the initial structure of nanosystems. As shown in the paper, the use of a helicon discharge to activate the surface of such problematic, in terms of obtaining on their surface film structures, polymeric materials such as Teflon

and Mylar, made it possible to form layers of dielectric aluminum nitride, which allowed to create samples of multispectral filters for infrared (IR) radiation range.

Due to its design features, PDP is able to transfer a plasma beam that originates on the end surface of the consumable cathode and is accelerated in crossed electric and magnetic fields, at a distance of about 50 cm without significant loss of plasma density. Since the plasma flux is a flux of ions and electrons moving together due to quasi-neutrality, high-quality films can be obtained from the material of the consumable cathode on metal, semiconductor and dielectric substrates. Because the helicon plasma source and PDP operate in both inert and reactive gases, and due to the geometry of their location in a hybrid helicon-arc reactor, can simultaneously affect the plasma surface of the sample, their symbiosis was used to obtain functional heterostructures complex TiN/Fe, TiN/Fe/C.

The developed basic technological process consists of the following stages:

1. The plasma of the helicon source operating in the detected high-energy mode "Plasma column" is used to clean the surface of the silicon substrate and nanostructuring it. In this case, regular structures ranging in size from units to several tens of nanometers are formed on the surface of the substrate.

2. The first PDP, by mass transfer of the ionic component of the titanium cathode in a nitrogen atmosphere, forms a TiN film with a thickness of about a hundred nanometers on the silicon surface, which repeats the regular nanorelief of the substrate surface.

3. Cyclic alternating influence of the plasma of the second PDP with the consumable cathode of iron and plasma of the helicon source in the mode "Plasma column" in the atmosphere of argon on the tops of nanostructures of titanium nitride form islands-nanoclusters of iron.

4. The synthesis of carbon nanostructures on catalytic nanoclusters of iron is carried out in the process of chemical deposition from the gas phase with the assistance of high-frequency plasma of the helicon discharge (RECVD process).

To obtain AlN films on thermolabile flexible polymeric materials Teflon and Mylar, certain adjustments were made to the technological process. In particular, after cleaning and activating the surface of the polymer samples by the plasma of the helicon source, during the process of mass transfer of the ionic component of the material of the cathode PDP, the table on which the polymer substrates were fixed rotated relative to the plasma flow. This was done to avoid overheating the fusible substrate, which could lead to its degradation. Also, the deposition of aluminum nitride film was carried out cyclically. That is, the time of application of the AlN film on the polymer substrate was limited to a certain period of time, then the substrate was cooled, after which the process of forming the AlN film was resumed.

As a result of the dissertation work using a hybrid helicon - arc ion-plasma reactor for the first time obtained a number of fundamental scientific results:

For the first time the phenomenon of high-energy mode of helicon discharge "Plasma column" was revealed, in which high-density plasma propagates from the discharge chamber to the technological zone (processing chamber), where the plasma density is $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, which is 3-4 orders higher than known plasma sources, and the ion current density is ~ 2.5 times higher than for the known bulk helicon discharge.

For the first time, a regular nanorelief structure with a size of 2–10 nm was obtained on a titanium nitride (TiN) film on single-crystal silicon, on which magnetic monodomain nanoclusters of iron (Fe) were synthesized.

For the first time, a superparamagnetic effect was detected in TiN / Fe nanostructures with a blocking temperature $T_B = 42.2 \text{ K}$ and a superparamagnetic limit temperature $\approx 150 \text{ K}$.

It was found for the first time that nanostructured carbon synthesized on iron nanoclusters (TiN/Fe/C nanostructure) increases the value of magnetic susceptibility several times compared to the carbon-free sample (TiN / Fe nanostructure), significantly increases the superparamagnetic blocking temperature to 180 T K for $H = 100 \text{ E}$ and up to $\sim 90\text{-}120 \text{ K}$ for $H = 1 \text{ kE}$ and raises the temperature of the superparamagnetic boundary to room temperature.

It was found for the first time that at room temperatures the I – V characteristics of TiN/Fe/C heterostructures show the occurrence of states with zero differential resistance and giant conductivity, which may be due to resonant-percolation transport in nanostructured C.

For the first time, the effects of switching the memristor type in the TiN/Fe/C heterostructure between high-impedance ($1,3 \cdot 10^{-2} \text{ OM}$) and low-impedance ($3 \cdot 10^{-4} \text{ OM}$) states were revealed.

Nanostructured AlN films were first synthesized on flexible thermolabile polymer substrates Teflon and Mylar.

It is established that the surface of the obtained AlN films is characterized by the presence of two reliefs: microrelief and nanorelief. The structure of the reliefs depends on the operating parameters - pressure and application time.

In nanostructured AlN films synthesized on polymeric substrates made of Teflon and Mylar, a band of residual rays (range $\lambda \approx 10 - 20 \text{ }\mu\text{m}$) was detected for the first time, which leads to effective blocking of IR radiation.

The obtained fundamental scientific results are of great practical importance:

Based on the helicon-arc sources of high-density plasma flows, the physical principles of ion-plasma condensate formation for the creation of functional hybrid heterosystems TiN/Fe, TiN/Fe/C and AlN have been developed.

The results of the study of magnetic and relaxation phenomena in nanostructured TiN / Fe heterostructures indicate the possibility of a significant increase in the magnetic recording density due to a significant increase in the iron anisotropy coefficient in the nanostructured state. Synthesis on the surface of nanostructured iron of carbon nanostructures (TiN/Fe/C) allows us to approach the solution of the problem of overcoming the superparamagnetic boundary.

The revealed asymmetric hysteresis behavior of the I – V characteristics of TiN/Fe/C heterostructures allows to implement on their basis new devices for data recording - memristors.

Created multispectral IR filters based on AlN ion-plasma condensates on flexible polymer substrates made of Mylar and Teflon are necessary for supersensitive cryogenic receiving systems of the latest information transmission systems, telecommunications, new generation of navigation and positioning systems.

Keywords: ion-plasma processes, helicon plasma source, plasma-arc accelerator, nanostructures, electronic, magnetic and optical properties of heterostructures, superparamagnetism, giant conductivity, memristor effects, IR quasi-optical filters.

Список публікацій здобувача:

1. Sizov F., Tsybrii Z., Vuichyk M., Svezhentsova K., Rudenko E., Korotash I., Polotskiy D. Functional Selective Nanostructured Coatings Synthesized by Low-Temperature Ion-Plasma Method on Polymeric Substrates // Chapter in: «Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings». Editors A. D. Pogrebnjak, V. Novosad. Springer. Singapore. - 2019. - p. 235-247.

2. Rudenko E., Tsybrii Z., Sizov F., Korotash I., Polotskiy D., Skoryk M., Vuichyk M., Svezhentsova K. Infrared blocking, microwave and terahertz low-loss transmission AlN films grown on flexible polymeric substrates // Journal of Applied Physics. - 2017. - v. 121, №. 13. - ASN 135304.

3. Руденко Э.М., Белоголовский М.А., Короташ И.В., Полоцкий Д.Ю., Краковный А.А., Житлухина Е.С. Мемристорные эффекты в твёрдотельных гетероструктурах // Металлофизика и новейшие технологии. - 2016. - т. 38, № 8. - с. 995-1008.

4. Руденко Э.М., Зубов Э.Е., Белоголовский М.А., Короташ И.В., Шаповалов А.П., Полоцкий Д.Ю., Бондаренко С.И., Савина Ю.А. Магнитные и релаксационные явления в плёночных гетероструктурах Si-TiN-Fe с углеродными нанотрубками // Металлофизика и новейшие технологии. – 2015. - Т. 37, №. 10, - с. 1369-1376.

5. Rudenko E.M., Korotash I.V., Polotsky D.Yu., Osipov L.S., Prichna T.A., Shapovalov A.P. Formation of TiN Nanostructured Relief Heterostructures in hybrid Helicon-Arc Plasma Reactor // Металлофизика и новейшие технологии. - 2015. - Т.37, № 4, - с.499 – 508.

6. Руденко Е.М., Короташ І.В., Шаповалов А.П., Цибрій З.Ф., Білоголовський М.О., Полоцький Д.Ю., Шлапак Ю.В., Чміль В.М., Глушеченко Е.М., Чміль В.В., Пилипенко А.М., Сизов Ф.Ф. Теплофізичні та спектральні характеристики квазіоптичних фільтруючих пристроїв для кріоелектронних приймальних систем // Доповіді НАН України. - 2015. - №. 12. - с. 49-56.

7. Shapovalov A.P., Korotash I.V., Rudenko E.M., Sizov F.F., Dubyna D.S., Osipov L.S., Polotskiy D.Yu., Tsybrii Z.F., Korchovyi A.A. Structure and optical properties of AlN films obtained using the cathodic arc plasma deposition technique // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. - 2015. - V. 18, №. 2 - с. 117-122.

8. Осипов Л.С., Полоцкий Д.Ю., Беспалов С.А., Сницар М.С., Невмержицкий В.И. Ионно-плазменное нанесение наноструктурированных многокомпонентных покрытий на термолабильные материалы // Наносистемы, наноматериали, нанотехнології. - 2014. - Т.12, №. 1. - с. 73-80.

9. Semenyuk V.F., Virko V.F., Korotash I.V., Osipov L.S., Polotsky D.Yu., Rudenko E.M., Slobodyan V.M., Shamrai K.P. Controlling Parameters Determining Technological Properties of a Helicon Discharge System // Problems of Atomic Science and Technology, Series "Plasma Electronics and New Methods of Acceleration". – 2013. - №. 4 (86). - p. 179-182.

10. Семенюк В.Ф., Руденко Э.М., Короташ И.В., Осипов Л.С., Полоцкий Д.Ю., Шамрай К.П., Одинокое В.В., Павлов Г.Я., Сологуб В.А.. Унифицированное технологическое ионно-плазменное оборудование формирования наноструктур // Металлофизика и новейшие технологии. - 2011. – Т. 33, №. 2. - с. 223-231.

11. Колесник О., Одинокое В., Павлов Г., Полоцкий Д., Руденко Э., Семенюк В., Сологуб В. Наноструктурированные многокомпонентные покрытия на термолабильных материалах // Наноиндустрия. - 2012. - №. 31. – с. 28-30.

12. Короташ И.В., Одинокое В.В., Павлов Г.Я., Полоцкий Д.Ю., Руденко Е.М., Семенюк В.Ф., Сологуб В.А., Шамрай К.П. Плазменно-стимулированное формирование ориентированных углеродных наноструктур в едином технологическом цикле // Наноинженерия. – 2012. - №. 4, с. 3-8.

13. Короташ И., Одинокое В., Павлов Г., Полоцкий Д., Руденко Е., Семенюк В., Сологуб В. Формирование углеродных наноструктур в едином технологическом цикле // Наноиндустрия. – 2011. - №. 1. - с. 10-14.

14. Короташ І., Одиноків В., Павлов Г., Полоцький Д., Руденко Е., Семенюк В., Сологуб В. Установка для формування наноструктур // Наноіндустрія. - 2010. - №. 4. - с. 14-18.

Праці апробаційного характеру

15. Rudenko E., Korotash I., Krakovny A., Polotskiy D., Belogolovskii M., Perepelytsia V. Ultra-Low Resistance in Carbon Nanostructures // Proc. XI International Scientific and Practical Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT-2019). - September 16 – 18, 2019. – Lviv, Ukraine. - p. 257-260.

16. Руденко Е.М., Короташ І.В., Полоцький Д.Ю., Краковний А.О. Гістерезисні ефекти в провідності вуглецевих наноструктурованих систем // Міжнародна конференція «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики — ФМІЕ-2019». 13–15 травня 2019 р. Збірка тез конференції. - м. Київ, Україна. - с. 55.

17. Tsybrii Z., Vuichyk M., Svezhentsova K., Sizov F., Korotash I., Rudenko E., Polotskiy D. Nanostructured Functional Film Coatings Formed by Helicon-Arc Ion-Plasma Method on the Polymeric Substrates // Proceeding of the 2018 IEEE 8th International Conference on «Nanomaterials: Applications & Properties» (NAP-2018), September 9-14 2018. Zatoka, Odesa Region, Ukraine, Part. 3. - p. 179-182

18. Слободян В.М., Вірко В.Ф., Шамрай К.П., Короташ І.В., Осипов Л.С., Полоцький Д.Ю., Руденко Е.М., Семенюк В.Ф. Властивості розряду в метані та в його сумішах з воднем у плазмовому джерелі геліконного типу з планарною антеною // XXI Щорічна наукова конференція ІЯД НАН України. 27–31 січня 2014 р. - Збірка тез конференції. - Київ, Україна. - с. 167.

19. Слободян В.М., Романюк Л.І., Вірко В.Ф., Шамрай К.П., Короташ І.В., Осипов Л.С., Полоцький Д.Ю., Руденко Е.М., Семенюк В.Ф. Керування параметрами геліконного джерела з планарною антеною потенціалами зміщення металевих електродів // «Українська конференція з фізики плазми та керованого

термоядерного синтеза». 24-25 вересня 2013 р. - Збірка тез конференції. - Київ, Україна. - с. 50.

20. Слободян В.М., Вірко В.Ф., Шамрай К.П., Короташ І.В., Осипов Л.С., Полоцкий Д.Ю., Руденко Е.М., Семенюк В.Ф. Характеристики геліконного розряду у вуглеводневих газах та їх сумішах з воднем // «Українська конференція з фізики плазми та керованого термоядерного синтезу». 24-25 вересня 2013 р. - Збірка тез конференції. - Київ, Україна. - с. 51.

21. Семенюк В.Ф., Руденко Э. М., Короташ И. В., Осипов Л. С., Полоцкий Д. Ю., Шамрай К.П., Вирко В. Ф., Слободян В. М., Прихна Т.А., Ткач В. Н., Шаповалов А. П. Управление формированием нанокластеров металла – катализатора изменением энергетических характеристик геликонной плазмы // IV International Scientific Conference «Nanoscale Systems: structure, properties, technology» NANSYS-2013. 19-22 November 2013. - Тезисы. - Киев, Украина. - с. 410.

22. Полоцкий Д. Ю., Осипов Л.С., Невмержицкий В.И., Сницар М. С. Ионно – плазменное нанесение наноструктурированных многокомпонентных покрытий на термолабильные материалы // IV International Scientific Conference «Nanoscale Systems: structure, properties, technology» NANSYS-2013. 19-22 November 2013. - Тезисы. - Киев, Украина. - с. 404.

23. Короташ И. В., Руденко Э. М., Краковный А. А., Семенюк В.Ф., Осипов Л. С., Полоцкий Д. Ю. Экстремальная проводимость и эффекты электронной неустойчивости в углеродных нанотрубках в структурах nanoC(Fe)/TiN // IV International Scientific Conference «Nanoscale Systems: structure, properties, technology» NANSYS-2013. 19-22 November 2013. - Тезисы. - Киев, Украина. – с. 333.

24. Семенюк В.Ф., Слободян В.М., Короташ И. В., Полоцкий Д. Ю., Руденко Э. М., Вирко В.Ф., Шамрай К.П. Управление параметрами плазмы в технологической геликонной разрядной системе // 8 Международная научно-

техническая конференция «Вакуумная техника, материалы и технологии». 16 – 18 апреля 2013 г. – Тезисы. - Москва, РФ, М.: НОВЕЛЛА. - с. 19 – 24.

25. Коротах И. В., Одинок В. В., Павлов Г. Я., Полоцкий Д. Ю., Руденко Э. М., Семенюк В.Ф., Сологуб В. А., Шамрай К.П. Плазменно – стимулированное формирование ориентированных углеродных наноструктур в едином вакуумно – технологическом цикле // 6 Международная научно-техническая конференция «Вакуумная техника, материалы и технологии». 13-15 апреля 2011 г. - Тезисы. - Москва, РФ. - 1С. - с.198-202.

26. Семенюк В.Ф., Руденко Э. М., Коротах И. В., Осипов Л. С., Полоцкий Д. Ю., Шамрай К.П., Одинок В. В., Павлов Г. Я., Сологуб В. А. Гибридная ионно – плазменная разрядная система для многофункциональной установки формирования наноструктур // 4-та Міжнародна наукова конференція «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур». 6-8 жовтня 2010 р. - Збірка тез конференції. - Харків, Україна. - Т.1. - с. 144-149.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	20
ВСТУП	21
1 ІОННО-ПЛАЗМОВІ МЕТОДИ В ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ПЛІВКОВИХ ПОКРИТТІВ	28
1.1 Метод магнетронного розпилення	28
1.2 Плазмово-дугові методи	32
1.3 Метод хімічного осадження з газової фази	38
1.4 Геліконний розряд	43
Висновки до розділу 1	46
2 ТЕХНОЛОГІЧНА УСТАНОВКА, ВИМІРЮВАЛЬНА АПАРАТУРА ТА МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	48
2.1 Гібридний геліконно-дуговий іонно-плазмовий реактор	48
2.1.1 Геліконний розряд в технологічних процесах синтезу плівкових покриттів	50
2.1.1.1 Магнітне поле та вимоги до нього при роботі з геліконним розрядом	50
2.1.1.2 Опір навантаження плазми геліконного розряду	54
2.1.1.3 Просторові розподіли поглинання ВЧ потужності	56
2.1.1.4 Режими роботи геліконного джерела	58
2.1.1.5 Просторовий розподіл параметрів плазми	60
2.1.2 Плазмово-дуговий прискорювач	70
2.1.2.1 Конструкція плазмово-дугового прискорювача	72
2.1.2.2 Фізичні характеристики плазмово-дугового прискорювача .	73
2.1.2.3 Технологічні характеристики плазмово-дугового прискорювача	75
2.2 Методи дослідження структур плівок і покриттів	78
2.2.1 Метод сканівної зондової мікроскопії	78
2.2.2 Метод сканівної електронної мікроскопії	80

2.2.3 Рентгенофазовий аналіз	82
2.2.4 Експериментальна установка і методика вимірювання вольт-амперних характеристик вуглецевих наноструктур	84
2.2.5 Метод СКВІД магнітометрії	88
2.2.6 Метод дифракції відбитих електронів (метод Кікучі).....	89
2.2.7 Метод інфрачервоної (ІЧ) Фур'є спектроскопії.....	90
Висновки до розділу 2	91
3 ІОННО - ПЛАЗМОВИЙ СИНТЕЗ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОСТРУКТУР ТА ГІБРИДНИХ ГЕТЕРОСИСТЕМ TiN/Fe І TiN/Fe/C В ГІБРИДНОМУ ГЕЛІКОННО-ДУГОВОМУ ІОННО-ПЛАЗМОВОМУ РЕАКТОРІ	93
3.1 Формування регулярних наноструктур TiN та каталітичних нанокластерів Fe	93
3.2 Процеси плазмово стимульованого осадження з газової фази (PECVD) при формуванні вуглецевих наноструктур	97
3.3 Наноструктуровані поверхні n-Si (100), TiN, TiN/Fe та TiN/Fe/C	99
3.3.1 Вплив обробки в плазмі геліконного розряду на структуру поверхні підкладки n-Si (100)	99
3.3.2 Кристалічна структура та хімічний склад бар'єрних і каталітичних шарів та вуглецевих наноструктур на підкладках монокристалічного кремнію	101
3.3.2.1 Дослідження кристалічної структури та хімічних зв'язків методом сканівної електронної мікроскопії (SEM)	101
3.3.2.2 Дослідження рельєфу поверхні плівкових структур TiN і TiN/Fe за допомогою атомно-силової та сканівної тунельної мікроскопії	107
3.3.2.3 Дослідження вуглецевих наноструктур за допомогою растрового електронного мікроскопа (РЕМ)	113
3.4 Суперпарамагнетизм в наноструктурах TiN/Fe та TiN/Fe/C	115
3.5 Електричні властивості гетероструктур TiN/Fe/C	123
Висновки до розділу 3	133

4 ІОННО-ПЛАЗМОВИЙ СИНТЕЗ ПЛІВКОВИХ СТРУКТУР AlN НА ПІДКЛАДКАХ МОНОКРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ І ГНУЧКИХ ПОЛІМЕРНИХ ПІДКЛАДКАХ	135
4.1 Мультиспектральні фільтри	135
4.2 Формування іонно-плазмових конденсатів AlN на підкладках монокристалічного кремнію і гнучких полімерних підкладках тефлон і майлар	140
4.2.1 Модифікація технологічних процесів для осадження плівок на термолабільні підкладки	140
4.2.2 Синтез плівок AlN на підкладках монокристалічного кремнію, сапфіру та гнучких діелектричних підкладках тефлон і майлар	142
4.2.3 Рентгеноструктурні дослідження плівок нітриду алюмінію	144
4.2.4 Морфологія поверхні плівок AlN на кремнії.....	146
4.2.5 Морфологія поверхні плівок AlN на сапфірі	156
4.2.6 Морфологія поверхні плівок AlN на гнучких полімерних підкладках майлара	158
4.3 Особливості оптичних спектрів в ІЧ діапазоні іонно-плазмових конденсатів AlN на підкладках монокристалічного кремнію і термолабільних гнучких підкладках тефлон і майлар	162
4.3.1 Фононні спектри AlN	163
4.3.2 Оптичні спектри плівок AlN на монокристалічних підкладках n-Si та гнучких термолабільних підкладках тефлон і майлар в ІЧ діапазоні.....	166
4.4 Характеристики функціональних елементів з покриттям на основі іонно-плазмових конденсатів AlN у субтерагерцовому діапазоні спектра	173
Висновки до розділу 4	175
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ	177
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	180
ДОДАТКИ.....	198
Додаток А. Список публікацій здобувача за темою дисертації	198

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ:

CVD	хімічнічне осадження з газової фази;
LCVD	хімічне осадження з газової фази, активоване лазерним випромінюванням;
PECVD	плазменно-активоване осадження з газової фази
АЧТ	абсолютно чорне тіло
ВАХ	вольт-амперна характеристика
ВНС	вуглецеві наноструктури
ГГДПР	гібридний геліконно-дуговий іонно-плазмовий реактор
ЕЕН	ефекти електронної нестійкості
ІЧ	інфрачервоний (спектр, діапазон та ін.);
МР	магнетронне розпилення;
МСФ	мультиспектральні фільтри;
ПДП	плазмово-дуговий прискорювач;
РЕМ	растрова електронна мікроскопія;
СКВІД	надпровідний квантовий інтерференційний датчик;
СТМ	скануючи тунельна мікроскопія;
Ф.С	Фур'є-спектроскопія.

ВСТУП

Актуальність теми. Інформатизація суспільства вимагає створення нових поколінь систем обробки, зберігання та передачі гігантських масивів інформації. Для прогресу у цьому напрямі потрібно створити новітню елементну базу на основі досягнень наноелектроніки, розробити системи зберігання інформації великої місткості, розвинути електроніку на гнучких діелектричних підкладках. Важливе місце у прогресі суспільства займає й розробка систем телекомунікації, навігації та позиціонування на основі надчутливих кріогенних приймачів. Тому сьогодні особлива увага надається розвитку нанотехнологій — галузі, що спрямована на розуміння та маніпулювання матерією на нанометрових масштабах і на встановлення особливостей фізичних процесів, що виникають і проходять у нанорозмірних об'єктах, і вивченню природи цих процесів.

Створення пристроїв наноелектроніки потребує розробки принципово нових технологічних методів створення вихідних наноструктур з прецизійним контролем їх впорядкованості, просторового розташування та топології. Пошук та дослідження цих методів є предметом зусиль численних наукових лабораторій і промислових компаній.

Актуальним і перспективним для створення об'єктів нанофізики є розвиток нових іонно-плазмових технологій, які могли б дозволити маніпулювати властивостями як вихідних матеріалів на нанорівні, так і цілеспрямовано управляти властивостями створюваних нанооб'єктів на кожному із технологічних етапів. Для вирішення зазначених проблем в Інституті металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України було створено принципово нове іонно-плазмове вакуумно-технологічне обладнання на основі геліконного реактора і плазмово-дугових прискорювачів. На його базі для створення об'єктів нанофізики були розроблені нові методи синтезу вуглецевих наноструктур, які можуть стати основою нового типу електроніки – вуглецевої мікро- і наноелектроніки. Зокрема, на основі вуглецевих наноструктур можуть бути реалізовані квантові 2D, 1D, 0D

вимірні об'єкти, активні і пасивні базові елементи електронних схем, а також створена новітня радіаційно- і термостійка елементна база (перетин поглинання теплових нейтронів у С — 0,0035 барн, у Si — 0,171 барн).

Розвиток електроніки на гнучких підкладках (у тому числі на тонких полімерних плівках) потребує відповідних нових технологічних процесів. Тому актуальним є розробка методів формування робочих шарів і гетероструктур на гнучких полімерних підкладках, які, в основному, являються термолабільними матеріалами, і для яких треба забезпечити ефективне відведення тепла, що розсіюється в електронних схемах.

Зв'язок роботи з науковими програмами, темами. Робота виконувалась в Інституті металофізики ім. Г. В. Кудюмова НАН України і була частиною науково-дослідницьких робіт за темами:

1. Установка для прецизійного іонно-плазмового формування вуглецевих нанотрубок в єдиному вакуумно-технологічному циклі (№ державної реєстрації 0108U003096, 2008 р.).

2. Вакуумно-плазмовий модуль для технологічного комплексу виготовлення елементарної бази наноелектроніки та мікроенергетики (№ державної реєстрації 0109U005592, 2009 р.).

3. Розробка технології створення функціональних вуглецевих наноструктур на основі новітнього гібридного геліконно-дугового іонно-плазмового реактора (№ державної реєстрації 0113U007251, 2012-2014 рр., Спільний проект НАН України і УНТЦ).

4. Розробка та впровадження технології плівкових покриттів квазіоптичних фільтруючих пристроїв кріоелектронних приймальних систем оснащення антен міжнародної мережі РНДБ (№ державної реєстрації 0114U000768, 2014 рр.).

5. Надпровідні і квантові властивості багат шарових гетероструктур на основі феромагнетиків та новітніх перспективних матеріалів (№ державної реєстрації 012U001131, 2012-2016 рр.).

6. Квантовий транспорт в гібридних надпровідникових наноструктурах і іонно-плазмових конденсатах та їх електромагнітні властивості (№ державної реєстрації 0117U002130, 2017-2021 рр).

Мета і завдання дослідження. Мета роботи - створення в геліконно-дугових іонно-плазмових процесах гібридних гетеросистем TiN/Fe, TiN/Fe/C та AlN, з'ясування особливостей їх електронних, магнітних й оптичних властивостей та мікроструктури; встановлення закономірностей і зв'язку між їх фізичними властивостями та мікро- і наноструктурою.

Для досягнення зазначеної мети були поставлені наступні наукові завдання:

1. Вивчити фізико-технічні можливості іонно-плазмової системи гібридного геліконно-дугового іонно-плазмового реактора (ГГДІПР).

2. На основі ГГДІПР розробити фізичні засади формування іонно-плазмових конденсатів ряду матеріалів (TiN, AlN, Fe, C) на діелектричних підкладках, в тому числі AlN на термолабільних полімерних плівкових підкладках.

3. На основі розроблених геліконно-дугових іонно-плазмових процесів створити гібридні гетеросистеми TiN/Fe, TiN/Fe/C на кремнієвих підкладках та AlN на кремнієвих і гнучких полімерних підкладках.

4. Вивчити електронні, магнітні й оптичні властивості та мікроструктуру створених гібридних гетеросистем TiN/Fe, TiN/Fe/C і AlN та встановити закономірності і зв'язок між їх фізичними властивостями та мікро- і наноструктурою.

Об'єкт дослідження: гібридні гетеросистеми TiN/Fe, TiN/Fe/C на кремнієвих підкладках та наноструктуровані плівки AlN на кремнієвих та полімерних підкладках.

Предмет дослідження: Процеси формування, електронні, магнітні й оптичні властивості та мікроструктура гібридних гетеросистем TiN/Fe, TiN/Fe/C та AlN.

Методи дослідження:

1. Метод сканівної електронної спектроскопії (SEM). Дослідження на електронному мікроскопі ZEISS EVO 50XVP дало можливість оцінити структуру плівок AlN на підкладках з кремнію. За допомогою автоемісійного сканівного електронного мікроскопа JSM 6700F (JEOI, Японія) дослідженні структури поперечних зламів гетероструктур TiN/Fe/C на підкладках монокристалічного кремнію.

2. Метод сканівної зондової мікроскопії. Використовувався сканівний зондовий мікроскоп “ФемтоСкан” в режимі АСМ для дослідження поверхні плівкових структур AlN на полімерних підкладках. За допомогою сканівного зондового мікроскопа Nano Scope IIIa Dimension 3000 TM в режимі АСМ отримані знімки поверхні плівок AlN на кремнієвих підкладках. На надвисоковакуумному сканівному зондовому мікроскопі JSPM-4610 в режимі СТМ досліджена морфологія плівок TiN і Fe на поверхні кремнію.

3. Методом рентгеноструктурного аналізу за допомогою рентгенівського дифрактометра “PHILIPS x’pert” та ДРОН-2 досліджено ступінь текстурованості плівок TiN та фазовий склад плівок AlN.

4. На інформаційно-вимірювальному комплексі 4-х зондовим методом отримано ВАХ гібридних гетеросистем TiN/Fe/C на підкладках монокристалічного кремнію.

5. За допомогою СКБІД-магнітометра MPMS-XL5 (“Quantum Design”, США) отримані температурні і польові залежності магнітних моментів гетероструктур TiN/Fe і TiN/Fe/C.

6. На сканівному електронному мікроскопі ZEISS EVO 50XVP (з роздільною здатністю 2 нм при 30 кВ), обладнаного детектором зворотно відбитих електронів HKL Canell 5 (Оксфорд, Англія), що дозволяє використовуючи метод Кікучі вивчати електронну дифракцію від областей та шарів розміром 5-1000 нм, методом дифракції відбитих електронів вивчено морфологію поверхні підкладки n-Si (100).

7. За допомогою Фур'є-спектрометра моделі FTIR Spectrum BX-II вивчено особливості оптичних спектрів композиційних плівкових структур AlN на кремнії, тефлоні та майларі в ІЧ діапазоні.

Наукова новизна отриманих результатів полягає у наступному:

1. Вперше виявлено явище високоенергетичного режиму геліконного розряду «Плазмова колона», при якому плазма високої густини розповсюджується із розрядної камери в технологічну зону (камеру обробки).

2. Вперше отримана регулярна структура нанорельєфу розміром 2-10 нм на плівці нітриду титану (TiN) на монокристалічному кремнії, на якій синтезовані магнітні монодоменні нанокластери заліза (Fe).

3. Вперше виявлено суперпарамагнітний ефект у наноструктурах TiN/Fe.

4. Вперше встановлено, що у наноструктурах TiN/Fe монодоменні нанокластери Fe мають істотно більшу магнітну анізотропію, ніж монокристалічне залізо.

5. Вперше встановлено, що наноструктурований вуглець, синтезований на кластерах заліза (наноструктура TiN/Fe/C), в декілька разів підвищує магнітну сприйнятливність порівняно із зразком без вуглецю (наноструктура TiN/Fe) і підвищує температуру суперпарамагнітної межі.

6. Вперше встановлено, що при кімнатних температурах ВАХ гетероструктур TiN/Fe/C демонструють виникнення станів з нульовим диференціальним опором і гігантською провідністю, що може бути обумовленим тунельним резонансно-перколяційним транспортом.

7. Вперше виявлено ефекти перемикання мемристорного типу у гетероструктурі TiN/Fe/C між високоомним і низькоомним станами.

8. Вперше синтезовані наноструктуровані плівки AlN на гнучких термолабільних полімерних підкладках тефлон і майлар.

9. Встановлено, що поверхня отриманих плівок AlN характеризується наявністю двох рельєфів: мікрорельєфа і нанорельєфа. Структура рельєфів залежить від робочих параметрів – тиску і часу нанесення.

10. В наноструктурованих плівках AlN, синтезованих на полімерних підкладках з тефлону та майлару, виявлено смугу залишкових променів, що приводить до ефективного блокування ІЧ-випромінювання.

Практичне значення одержаних результатів. На основі геліконно-дугових джерел плазмових потоків високої густини розроблено фізичні засади формування іонно-плазмових конденсатів для створення функціональних гібридних гетеросистем TiN/Fe, TiN/Fe/C та AlN.

Результати дослідження магнітних і релаксаційних явищ у наноструктурованих гетероструктурах TiN/Fe вказують на можливість суттєвого збільшення щільності магнітного запису за рахунок істотного зростання коефіцієнта анізотропії заліза в наноструктурованому стані.

Синтез на поверхні наноструктурованого заліза вуглецевих наноструктур (TiN/Fe/C) дозволяє наблизитись до вирішення проблеми подолання суперпарамагнітної межі.

Виявлена асиметрична гістерезисна поведінка ВАХ гетероструктур TiN/Fe/C дозволяє реалізувати на їх основі нові пристрої для запису інформації – мемристори.

Створені мультиспектральні ІЧ-фільтри на основі іонно-плазмових конденсатів AlN на гнучких полімерних підкладках з майлару та тефлону необхідні для надчутливих кріогенних приймальних систем новітніх систем передачі інформації, телекомунікацій, нової генерації систем навігації і позиціонування.

Особистий внесок здобувача. Всі експериментальні зразки для досліджень отримано дисертантом особисто. Дисертант безпосередньо розробив технологічні методи створення зразків, займався модернізацією іонно-плазмового реактора та плазмових джерел. Дисертант приймав активну участь в аналізі і теоретичній інтерпретації отриманих результатів, формуванні висновків і написанні статей.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертації доповідалися й обговорювалися на 13 конференціях. Зокрема, 4-та Міжнародна

наукова конференція «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур», 6-8 жовтня 2010 р., Харків, Україна; 6 и 8 Международные научно-технические конференции «Vacuum equipment materials and technology» (13-15 апреля 2011 г. и 16-18 апреля 2013 г.), Москва, РФ; «Українська конференція з фізики плазми та керованого термоядерного синтезу», 24-25 вересня 2013 р., Київ, Україна; IV International Scientific Conference «Nanoscale Systems: structure, properties, technology» NANSYS-2013, 19-22 November 2013, Kiev, Ukraine; XXI Щорічна наукова конференція ІЯД НАН України, 27–31 січня 2014 р., Київ, Україна; X International Conference «Electronics and Applied Physics», 22-25 October 2014, Kyiv, Ukraine; International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials NANO-2015», 26–29 August 2015, Lviv, Ukraine; The 14th International Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'17 & The 7th International Conference on Physics of Disordered Systems PDS'17, 25-29 September 2017, Ivano-Frankivsk, Ukraine; IEEE 8th International Conference on «Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2018)», 9-14 September 2018, Zatoka, Odeesa region; FMIE-2019 «Functional Materials for Innovative Energy», 13-15 May 2019, Kyiv, Ukraine; XIth International Scientific and Practical Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT), 16–18 September 2019, Lviv, Ukraine.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано **26** наукових праць, зокрема, **13** статей у вітчизняних та закордонних наукових фахових журналах, 1 розділ колективної монографії, **12** публікацій у працях і матеріалах наукових конференцій.

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається з анотації, вступу, оглядового розділу, трьох оригінальних розділів, загальних висновків і списку використаних джерел зі 158 найменувань. Робота викладена на **202 сторінках (основний текст 160 сторінок)** і містить 16 таблиць (одна таблиця на всю сторінку), 96 рисунків.

1 ІОННО-ПЛАЗМОВІ МЕТОДИ В ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ПЛІВКОВИХ ПОКРИТТІВ

Технології, пов'язані з нанесенням тонкоплівкових покриттів, є одними з найбільш актуальних напрямків отримання нових матеріалів, в тому числі наноструктурованих. В даний час найбільш перспективними методами нанесення покриттів є вакуумні іонно-плазмові методи. Це обумовлено їх екологічною безпекою, високою чистотою технологічних процесів і якістю продукції. Також відомо, що в іонізованому або збудженому стані атоми і молекули легше взаємодіють один з одним, роблячи процес нанесення покриттів більш ефективним.

Іонно-плазмові методи набули широкого поширення в технології електронних засобів завдяки своїй універсальності і ряду переваг у порівнянні з іншими технологічними методами. Універсальність визначається тим, що з їх допомогою можна здійснювати різні технологічні операції: формувати тонкі плівки на поверхні підкладки, травити поверхню підкладки з метою створення на ній заданого малюнка інтегральної мікросхеми, здійснювати очистку поверхні. До переваг іонно-плазмових методів відноситься висока керованість процесом; можливість отримання плівок тугоплавких матеріалів, а також хімічних сполук і сплавів заданого складу; найкраща адгезія плівок до поверхні і так далі. Розглянемо найбільш широко використовувані іонно-плазмові методи .

1.1 Метод магнетронного розпилення

Безперечно, найпоширенішим методом отримання тонких плівок є метод магнетронного розпилення (МР). Магнетронні системи йонного розпилення є вдосконаленими діодними системами. Обмеження в застосуванні діодних і тріодних систем для промислових цілей були обумовлені низькими швидкостями осадження ($0,2\text{--}2\text{ нм/с}$), високим робочим тиском $7,5\cdot 10^{-3} - 7,5\cdot 10^{-2}\text{ Торр}$ ($1\text{--}10\text{ Па}$) і

високою напругою, що подається на розрядний пристрій (2-5 кВ), що знижувало продуктивність процесу і перешкоджало отриманню плівок з мінімальним рівнем забруднень і радіаційних дефектів [1]. МР системи відрізняються від діодних систем наявністю в прикатодній області електричного і кільцеподібного магнітного полів, спрямованого перпендикулярно один до одного. МР широко застосовується для нанесення як різних промислових покриттів [2], таких як декоративні, зносостійкі або захисні покриття товщиною кілька мікрометрів, так і для отримання складних, багат шарових оптичних конструкцій з товщиною шарів в кілька десятків нанометрів або електропровідних покриттів, властивості і структури яких магнетронні системи розпилення дозволяють задавати і варіювати в необхідних діапазонах [3].

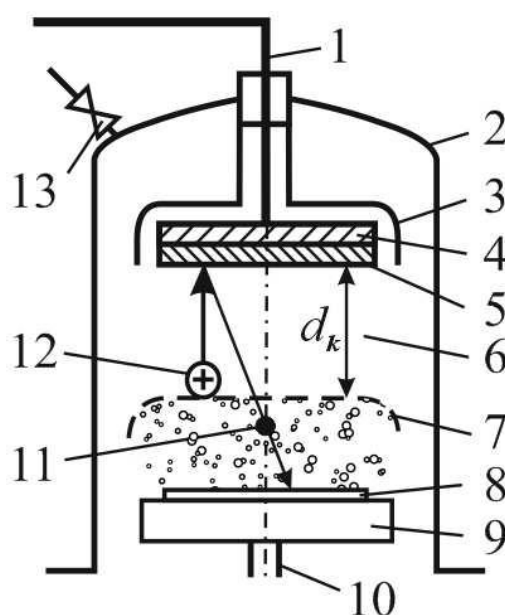


Рис. 1.1 Схема магнетронної системи розпилення: 1 - високовольтний увід; 2 - вакуумна камера; 3 - екран; 4 – катод; 5 – мішень; 6 – темний катодний простір; 7 – позитивний стовп; 8 – прошарок; 9 – анод; 10 – патрубок до вакуумної системи; 11 – осаджувані частинки; 12 – йони; 13 – натікач.

МР характеризується високою повторюваністю і стабільністю нанесених покриттів як за швидкістю розпилення, так і за характеристиками одержуваних плівок [4]. Ця особливість магнетронних систем, на відміну, наприклад, від

електронно-променевого випаровування, при добре підібраних режимах нанесення окремих шарів, дозволяє отримувати досить складні багатошарові плівкові конструкції без систем контролю товщини покриття, що осаджується.

Крім цього, отримані покриття мають низьке внутрішнє напруження, що є істотним чинником при осадженні покриття на тонкі полімерні підкладки або скляні вироби, де потрібно зберегти високу якість оптичної поверхні. Завдяки високій енергетичній ефективності та ступеня іонізації МР дозволяє домогтися отримання «щільних» шарів речовини (наприклад, оксидів з високим показником заломлення) на холодній підкладці, що має істотне значення для матеріалів підкладок, які не допускають нагрівання [5]. Метод дозволяє наносити плівки у широкому інтервалі швидкостей нанесення від 0,1 до 100 мкм/год [6].

При нанесенні покриттів методом МР зростання плівки відбувається за рахунок сублімації атомів мішені, які осідають як на поверхні підкладки, так і на арматурі вакуумної установки. Для створення робочого тиску, необхідного для стабільної роботи магнетрона, необхідний робочий газ, в якості якого застосовують інертний газ високої чистоти - як правило, аргон, рідше - більш важкі гази, такі як криптон. Розпилення металевих мішеней в середовищі чистого аргону буде призводити до утворення металевої плівки, характеристики якої у більшій мірі залежатимуть від чистоти залишкового вакууму.

Наявність в залишковому вакуумі домішок різних реактивних газів, таких як кисень або азот, з якими потік металу, що випаровується, може вступати в реакцію, призводить до формування на поверхні підкладки покриттів із сполук атомів, що випаровувались із мішені з цими газами. Особливо помітний вплив домішок в залишковому вакуумі на оптичні характеристики плівок алюмінію в діапазоні довжин хвиль 240-360 нм. Отримання високого відбивання в цій області можливе лише при мінімальному вмісті залишкового кисню, так як його наявність буде приводити до окислення одержуваної плівки і зниження коефіцієнта відбивання [7]. При роботі з реактивним газом киснем, оксидний шар, що утворюється на поверхні мішені в процесі реактивного розпилення, має значно

менший коефіцієнт розпилення, ніж у чистого металу. При збільшенні кількості кисню в робочій камері, на поверхні мішені збільшується товщина утвореного оксидного шару, що тягне за собою зменшення швидкості росту плівки на підкладці і арматурі вакуумної камери. Разом зі зменшенням швидкості росту плівки, зменшується поглинання кисню, який напускається, що в свою чергу призведе до його надлишку і повного покриття поверхні мішені оксидною плівкою [8].

До недоліків метода МР в літературі найчастіше приводять наступні особливості: 1) високий тиск газу в робочому об'ємі, що призводить до забруднення покриття в процесі його формування; 2) неможливість керування струмом іонів, що розпилюються без зміни параметрів розряду; 3) труднощі відтворення режиму горіння розряду при переході до мішені з іншого матеріалу (оскільки змінюється коефіцієнт вторинної електронно-іонної емісії); 4) нагрів (часто небажаний) підкладки із-за наявності біля її поверхні інтенсивного газового розряду; 5) труднощі, пов'язані з рівномірним нанесенням покриттів на вироби складної форми; 6) обмеження, пов'язані з розпилюванням магнітних матеріалів (залізо, нікель, кобальт) і багатокомпонентних мішеней; 7) забруднення поверхні мішені - частина продукту осідає на мішень, тим самим знижуючи швидкість бомбардування [9]. Проблему частково можна вирішити, збільшивши відстань мішень - підкладка і знизивши густину іонів, але недоліком є збільшення обсягу камери і зниження швидкості осадження [10]; 8) досить низький коефіцієнт використання матеріалу мішені (0,25...0,60) - цю проблему вирішують шляхом модифікації магнітних систем, що значно ускладнює конструкцію установки, або підбору оптимальної форми мішені, що робить процес її виготовлення більш складним.

З урахуванням того, що конструктивні особливості магнетронів є предметом патентування і дуже часто є комерційною таємницею, в даний час важко отримати вичерпну інформацію про функціональні особливості і вдосконалення технічних рішень для промислових магнетронів. Це створює

труднощі при розробці нових магнетронних пристроїв і при виборі конкретної моделі магнетронного розпилювального пристрою [11].

1.2 Плазмово-дугові методи

Широке поширення на даний час отримав метод катодного вакуумно - дугового випаровування мішені. Він вперше був використаний для нанесення покриттів в 1884 році Т.А. Едісоном, який в 1894 році на цей метод отримав патент США [12]. Через плазму на поверхні мішені протікає струм 100 А, при цьому густина потужності, що виділяється на поверхні мішені, досягає 10^{13} Вт/м² і відповідає температурі повної іонізації матеріалу.

Вакуумно-дугове джерело плазми, яке генерує потоки високоіонізованої плазми, є ефективним знаряддям для осадження покриттів різного призначення [13-18]. Такі покриття, що формуються при конденсації потоку високоенергетичної плазми матеріалу катода формуються на відносно холодній поверхні підкладки. Товщина конденсату визначається густиною плазмового потоку і часом експозиції.

А. Андерс [19] наводить дані про розподіл іонів за кратністю іонізації для всіх електропровідних матеріалів. Кратність іонізації елементів в кожній окремій групі і в кожному періоді таблиці Менделєєва підвищується із зростанням їх порядкових номерів. Отримання пару з високим ступенем іонізації і високою кінетичною енергією емітованих іонів до ~ 100 еВ є однією з відмінностей дугового методу випаровування мішені катодними плямами вакуумної дуги. У роботі А. Андерса [20] наведені дані про енергії іонів різних матеріалів мішені. Через високий тиск пару металу в плямі з поверхні мішені за 5-40 нс викидається струмінь металевої плазми. Якщо на поверхні поруч із місцем викиду плазми є стимулятор дуги, наприклад, діелектричне включення або гострий виступ, то відбувається пробій і викидається черговий струмінь плазми і так далі. Постійний струм дуги є нічим іншим, як послідовністю коротких імпульсів струму

елементарних плазмових струменів [21] амплітудою 20-40 А, при перевищенні якої на поверхні мішені утворюються кілька катодних плям вакуумної дуги. При горінні вакуумної дуги основним джерелом плазми є катодні плями [21-25], розміри яких лежать в межах від декількох мікрон до декількох десятків мікрон.

Моделі процесів катодної дугової плями були розвинені в роботах [26-32]. Так висока концентрація енергії в області катодної плями, обумовлена надзвичайно високою густиною струму $j \sim 10^8 \text{ А/см}^2$, що призводить до вибухового випаровування матеріалу катода, його іонізації і прискоренню іонів до енергій, що лежать в межах від десятків до сотень еВ. Тобто катодна пляма вакуумної дуги є джерелом високоіонізованої плазми, що розповсюджується зі швидкістю $\sim 10^6 \text{ см/с}$.

Використання такого джерела плазми дозволяє досить легко керувати інтенсивністю потоку і енергією іонізованих частинок, що надходять на поверхню оброблюваних виробів, створювати на них покриття із заданими фізико-хімічними властивостями. Однак при функціонуванні катодної плями ерозія поверхні катода приводить до генерації не тільки іонних потоків, але й макрочастинок - крапель матеріалу катода [33-38]. Макрочастинки мають розміри 0,1-10 мкм, але зустрічаються як більші, так і більш дрібні частинки.

На рис. 1.2 (а) представлена схема катодної плями вакуумної дуги [22], а на рис. 1.2 (б) і (в) діаграми кутового розподілу спрямованості розльоту струменя плазми та мікрокрапель. Струмień плазми (1) складається з іонів (2), електронів (3) і нейтральних атомів металу (4), що становлять лише незначну частину, і спрямований перпендикулярно до поверхні мішені (5). У катодній плямі (6), при просуванні вглиб мішені, пар високого тиску змінюється рідким розплавом, який під тиском вилітає з порожнини, що утворюється в результаті ерозії, у вигляді крапель (7) в різні боки, але переважно паралельно поверхні мішені.

Якщо проаналізувати діаграми кутового розподілу спрямованості розльоту струменя плазми та мікрокрапель при відсутності магнітного поля (див. рис. 1.2 (б)) та при наявності магнітного поля (див. рис. 1.2 (в)), то можна побачити, що

при розташуванні підкладки на одній осі з катодом (аксіальне розташування) наявність аксіального магнітного поля звужує діаграму кутового розподілу струменя плазми, за рахунок чого покращується співвідношення потоку струменя плазми до потоку мікрокрапель в напрямку підкладки.

Наявність мікрочасток матеріалу катода в плазмі вакуумної дуги істотно обмежує її використання в технології нанесення покриттів і в технології іонної імплантації [39]. Це пов'язано з тим, що краплі, які осідають на поверхні виробів, погіршують ряд важливих характеристик поверхневого шару. Зокрема, таких як шорсткість і пористість поверхні, адгезія покриття до поверхні, корозійні та інші властивості поверхні. Здавалося б, найбільш очевидний спосіб позбавлення плазмового потоку від крапель полягає в нагріванні крапель безпосередньо в плазмовому потоці до температури їх інтенсивного випаровування [40, 41].

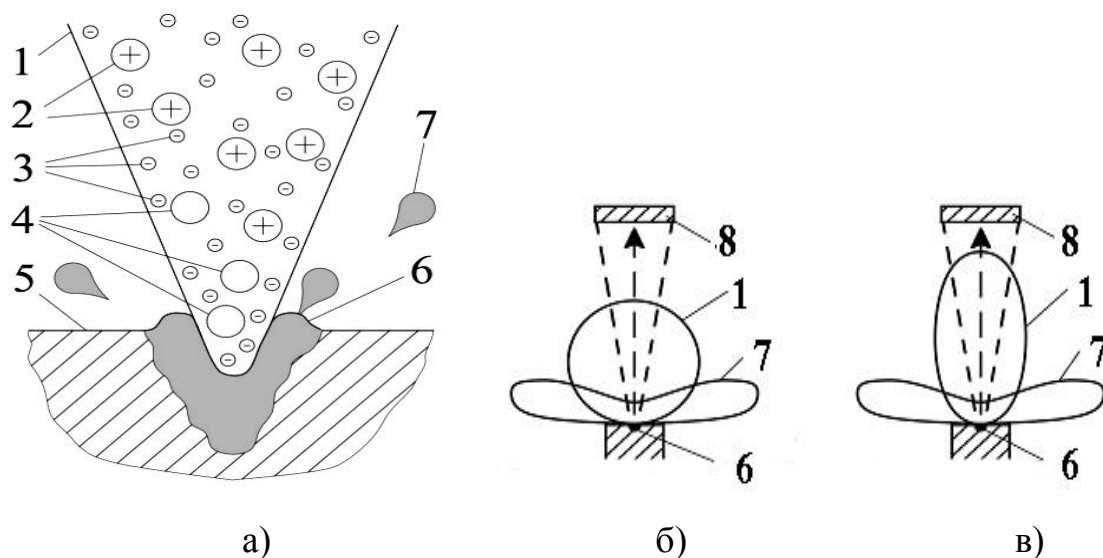


Рис. 1.2 Схема катодної вакуумної дуги (а). Діаграми кутового розподілу спрямованості розльоту струменя плазми та мікрокрапель при відсутності магнітного поля (б) та при наявності магнітного поля (в). 1 - плазмовий струмінь, 2 - іони, 3 - електрони, 4 - нейтральні атоми металу, 5 – мішень, 6 – катодна пляма, 7 – мікрокраплі металу, 8 – підкладка [22].

Однак як оцінки, так і більш глибокий теоретичний розгляд взаємодії краплі з навколишньою катодною плазмою, показали, що ймовірність випаровування

краплі в плазмі вакуумної дуги мала у зв'язку з тим, що концентрація плазми швидко зменшується з відстанню від катода [22]. Тому на практиці більшість конкретних способів зниження потоку крапель на вироби засновані на поділі траєкторій іонного і краплинного потоків [42-64]. Перш за все, використовується той факт, що (в силу різної природи формування іонного і краплинного потоків) основна маса крапель рухається під малим кутом до поверхні катода, тоді як основний іонний потік рухається нормально до цієї поверхні [42-52]. Більш ефективними є різні фільтри і сепаратори, в яких іонний потік відхиляється від крапельного потоку за допомогою магнітних полів [53-64]. Однак, чим вище потрібний ступінь очищення іонного потоку від крапель, тим більш складною і дорогою виявляється конструкція фільтра (сепаратора), і тим значнішими стають втрати іонної складової потоку.

На рис. 1.3 представлена схема катодного дугового джерела плазми з магнітною системою фокусування і стабілізацією катодних плям на мішені [52]. Циліндрична мішень - катод (5), підключена до негативного полюсу потужного струмового джерела живлення дуги (на рис. 1.3 не показано). При цьому робоча вакуумна камера (корпус) (2) підключена до позитивного полюса джерела живлення дуги. Дуга запалюється при контакті допоміжного рухомого електрода (8) з поверхнею мішені і наступному розмиканні. Щоб температура мішені надмірно не підвищувалася, застосовується пряме водяне охолодження (7). Магнітна система складається з двох котушок, які включені назустріч: (3) – для фокусування та (6) – для стабілізації катодних плям. Ці котушки, з одного боку, підвищують швидкість сканування катодних плям по поверхні мішені, а з іншого – фокусують потік плазми по діаметру (4) і випускають його через отвір у вихідній діафрагмі (1). Використання даної конструкції дозволило знизити вміст крапельної фази у покриттях і підвищити ефективність транспортування іонізованого матеріалу мішені до поверхні підкладки, а також знизити його втрати на стінках робочої камери.

Якщо наявність мікрокрапель в покритті неприпустима, потік плазми металу, який залишає поверхню мішені, пропускають через різні фільтри. На рис. 1.4 зображена конструктивна схема магнітного фільтра [64], що складається з вигнутого (у вигляді чверті тора) плазмоведа (1) і котушок (2) магнітного поля, яке утримує плазму (4), що емітується з поверхні мішені (3) на осі плазмоведа (1). Потік плазми під дією магнітного поля відхиляється на 90 градусів, при цьому мікрокраплі (5), що мають велику масу і слабкий заряд, на поле практично не реагують і продовжують рухатися по прямолінійних траєкторіях, осідаючи на внутрішній поверхні плазмоведа.

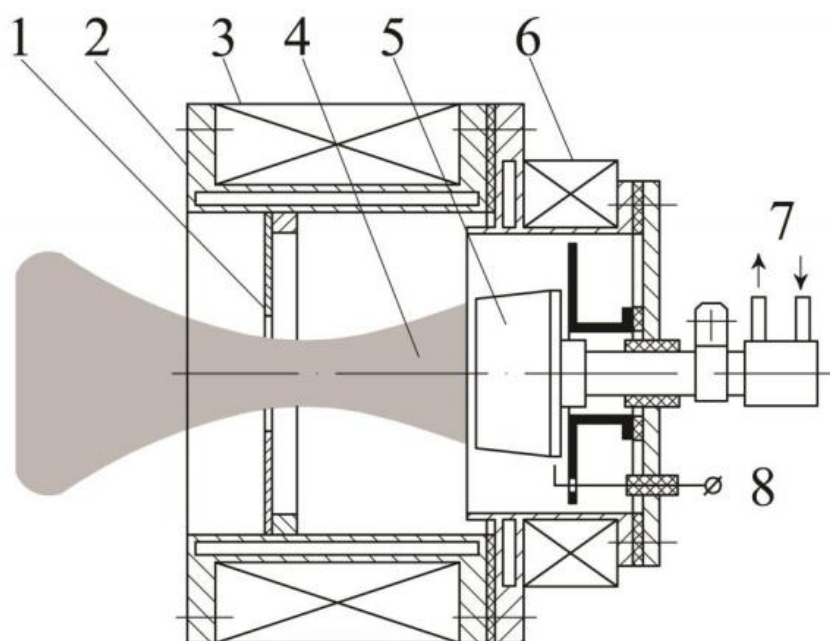


Рис. 1.3 Схема катодного дугового джерела плазми з магнітною системою фокусування і стабілізацією катодних плям на мішені: 1 - діафрагма, 2 - корпус, 3 – котушка для фокусування, 4 - потік плазми, 5 - мішень, 6 - стабілізуюча котушка, 7 - водяне охолодження мішені, 8 - високовольтний ввід для підпалу дуги [52].

Системи катодних вакуумних дугових джерел плазми з фільтрацією у магнітному полі (КВДДПМФ) здатні формувати покриття з малим вмістом мікрокрапель або взагалі без них. За рахунок високих енергій часток у потоці

плазми металів можна пригнітити стовпчасті нарости плівки, що дозволяє формувати плівки, які мають малу шорсткість поверхні.

Для методів КВДДПМФ також відпадає необхідність нагріву підкладки для формування щільної плівки. Кінетичну енергію падаючих іонів на підкладці можна варіювати за рахунок додаткової напруги на підкладці. Властивості тонких плівок, нанесених за допомогою звичайних методів фізичного осадження парів, часто гірше, ніж у об'ємного матеріалу. Плівки можуть мати низьку щільність упаковки, малу мікротвердість і в багатьох випадках погане зчеплення з основою. Багато з цих недоліків є прямим наслідком недостатньої енергії атомів, що осаджуються на підкладку в процесі росту плівки.

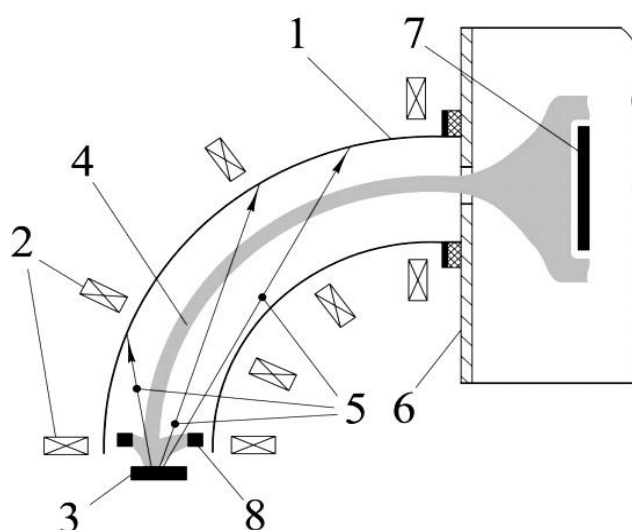


Рис. 1.4 Схема фільтрування металевої плазми вакуумної дуги від крапельної фази в магнітному полі [64]. 1 - вигнутий плазмодод 2 - електромагнітні котушки, 3 - мішень, 4 - потік металевої плазми, 5 - мікрокраплі металу, 6 - вакуумна камера, 7 - підкладка, 8 - допоміжний анод.

Для систем КВДДПМФ за рахунок великої кінетичної енергії частинок у потоці плазми при формуванні плівок більшість проблем, що були обговорені вище, усуваються. Тому системи КВДДПМФ дозволяють формувати покриття з чудовими характеристиками, включаючи відмінну адгезію і високу щільності

отриманих плівок. Ця методика в даний час добре відома як потужний метод для нанесення широкого спектру металів, сплавів.

Процес КВДДПМФ дозволяє формувати як покриття, які мають хімічний склад ідентичний складу мішені, так і, за рахунок присутності реакційного робочого газу (азоту, кисню, вуглецю) в процесі конденсації, синтезувати покриття на основі сполук металу мішені з робочим газом (нітридів, оксидів або карбідів). Оскільки в якості катодного матеріалу можуть слугувати практично будь-які метали або сплави, то вакуумно-дуговим методом можуть бути синтезовані покриття найрізноманітнішого складу. З іншого боку, високий ступінь іонізації вакуумно-дугової плазми, що для деяких матеріалів досягає майже 100%, дозволяє за допомогою магнітних і електричних полів управляти потоком плазми, регулювати в широких межах його енергію, форму і напрям руху. Це, в свою чергу, дозволяє активно впливати на структурні характеристики одержуваних конденсатів, забезпечує можливість синтезувати покриття із заданими фізико-механічними характеристиками, регульованими в широких межах.

Широкі технологічні можливості вакуумно-дугових методів зумовили підвищений інтерес до розряду цього типу, котрий відзначається в останні роки у зв'язку з успіхами в області наноструктурованих матеріалів і наноплівкових технологій [22, 65]. Саме можливість отримувати за допомогою метода КВДДПМФ найрізноманітнішого складу покриття, в тому числі і діелектричні плівки, які мають щільну структуру, шорсткість поверхні на рівні 1-5 нм, однорідність хімічного складу на великих площах підкладки, в останній час ініціювала низку робіт по дослідженню характеристик покриттів, отриманих цим методом [65-71].

1.3 Метод хімічного осадження з газової фази

Метод хімічного осадження з газової фази (CVD) використовувався для одержання покриттів із тугоплавких металів шляхом розкладання йодидів,

гідридів, силанів, карбонілів. Це і визначило “класичну” схему методу CVD, що у різноманітних варіантах його реалізації, розроблених пізніше, принципово включає такі компоненти і процеси (рис. 1.5):

1. У якості реагентів (прекурсорів) використовуються координаційні сполуки металів;
2. Реакційне середовище – простір у який здійснюється транспорт (перенос) парів реагенту;
3. Речовина-носіє – інертна до речовини прекурсора і продуктів розкладання, забезпечує транспорт речовини прекурсора в реакційне середовище;
4. Підкладка (субстрат) – речовина, на якій відбувається вихідна нуклеація і ріст продуктів розкладання з формуванням функціонального матеріалу [72].

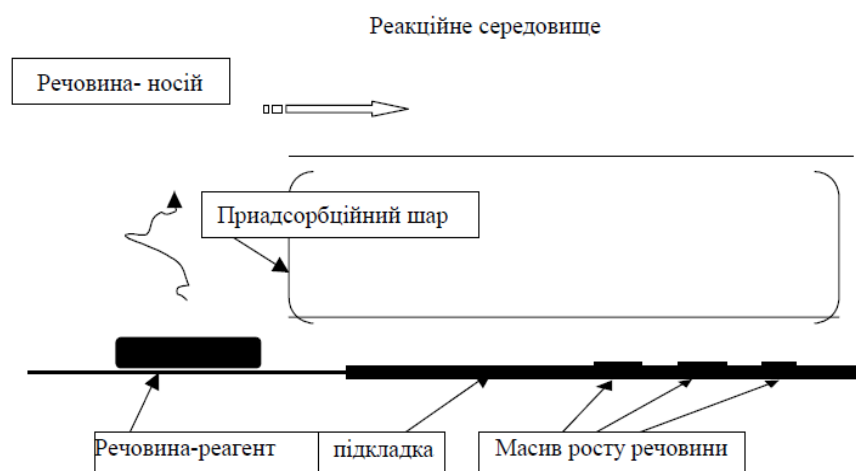


Рис. 1.5 Класична схема процесів CVD

В останні роки були розроблені численні модифікації методу CVD. Процеси CVD, як правило, відрізняються способом, за допомогою якого ініціюють хімічні реакції, та класифікуються за робочим тиском. Найбільш відомі варіації CVD процесів перераховані нижче [73].

1. APCVD (Atmospheric pressure CVD) - процес, що проходить при атмосферному тиску;
2. LPCVD (Low-pressure CVD) – процес, що проходить при тиску $\sim 10^{-3}$ Торр;

3. UHVCVD (Ultrahigh vacuum CVD) – для цього процесу характерні показники тиску нижче 10^{-6} Па ($\sim 10^{-8}$ Торр);

В свою чергу сучасні LPCVD та UHVCVD процеси поділяються за своїми фізичними характеристиками наступним чином:

AACVD (Aerosol-assisted CVD) - прекурсори транспортуються до субстрату за допомогою аерозолу в газоподібному стані;

DLICVD (Direct liquid injection CVD) - прекурсори знаходяться в рідкій формі. Рідкі розчини вводять у камеру шляхом випаровування у напрямку до інжекторів;

MPCVD (Microwave plasma-assisted CVD) - CVD процес, що проходить при асистуванні плазми випромінюванням мікрохвильового діапазону;

PECVD (Plasma-enhanced CVD) - PECVD технологія дозволяє осаджувати плівки при більш низьких значеннях температури завдяки асистуванню ВЧ-плазмою;

RPECVD (Remote PECVD) - подібний до PECVD процес, за винятком того, що субстрат знаходиться безпосередньо за межами області плазмового розряду. Видалення підкладки з області розповсюдження плазми дозволяє знизити значення температури до кімнатної;

ALCVD (Atomic-layer CVD) – використання цього процесу дає змогу послідовно осаджувати шари різних речовин для отримання шаруватих кристалічних плівок;

HFCVD (Hot filament CVD) – для цього процесу використовується гаряча нитка для хімічного розкладання вихідних газів;

HPCVD (Hybrid physical–chemical vapor deposition – процес, що включає в себе як хімічне розкладання газу - прекурсора, так і випаровування твердого джерела іонів;

MOCVD (Metal organic CVD) - цей процес CVD заснований на використанні органічних металевих прекурсорів;

RTCVD (Rapid thermal CVD) - процес CVD, що використовує нагрівальні лампи або інші методи для швидкого нагрівання підкладки;

PICVD (Photo-initiated CVD) – процес, при якому для стимулювання хімічних реакцій використовують УФ-світло.

Широке застосування останнім часом для отримання нових функціональних матеріалів і покриттів набуває процес PE CVD - активоване високочастотною плазмою хімічне осадження з газової фази. В ньому високочастотний плазмовий розряд у парах прекурсорів дозволяє мінімізувати витрату або практично відмовитися від газу-носія (рис. 1.6). У зоні розряду, у безпосередній близькості від підкладки, молекули речовини реагенту знаходяться або в збудженому, або в іонізованому стані. Це докорінно змінює картину осадження, не змінюючи її сутності. Вся зона розряду і є преадсорбційною зоною, відповідно до нашого визначення. Високочастотне електромагнітне поле дозволяє цілком зберегти всі переваги класичного методу CVD, додаючи при цьому нові можливості. Наприклад, значно знижуються температурні пороги осадження, поліпшуються параметри епітаксії. Це дозволяє досягти добрих результатів.

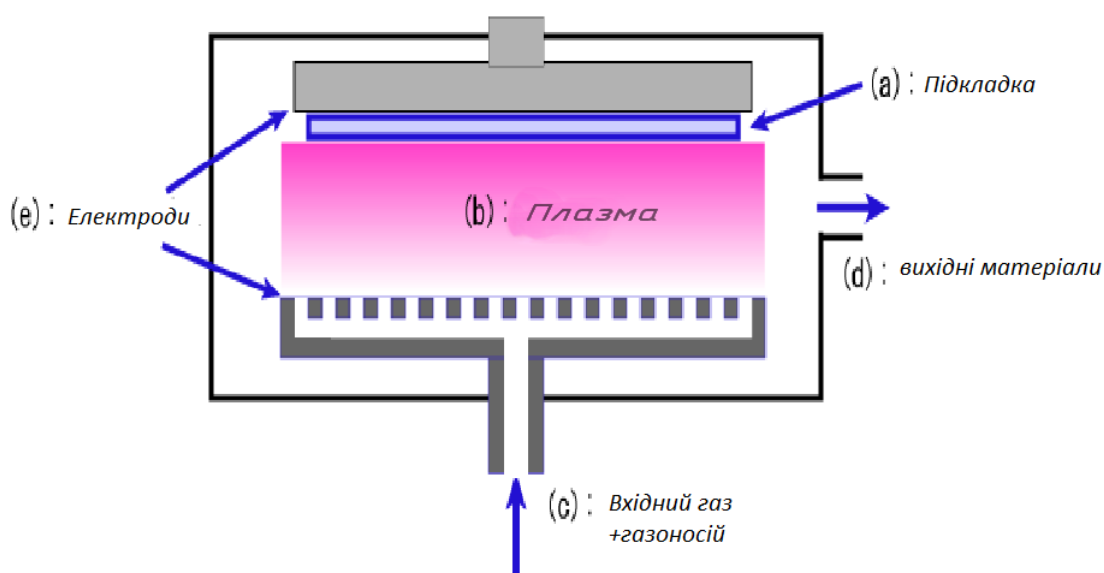


Рис. 1.6 Схема методу PECVD

Іншим варіантом методу із зовнішньою активацією є хімічне осадження з газової фази активоване лазерним випромінюванням (laser-induced chemical vapor deposition - LCVD). Воно може, у залежності від типу використовуваного лазерного джерела, розділятися на теплове (pyrolytic LCVD), фотолітичне (photolytic LCVD) або комбіноване (photophysical LCVD). У фотолітичному LCVD енергія сфокусованого лазерного променя поглинається реагентними газами. Це змушує молекули газу розкладатися і створювати тверді атоми / молекули, що осаджуються на підкладці. Оскільки у фотолітичному LCVD енергія поглинається молекулами газу, то довжини хвиль лазера залежать від матеріалу. Типовими лазерами, які використовуються для фотолітичного LCVD, є УФ-лазери, такі як Ar^+ , ArF та KrF . При тепловому осадженні для переходу в газову фазу і термічного розкладання прекурсорів використовується теплова енергія лазерного випромінювання, поглинута об'ємом газової фази або матеріалом мішені. Типовими лазерами, які використовуються для цього процесу, є інфрачервоні лазери безперервної хвилі, такі як CO_2 та Nd: YAG [74].

LCVD реалізовані у лабораторних умовах і їх потенціал широкого промислового застосування ще недостатньо розкритий. Альтернативним є варіант LCVD в об'ємі - LVCVD (Laser volume CVD). Лазерний промінь спрямований на підкладку, поміщену в газове середовище комплексу. Авторами роботи [75] отриманий осад Al_2O_3 на стінках кварцової кювети, у якій була напущена пара ацетилацетонату алюмінію. Лазерне випромінювання відкриває широкі можливості для активації процесу осадження. Таким, зокрема, є варіант LCVD на мішені LTCVD (Laser Target CVD) [76]. Лазерний промінь спрямований на мішень, на якій нанесений прошарок прекурсору. Авторами отриманий відбиток лазерного променя на мішені - підкладці, на яку попередньо був нанесений прошарок бета-дикетонату міді. Дослідження в області LCVD дозволять поліпшити, а в деяких випадках і наповнити новим змістом, широко використовувані в промисловості методи лазерної обробки і загартування матеріалів. Потенціал можливостей методів хімічного осадження з газової фази

ще далеко не вичерпаний. Цілком не досліджуваними залишаються методи електронно- і іонно-променевої активації в методах CVD. Не вичерпані також потенційні можливості керованості процесами осадження в широко використовуваних варіантах методу, особливо PECVD [77].

1.4 Геліконний розряд

Геліконні джерела плазми належать до безелектродних високочастотних (ВЧ) індукційних джерел з магнітним полем, які здатні генерувати низькотемпературну ($T_e = 2\text{--}10\text{ eV}$) густу ($n = 10^{11}\text{--}10^{13}\text{ cm}^{-3}$) плазму в широкому діапазоні тисків робочого газу ($p = 0,5\text{--}100\text{ мТорр}$) та діапазоні магнітних полів ($B = 10\text{--}2000\text{ Гс}$). Ці джерела можуть мати розміри від декількох сантиметрів до декількох метрів, збуджуватись достатньо простими антенами в широкому діапазоні частот ($f = 7\text{--}100\text{ МГц}$) і ефективно генерувати плазму при введенні відносно низької питомої ВЧ потужності ($P_{\text{rf}} \geq 50\text{--}100\text{ мВт/см}^{-3}$).

Геліконні джерела плазми подібні за конструкцією до джерел плазми, що широко застосовуються в сучасних плазмохімічних технологіях (так звані ICP (Inductively Coupled Plasma) або TCP (Transformer Coupled Plasma) [78]), але, на відміну від них, працюють у присутності магнітного поля. Огляд фізичних властивостей геліконних джерел плазми зазначених двох типів та порівняння їх характеристик і конструкцій наведено в роботі [79].

На відміну від звичайних джерел плазми типу ICP без магнітного поля, де поглинання ВЧ потужності відбувається у тонкому поверхневому шарі плазми (скін-шарі) безпосередньо під антеною, в геліконних джерелах ВЧ потужність переноситься та поглинається в об'ємі плазми власними резонансними електромагнітними хвилями, які збуджуються антеною в плазмі [80]. Це є визначальним фактором для генерації плазми більш високої густини, ніж у ICP. Істотну роль в організації геліконного розряду відіграють конструкція і просторове положення антени, від яких залежить ефективність збудження

електромагнітних хвиль. Зазвичай, використовуються геліконні джерела із зовнішніми антенами, розташованими за межами розрядної камери [81, 82]. Відомі й геліконні джерела з внутрішніми антенами, розташованими всередині розрядної камери, але вони зустрічаються значно рідше. У стандартних геліконних джерелах із зовнішньою антеною застосовують як азимутально симетричні (кільцеві) антени, так і азимутально несиметричні антени різної конструкції, в тому числі й фазовані антени [83]. У джерелах з плоскою антеною остання може бути одновитковою (кільцевою) чи багатовитковою (наприклад, спіральною) або більш складної конструкції. У геліконних джерелах обох типів за допомогою антени можна керувати просторовим розподілом введення ВЧ потужності та, відповідно, величиною та просторовим розподілом густини плазми.

Принциповим для геліконних джерел є присутність в розрядному об'ємі зовнішнього магнітного поля. В цьому випадку існує можливість збуджування в плазмі об'ємних хвиль – геліконних хвиль. Ці хвилі належать до класу *свистів* (*whistler waves*) – правоциркулярно поляризованих електромагнітних хвиль у вільному просторі, але мають дві відмінності: (а) розповсюджуються в обмеженому просторі, (б) характеризуються відносно низькою частотою. Геліконна хвиля – це суперпозиція низькочастотних свистів, які поширюються під певним кутом до напрямку магнітного поля. Як з'ясувалося останнім часом, основна дисипація енергії ВЧ поля в геліконному джерелі відбувається за рахунок зв'язку геліконних хвиль з потенціальними хвилями Трайвелпіса - Гоулда.

Застосування магнітного поля дає декілька переваг для практичних цілей. По-перше, можна значно збільшити, при тій самій внесеній ВЧ потужності, густину плазми та керувати її просторовим розподілом. По-друге, магнітне поле дозволяє ефективно керувати інтенсивністю та енергією потоку іонів, які поступають на поверхню, що обробляється. Нарешті, підвищується стійкість розряду за рахунок зростання опору плазмового навантаження.

Режими роботи джерела та параметри вихідного потоку плазми істотно залежать не тільки від величини, але й від конфігурації магнітного поля, оптимізація яких дозволяє в декілька разів збільшити густину плазми в геліконних джерелах обох типів [84-86]. Для створення магнітного поля можна використовувати як електромагніти, так і постійні магніти (феромагніти), що доцільно для низки застосувань [87]. Поглинання ВЧ енергії в геліконній плазмі забезпечується взаємодією між електромагнітними хвилями, які збуджуються безпосередньо антеною (геліконні хвилі), і квазіелектростатичними хвилями, які виникають завдяки внутрішнім колективним процесам, що відбуваються у плазмі [88].

Поріг за магнітним полем для збудження хвиль досить низький, $\omega_{ce} > 2\omega$, де $\omega_{ce} = eB/m_e c$ – циклотронна частота електронів (e та m_e – заряд та маса електрона, c – швидкість світла, B – напруженість магнітного поля), $\omega = 2\pi f$ – частота хвиль (f – частота генератора). Так, при частоті збудження $f = 13,56$ МГц цей поріг досягається вже при $B > 10$ Гс.

Типовий сценарій виникнення і існування геліконного розряду має декілька фаз, що прослідковуються при збільшенні вкладеної в плазму ВЧ потужності. При низьких рівнях потужності реалізується так званий ємнісний режим (Е-мода), у якому густина плазми відносно мала (звичайно $< 5 \times 10^{10}$ см⁻³) і досить слабо, приблизно як корінь квадратний, зростає зі зростанням ВЧ потужності. При досягненні певної критичної ВЧ потужності густина плазми стрибком зростає у декілька разів, що є результатом переходу розряду в режим індуктивного зв'язку антени з плазмою (Н-мода), після чого густина плазми зростає зі зростанням ВЧ потужності значно швидше, приблизно за лінійним законом. При подальшому збільшенні ВЧ потужності відбувається стрибкоподібний перехід розряду в хвильовий режим (W-мода), який супроводжується виникненням у плазмі розвиненої геліконної хвильової структури. Стрибки густини плазми виникають завдяки специфічній, немонотонній залежності опору навантаження плазми від її

густини і можуть бути послаблені, чи взагалі виключені, при відповідних умовах узгодження розряду з ВЧ генератором.

Важливими технологічними перевагами геліконного розряду у порівнянні, наприклад, з ємнісним розрядом є можливість незалежного контролю густини плазми, яка визначає швидкість процесу обробки, та можливість подачі напруги зміщення на пластину, що обробляється, яка визначає енергію іонів, що падають на пластину.

Перспективною на сьогодні є розробка технології отримання плівкових сполук для пристроїв мікро- та наноелектроніки на гнучких полімерних матеріалах. Є багато підстав вважати, що досягнення успіхів в цьому напрямку можливо з використанням в технології плівкових покриттів можливостей геліконного розряду як для прецизійної очистки підкладки, так і для забезпечення активації поверхні полімерних матеріалів.

Висновки до розділу 1

1. Системи катодних вакуумних дугових джерел плазми з фільтрацією у магнітному полі (КВДДПМФ) дозволяють формувати як покриття, які мають хімічний склад ідентичний складу мішені, так і в атмосфері реакційного робочого газу (азоту, кисню, вуглецю) в процесі конденсації синтезувати покриття на основі сполук металу мішені з робочим газом (нітридів, оксидів або карбідів). В порівнянні з іншими реактивними методами створення сполук металів процес КВДДПМФ має ряд характерних властивостей, таких як високий рівень іонізації і внутрішня висока енергія іонів осадження матеріалів.

2. Застосування геліконного джерела плазми дозволяє отримати густу ($n = 10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-3}$) низькотемпературну ($T_e = 2 - 10 \text{ eV}$) плазму в широкому діапазоні тисків робочого газу ($p = 0,5 - 100 \text{ мТорр}$) при введенні відносно низької питомої ВЧ потужності ($P_{\text{rf}} \geq 50 - 100 \text{ мВт/см}^{-3}$).

Є всі підстави вважати, що поєднання системи катодних вакуумних дугових джерел плазми з фільтрацією у магнітному полі з можливостями геліконного джерела плазми надасть можливість отримувати високоякісні плівкові покриття різної складності, як на підкладках, що стандартно використовуються для потреб мікро– та нанoeлектроніки, так і на матеріалах з низьким рівнем зчеплення з плівкою, що осаджується, завдяки активації поверхні геліконним джерелом, яке також може бути використане для підтримання поверхні плівки в атомарно чистому стані.

2 ТЕХНОЛОГІЧНА УСТАНОВКА, ВИМІРЮВАЛЬНА АПАРАТУРА ТА МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Іонно-плазмове формування всіх наноструктурованих плівкових покриттів, використаних для досліджень, було здійснено на вакуумно-технологічній гібридній геліконно-дуговій іонно-плазмовій установці, створеній в Інституті металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України в рамках інноваційного проєкту, щодо створення технологічної бази для потреб нанoeлектроніки. Установа включає в себе геліконне джерело плазми, в якому геліконний розряд збуджується ВЧ генератором із робочою частотою 13,56 МГц, та плазмово-дугові прискорювачі, об'єднані в одній технологічній камері [89-99]. Для використання іонно-плазмових джерел (геліконного джерела і плазмово-дугового прискорювача), як ефективних інструментів для структурування поверхонь матеріалів на нанорівні, на першому етапі роботи потрібно було дослідити власні властивості і можливості цих джерел, приділити увагу вивченню природи плазмових явищ. Розглянемо гібридний геліконно-дуговий іонно-плазмовий реактор більш детально.

2.1 Гібридний геліконно-дуговий іонно-плазмовий реактор

Загальний вигляд установки представлений на рис. 2.1. Контроль іонно-плазмових технологічних процесів в установці здійснюється за допомогою малогабаритного оптичного спектрометра та електричного зонда з виводом інформації на монітор комп'ютера.

Технічні характеристики установки:

Діаметр підкладок:	100 мм
Частота збудження геліконного розряду:	13,56 МГц;
Робочий тиск:	1 – 100 мТорр;
Максимальна температура підкладки:	600 °С.



Рис. 2.1 Установка іонно-плазмового формування плівкових покриттів.

Розрядна плазмова камера установки прецизійного формування плівкових покриттів, схема якої наведена на рис. 2.2, складається з п'яти технологічних відсіків, а саме:

- розрядної камери геліконного джерела;
- двох вакуумно-дугових прискорювачів;
- дрейфової камери;
- камери обробки.

Всі п'ять технологічних відсіків гібридної розрядної плазмової камери установки з'єднані між собою фланцями через вакуумні ущільнення. Камера обробки, в якій розташований столик з підкладкою, приєднується безпосередньо до фланця вакуумної системи. Над камерою обробки розташована дрейфова камера, до якої пристиковані вакуумно-дугові прискорювачі. Дрейфова камера з'єднана з розрядною камерою геліконного джерела. Зверху ця камера закрита кварцовим склом, через яке в розряд вводиться ВЧ енергія за допомогою антени, приєднаної через узгоджувальний пристрій до ВЧ генератора.

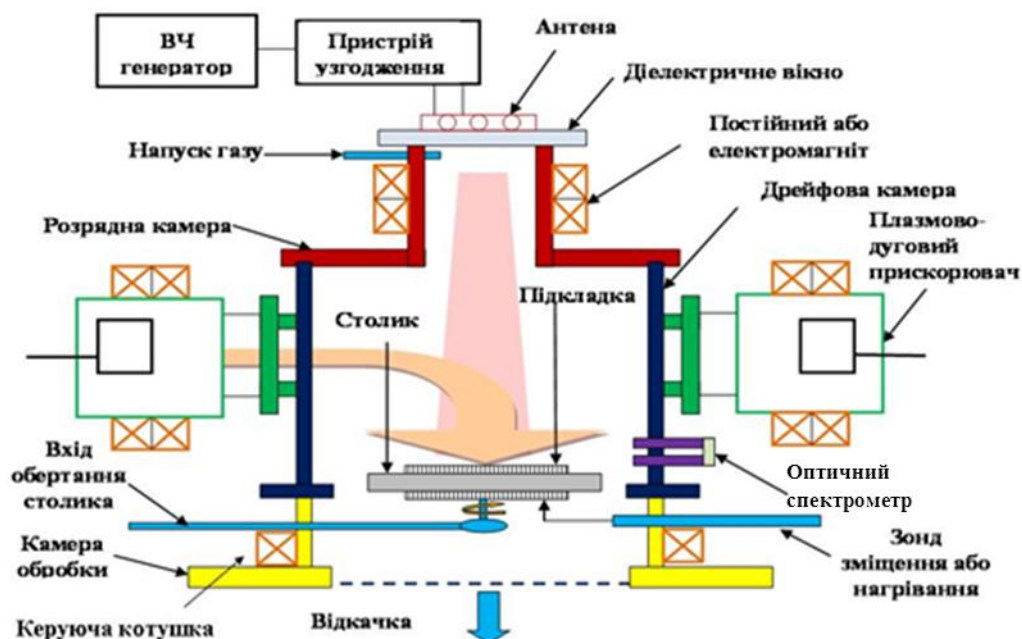


Рис. 2.2 Схема гібридного геліконно-дугового іонно-плазмового реактора.

2.1.1 Геліконний розряд в технологічних процесах синтезу плівкових покриттів

2.1.1.1 Магнітне поле та вимоги до нього при роботі з геліконним розрядом

Режими роботи джерела та параметри вихідного потоку плазми істотно залежать не тільки від величини, але й від конфігурації магнітного поля, оптимізація яких дозволяє в декілька разів збільшити густину плазми в геліконних джерелах.

Виходячи з основних фізичних принципів роботи геліконних джерел (див., [100-111]), можна оцінити діапазон параметрів, у якому функціонування геліконного джерела буде ефективним в області підвищених тисків робочих газів, які, зазвичай, використовуються для технологій виробництва наноструктур. Основна перевага геліконного розряду у порівнянні, зокрема, зі звичайним індукційним (ICP) розрядом, полягає у застосуванні магнітного поля, яке має

задовольняти певним вимогам для реалізації високої густини плазми та керованості просторовою структурою розряду.

Перша вимога до зовнішнього магнітного поля полягає в тому, щоб був забезпечений режим замагніченості електронів, тобто частота парних зіткнень електронів, ν_e , повинна бути меншою за електронну циклотронну частоту, ω_{ce} , ($\nu_e < \omega_{ce}$). В області тисків газів, що цікавлять нас, $p > 10$ мТорр, ступінь іонізації газу звичайно досить низька, так що переважають зіткнення електронів з нейтральними частинками (атомами та молекулами). Частоту цих зіткнень можна апроксимувати у вигляді $\nu_e = 10^6 \alpha p T_e$ (p – тиск газу в мТорр, T_{ev} – температура електронів у еВ, α – чисельний множник, що залежить від типу газу; зокрема, для аргону $\alpha = 1,4$). Тоді умову замагніченості електронів, $\nu_e < \omega_{ce}$, можна записати у вигляді нерівності, що визначає верхню межу допустимих тисків робочого газу

$$p [\text{мТорр}] < \frac{17,6}{\alpha} \frac{B[\text{Гс}]}{T_{ev}[\text{еВ}]} \quad (2.1)$$

Наприклад, при $B = 100$ Гс і типовому значенні температури $T_{ev} = 4$ еВ ця умова для аргонної плазми набуває вигляду $p < 300$ мТорр.

Замагніченість електронів важлива з двох причин. По-перше, при цьому забезпечується переважний рух плазми вздовж магнітного поля (до виходу з джерела), тобто зменшуються втрати плазми на бокових стінках. Дійсно, довжина вільного пробігу електрона $l_e = V_{Te} / \nu_e$, (де $V_{Te} = \sqrt{T_e / m_e}$ – теплова швидкість електронів) у діапазоні тисків, що розглядаються ($p > 10$ мТорр), не перевищує 1 см, так що рух електронів відбувається у дифузійному режимі. Оскільки коефіцієнти дифузії вздовж і поперек магнітного поля рівні, відповідно, $D_{\parallel} = \nu_e l_e^2 = V_{Te}^2 / \nu_e$ та $D_{\perp} = \nu_e \rho_e^2 = \nu_e V_{Te}^2 / \omega_{ce}^2$, то в умовах замагніченості $D_{\parallel} / D_{\perp} = \omega_{ce}^2 / \nu_e^2 > 1$, - тобто переважає дифузія вздовж магнітного поля. По-

друге, у присутності магнітного поля введення ВЧ потужності відбувається не у приповерхневий шар плазми (скін-шар) електричним полем, як у ICP, а електромагнітними хвилями, які можуть розповсюджуватись глибоко в плазму та забезпечувати об'ємне поглинання ВЧ потужності і які, таким чином, забезпечують підвищену іонізацію робочого газу.

Таким чином, друга вимога до зовнішнього магнітного поля полягає в тому, щоб забезпечувався геліконний режим розряду, у якому збуджувані антеною електромагнітні хвилі проникають в плазму значно глибше, ніж у ICP режимі, де немає прикладеного магнітного поля. Можливість здійснення такого ефективного режиму залежить від частоти парних зіткнень електронів і конфігурації магнітного поля. Режим із сильними зіткненнями виникає, якщо частота електронних зіткнень $\nu_e > \omega$, або

$$p [\text{мТорр}] > \frac{6,3}{\alpha} \frac{f [\text{МГц}]}{T_{ev} [\text{eV}]} \quad (2.2)$$

Такий режим при частоті збудження $f = 13,56$ МГц і значенні температури електронів $T_{ev} = 4$ еВ виконується для аргонної плазми при тиску газу $p > 16$ мТорр, тобто, практично в усій області тисків, що цікаві для нас. При цьому глибина проникнення електромагнітних полів у ICP плазму (у відсутності зовнішнього магнітного поля) визначається скін-довжиною щодо зіткнень.

$\delta_0 = (c / \omega_{pe}) (2\nu_e / \omega)^{1/2}$, де $\omega_{pe} = (4\pi e^2 n / m_e)^{1/2}$ – плазмова частота електронів, а n – концентрація плазми, або

$$\delta_0 [\text{см}] = 6 \times 10^5 \left(\frac{\alpha p [\text{мТорр}]}{f [\text{МГц}] n [\text{см}^{-3}]} \right)^{1/2} \quad (2.3)$$

Звідси для аргонної плазми з концентрацією $n = 10^{11} \text{ см}^{-3}$ при частоті збудження $f = 13,56$ МГц одержуємо залежність глибини проникнення електромагнітного поля від тиску:

$$\delta_0[\text{см}] = 0,6 \sqrt{p[\text{мТорр}]} \quad . \quad (2.4)$$

Проникнення електромагнітних полів у геліконну плазму значно покращується при використанні неоднорідного магнітного поля [104]. Якщо конфігурація магнітного поля така, що кут нахилу силових ліній до поверхні діелектричної розрядної камери, ψ , перевищує критичне значення $\sin \psi > \omega / \omega_{ce}$, то введення ВЧ потужності в плазму здійснюється не квазіелектростатичними хвилями, а слабозгасаючими геліконними хвилями. Геліконні хвилі проникають від антени в плазму на глибину $\tilde{\delta}_B \approx (c / \omega_{pe})(\omega_{ce} / \nu_e) \sin \psi$, яка більша за глибину δ_0 для ІСР розряду, якщо виконані умови:

$$p [\text{мТорр}] < \frac{10}{\alpha} \frac{(f[\text{МГц}] B^2[\text{Гс}] \sin^2 \psi)^{1/3}}{T_{eV}[\text{еВ}]} \quad (2.5)$$

При $f = 13,56$ МГц, $B = 100$ Гс та $T_{eV} = 4$ еВ для аргонної плазми з (2.5) отримуємо:

$$p [\text{мТорр}] < 90 (\sin \psi)^{2/3}, \quad (2.6)$$

що при куті нахилу силових ліній $\psi = 30^\circ$ дає $p < 60$ мТорр.

Проаналізуємо для геліконних джерел плазми з плоскою антеною ефект від використання магнітного поля та вимоги до нього. Як і раніше, замагніченість електронів забезпечується при виконанні умови (2.1), а режим сильних зіткнень для електронів – при виконанні умови (2.2). Але, на відміну від стандартного джерела, конструкція джерела з плоскою антеною така, що кут нахилу силових ліній магнітного поля завжди досить великий. Тому у цьому джерелі ВЧ потужність вводиться в плазму практично завжди вздовж магнітного поля за допомогою збудження геліконних хвиль. Для оцінки глибини проникнення електромагнітних полів цих хвиль скористаємося формулою (2.6), де покладемо $\sin \psi = 1$. В результаті отримуємо:

$$p < 90 \text{ мТорр}. \quad (2.7)$$

Таким чином, практично до самих високих значень тисків робочого газу, при яких забезпечується замагніченість електронів, глибина проникнення ВЧ полів у плазму від геліконного джерела з плоскою антеною суттєво перевищує глибину проникнення для ICP джерела без магнітного поля.

2.1.1.2 Опір навантаження плазми геліконного розряду

Важливою характеристикою геліконного розряду є опір навантаження плазми, R_p , який визначає повну ВЧ потужність, P_{rf} , що поглинається у плазмовому стовпі, згідно до закону Ома:

$$P_{\text{rf}} = (1/2) R_p I_A^2, \quad (2.8)$$

де I_A – амплітуда ВЧ струму в антені. Опір плазми було розраховано із застосуванням теоретичної моделі та комп'ютерного коду, розроблених в роботі [103], для параметрів однокамерного джерела і умов розряду в аргоні. Залежність опору від густини плазми наведено на рис. 2.3 для випадку підвищеного тиску аргону 50 мТорр і трьох значень величини магнітного поля.

Як видно з рис. 2.3, при відсутності магнітного поля із зростанням густини плазми опір зростає, досягає максимуму, а потім повільно спадає. При магнітному полі 50 Гс опір демонструє якісно таку саму поведінку, але зростає з густиною дещо повільніше і досягає більшого значення. При великому полі 200 Гс опір демонструє немонотонну поведінку з виразними, досить високими, максимумами. В останньому випадку геліконні хвилі, за рахунок яких відбувається введення ВЧ енергії в плазму, згасають досить слабо, а максимумами опору виникають завдяки резонансам поглинання на різних поздовжніх модах геліконних хвиль [105]. Оскільки стійкість розряду зростає із зростанням опору плазми, то вона має бути вищою при більших магнітних полях, що підтверджується в експерименті.

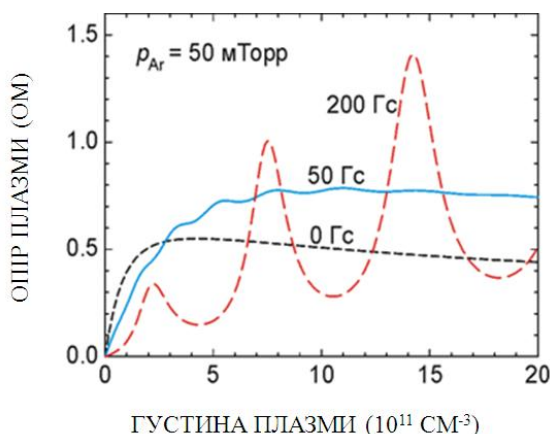


Рис. 2.3 Опір навантаження плазми як функція її густини при тиску аргону 50 мТорр і різних магнітних полях.

Залежність опору від густини плазми при фіксованій величині індукції магнітного поля 100 Гс і трьох значеннях тиску аргону показано на рис. 2.4.

При відносно низькому тиску 10 мТорр на залежності присутні досить різкі максимуми, пов'язані з резонансами поглинання на різних поздовжніх модах геліконних хвиль. При тиску 50 мТорр величини цих максимумів значно менші внаслідок великого згасання геліконних хвиль. Нарешті, при високому тиску 100 мТорр залежність опору стає практично монотонною, максимуми поглинання відсутні, але загальний рівень опору - біля 1 Ом, такий самий, як і у випадку 50 мТорр.

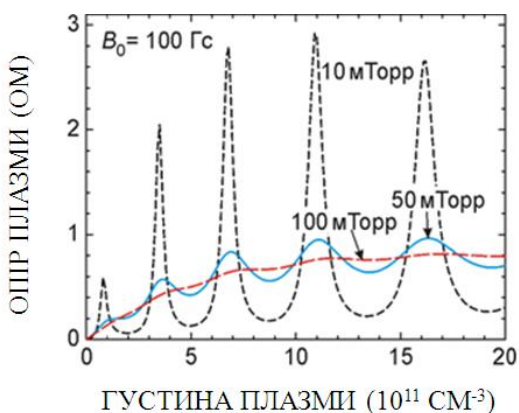


Рис. 2.4 Опір навантаження плазми як функція її густини при магнітному полі 100 Гс і різних тисках аргону.

2.1.1.3 Просторові розподіли поглинання ВЧ потужності

При відсутності магнітного поля введення ВЧ потужності у плазму відбувається поблизу антени у тонкому поверхневому шарі (скін-шарі), товщина якого у розглянутому діапазоні параметрів не перевищує 1–1,5 см (рис. 2.5(a)).

З накладенням магнітного поля характер поглинання ВЧ потужності істотно змінюється: вона поглинається в об'ємі плазми внаслідок збудження геліконних хвиль та їх розповсюдження вглиб плазми. Характеристики геліконних хвиль, зокрема, довжини їх згасання за рахунок зіткнень електронів з атомами газу та іонами плазми, а значить і просторовий розподіл поглинання, залежать від величини магнітного поля, густини плазми та тиску газу. Просторові розподіли поглинання ВЧ потужності для характерних значень магнітного поля та густини плазми показано на рис. 2.5 і 2.6 для різних значень тиску аргону. На рис. 2.5 (a) представлений профіль поглинання ВЧ потужності при звичайному індукційному (ICP) розряді (без магнітного поля). Як бачимо на рис. 2.5 (a) ВЧ потужність поглинається лише на поверхні плазми у вузькому скін-шарові і практично не переноситься вглиб.

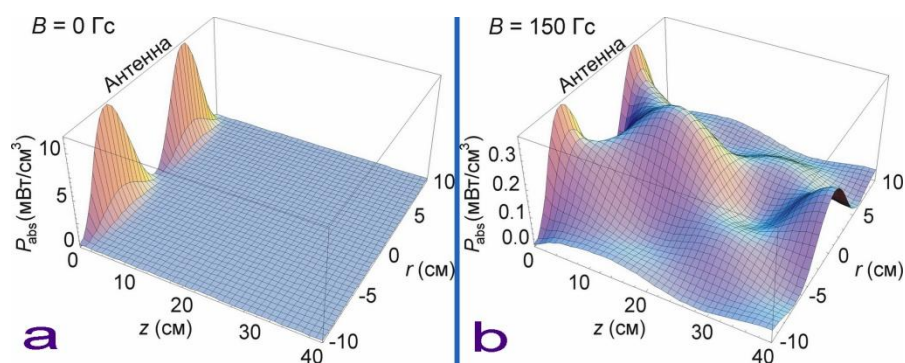


Рис. 2.5 Профілі поглинання ВЧ потужності в об'ємі плазми без магнітного поля (ICP розряд) (a) і при магнітному полі 150 Гс (геліконний розряд) (b) при тиску аргону 50 мТорр.

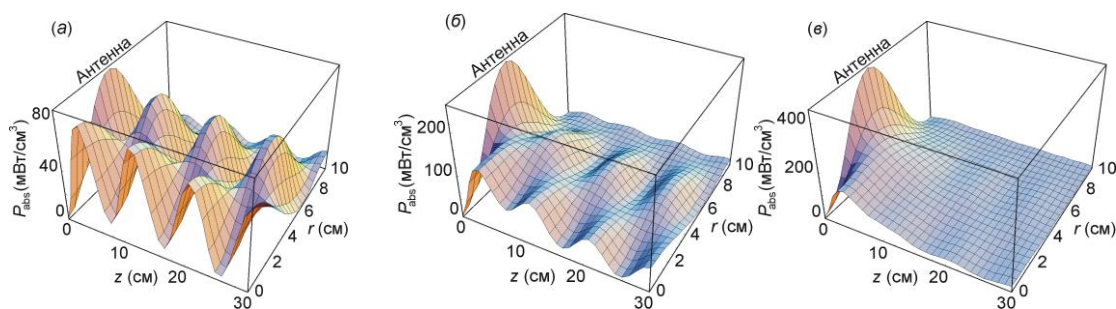


Рис. 2.6 Профілі поглинання ВЧ потужності в об'ємі геліконної плазми при магнітному полі 100 Гс, густині плазми $1 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$ та струмі в антені $I_A = 30 \text{ А}$ при тиску аргону: (а) 10 мТорр, (б) 50 мТорр та (в) 100 мТорр.

Як видно, при відносно низькому тиску 10 мТорр (рис. 2.6 (а)), поглинання ВЧ потужності відбувається в усьому об'ємі джерела, а неоднорідність розподілу поглинання виникає внаслідок формування стоячих геліконних мод. При підвищенні тиску до 50 мТорр (рис. 2.5 (b) і 2.6 (б)) виникає виразний пік поглинання під антеною, але об'ємне поглинання ще достатньо велике. Нарешті, при високому тиску 100 мТорр (рис. 2.6 (в)) практично вся ВЧ потужність поглинається під антеною, а доля об'ємного поглинання стає незначною.

Магнітна система геліконного джерела плазми призначена для створення умов збудження в плазмі розряду власних плазмових електромагнітних хвиль – так званих геліконних мод. В цих умовах створюються умови для ефективного поглинання зовнішньої ВЧ енергії в плазмі та генерації плазми з високою густиною заряджених частинок.

Магнітна котушка, розташована в зоні камери обробки, забезпечує супровід плазмового потоку із геліконного джерела до підкладки, а також використовується для повороту потоку плазми із плазово-дугового прискорювача в напрямку підкладки.

2.1.1.4 Режими роботи геліконного джерела

Формування іонно-плазмових композитів потребує постійного контролю стану поверхні підкладки на всіх стадіях процесу. Тільки в цьому випадку може бути забезпечено відтворення результатів, стабільність технологічного процесу та високий рівень виходу придатних виробів елементної бази наноприладів. При застосуванні стандартних високовакуумних засобів відкачування поверхня підкладки завжди містить декілька адсорбованих моношарів компонент залишкової атмосфери, товщина яких складає декілька нанометрів. Робота геліконного джерела плазми забезпечує на всіх стадіях технологічного процесу постійну дію на підкладку потоку іонів аргону. При цьому густина і енергія іонного потоку мають величину, достатню для ефективного видалення з поверхні підкладки за рахунок механізму селективного розпилення адсорбованих легких компонент залишкового середовища, та не заважає основним технологічним операціям. Нами було виявлено два режими роботи геліконного джерела (рис. 2.7), де при додатковому магнітному полі (рис. 2.7 (б)) виникає геліконний розряд високої ефективності у всьому об'ємі реакційної камери.

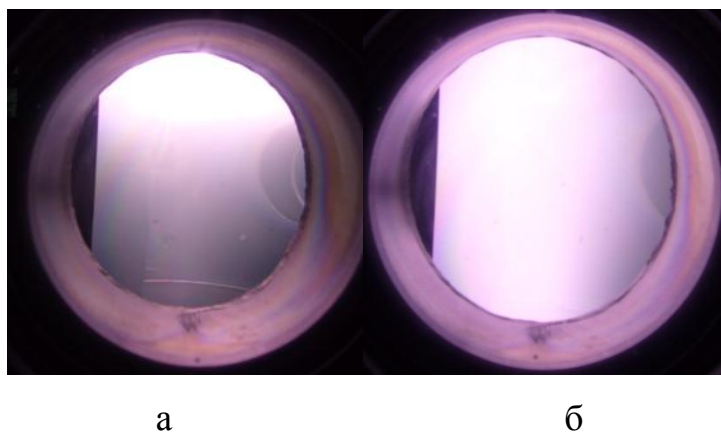


Рис. 2.7 Звичайний об'ємний геліконний розряд (а) і виявлений високоефективний геліконний розряд «Плазмова колона» (б).

Для визначення оптимального значення індукції магнітного поля для заданого значення тиску робочого газу-аргону були визначені залежності

інтенсивності геліконного розряду в розрядній плазмовій камері від індукції магнітного поля. Ці дані були отримані при фіксованих значеннях робочого тиску та вихідної потужності ВЧ генератора при послідовній зміні струму в котушці магнітного поля геліконного джерела. В експерименті за допомогою малогабаритного оптичного спектрометра вимірюється інтенсивність оптичної лінії з довжиною хвилі 392 нм при робочому тиску 5 мТорр та вихідній потужності 500 Вт.

Наведені в таблиці 2.1 результати свідчать, що при включенні магнітного поля в розрядній плазмовій камері збуджується геліконний розряд. При оптимальному значенні індукції магнітного поля інтенсивність спектральної лінії, яка при незмінному тиску пропорційна концентрації електронів плазми, зростає більш як на порядок. Наявність критичного значення індукції магнітного поля, яке викликає зрив розряду, є характерним для геліконного розряду.

Основне магнітне поле в розрядній камері геліконного джерела створювалось системою двох пар соленоїдів із внутрішнім діаметром 27 см (рис.2.2), задня площина якої суміщена з внутрішньою поверхнею діелектричного вікна (при $z = 0$). Максимальне поле на осі (при $z = 9,5$ см) становило 18,5 Гс/А, а в кінці камери дрейфу (при $z = 37$ см) спадало в 6 разів. Соленоїди живились струмом 0–8 А від випрямляча і генерували максимальне магнітне поле 250 Гс. Аксіальні розподіли магнітних полів основного та допоміжного соленоїдів, а також їх комбінації, приведено на рис. 2.8.

Таблиця 2.1 Залежність інтенсивності лінії 392 нм від магнітного поля.

Струм котушки, А	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
Інтенсивність лінії, відн.од.	110	620	930	1210	1390	1360	80

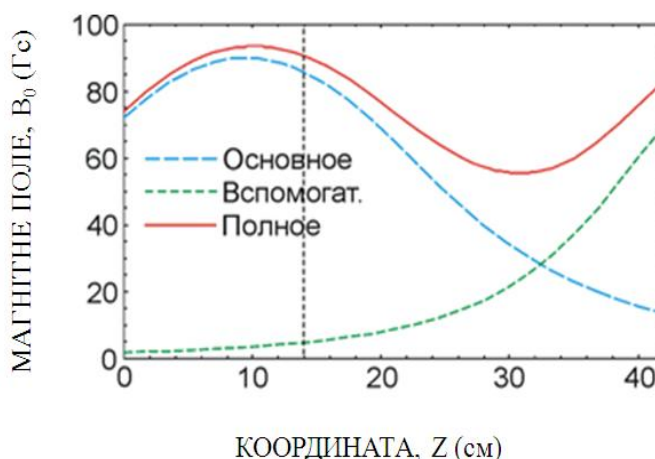


Рис. 2.8 Профілі магнітного поля на осі геліконного джерела плазми (струми в основному і допоміжному соленоїдах 5 та 2 А, відповідно). Вертикальна пунктирна пряма – межа розрядної камери.

Індукційна антена була виготовлена з мідної трубки діаметром декілька мм. Антена була сполучена з ВЧ генератором через узгоджувальний пристрій. ВЧ генератор на частоті 13,56 МГц при навантаженні на 50 Ом має вихідну потужність до 1 кВт. Падаюча та відбита ВЧ потужності вимірювались за допомогою спрямованого відгалужувача, а величина ВЧ струму в антені (до 30 А) – тепловим амперметром T216.

2.1.1.5 Просторовий розподіл параметрів плазми

Для вимірювання просторового розподілу параметрів плазми було виготовлено двокоординатний плоский зонд діаметром 4,2 мм з охоронним кільцем діаметром 8 мм, який міг переміщуватись як вздовж камери дрейфу, так і по її діаметру. Для вимірів енергетичного розподілу іонів та оцінки потенціалу плазми на осі дрейфової камери на відстані 7 см від виходу розрядної камери (при $z = 21$ см) було встановлено 5-сітковий аналізатор з гальмівним полем.

Тиск аргону в діапазоні до 50 мТорр вимірювався іонізаційним вакууметром ВІТ-3 з перетворювачем ПМІ-10-2. Тиск різних газів в діапазоні 5–100 мТорр вимірювався за допомогою термопарного перетворювача ПМТ-2.

Залежності іонного струму насичення на плоский зонд від магнітного поля вимірювались при тисках робочого газу–аргону в діапазоні 3–100 мТорр, при рівні вкладки ВЧ потужності 750 Вт. Величина магнітного поля змінювалася в діапазоні 0–250 Гс. В експериментах використовувались три різні магнітні конфігурації, які визначаються підключенням тих чи інших соленоїдів та співвідношення струмів в них, і мають поздовжні профілі магнітного поля, зміну величини якого були наступні **1** – $I_{\text{top}} = I_{\text{mid}} = I_{\text{low}} = 0$; **2** – $I_{\text{top}}=0$; **3** – підключені всі групи обмоток. Використовувався плоский зонд, який мав поверхню збирання 10 мм^2 і був розміщений на осі системи в нижній частині камери; величина напруги негативного зміщення на зонд складала -80 В .

Експеримент здійснювався при декількох фіксованих значеннях тиску аргону (3, 5, 10, 20, 50, 80 та 100 мТорр). В процесі вимірювань зберігалось оптимальне ВЧ узгодження, яке відповідає максимальному значенню магнітного поля (його значенню на осі на відстані 10 см від внутрішньої поверхні діелектричного скла, див. рис. 2.2).

Температура електронів та плаваючий потенціал визначалися із зондових вольт-амперних характеристик, а густина плазми – з іонного струму насичення на негативно заряджений зонд за формулою Бома:

$$n = (2J/e)(M/T_e)^{1/2}, \quad (2.9)$$

де n – густина плазми, J – густина іонного струму насичення на зонд, T_e – температура електронів, e – заряд електрона, а M – маса іона.

Залежності густини плазми на осі системи від магнітного поля показано на рис. 2.9 для нижчих тисків аргону (3–20 мТорр), а на рис. 2.10 - для вищих тисків (20–100 мТорр). Як видно, в діапазоні 3–20 мТорр густина плазми істотно зростає

зі зростанням тиску в області вищих магнітних полів (більших 100 Гс). При зростанні тиску від 20 до 50 мТорр густина плазми зростає лише трохи, а при подальшому зростанні тиску навіть зменшується. Залежність густини плазми від магнітного поля зберігає приблизно однаковий характер в усьому діапазоні вищих тисків 20–100 мТорр.

Радіальні розподіли параметрів плазми визначалися для умов, які являються найбільш сприятливими для технологічного процесу, тобто при тиску аргону 80 мТорр та при максимально досяжному значенні магнітного поля 250 Гс, якому відповідає максимальний рівень густини плазми.

Визначались величини і радіальні розподіли характеристик плазми (температури електронів, плаваючого потенціалу зонда та густини плазми) при високих тисках аргону. Також визначались максимально досяжні величини густини плазми в діапазоні доступних магнітних полів. Рівень введеної ВЧ потужності становив 750 Вт, тиск аргону – 80 мТорр. Величина магнітного поля складала 200–250 Гс, що відповідає максимальній густині плазми.

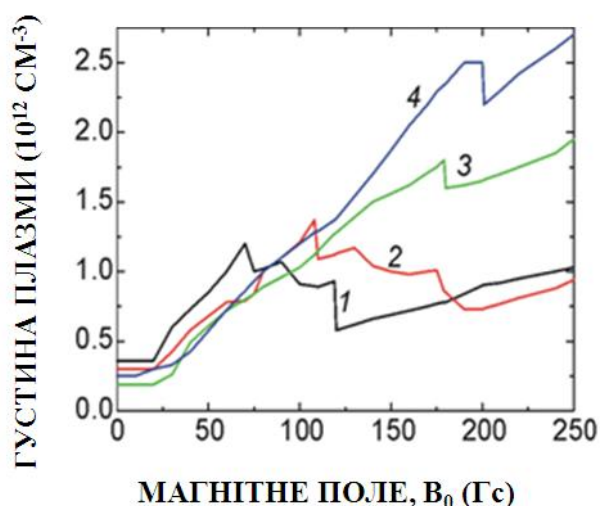


Рис. 2.9 Залежність густини плазми від величини магнітного поля при нижчих тисках аргону. 1 – 3 мТорр; 2 – 5 мТорр; 3 – 10 мТорр; 4 – 20 мТорр.

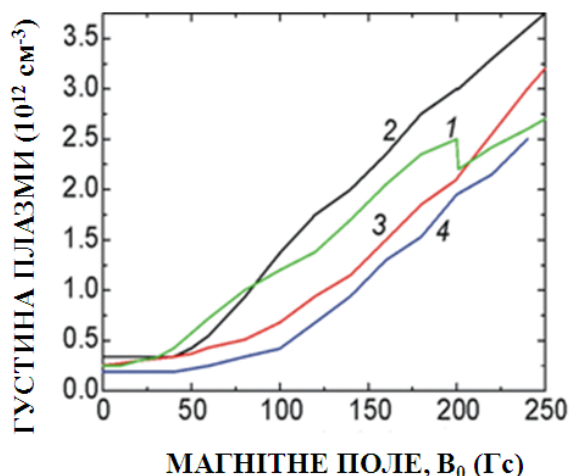


Рис. 2.10 Залежність густини плазми від величини магнітного поля при вищих тисках аргону. 1 – 20 мТорр; 2 – 50 мТорр; 3 – 80 мТорр; 4 – 100 мТорр.

Для визначення радіального розподілу температури електронів, плаваючого потенціалу та іонного струму насичення вимірювались вольт-амперні характеристики плоского зонда на різних відстанях від осі системи. (Зонд був розташований в нижній частині камери, див. рис. 2.2). Густина плазми обчислювалась за формулою Бома (2.9) за іонним струмом насичення на зонд та одержаними значеннями температури.

Радіальний розподіл температури електронів, одержаний з виміряних зондових характеристик, представлено на рис. 2.11. Як видно, в усьому перетині плазми температура досить низька - 1,5–2,5 еВ. На рис. 2.12 представлено одержаний з вольт-амперних характеристик радіальний розподіл плаваючого потенціалу зонда.

Одержані значення температури дозволяють обчислити густину плазми за іонним струмом насичення на негативно заряджений зонд. На рис. 2.13 представлено радіальні профілі густини плазми, одержані з вимірювань при високому тиску аргону (80 мТорр), для двох значень магнітного поля (200 та 250 Гс). Як видно із даних експерименту, густина плазми істотно неоднорідна по радіусу і має максимум на осі, величина якого досягає значень $(2,5\text{--}3,5) \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$,

що відповідає ступеню іонізації газу порядку 0,1%. Такий ступінь іонізації також являється сприятливим при використанні хімічно активних газів.

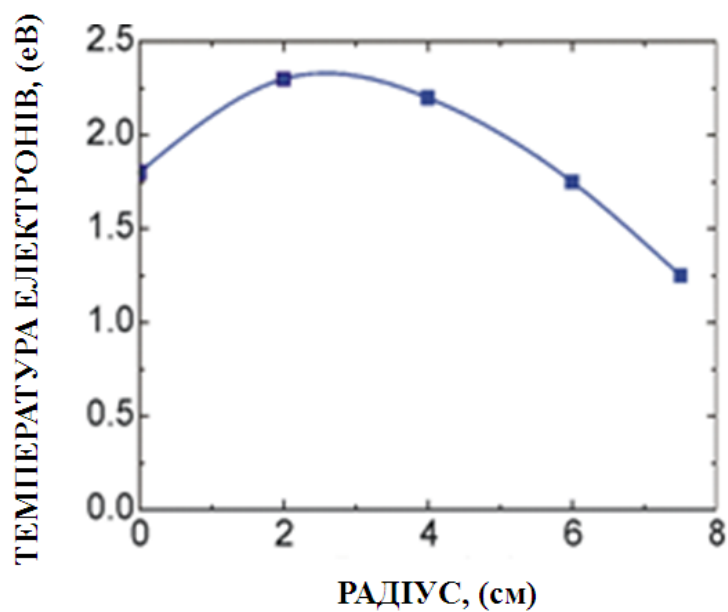


Рис. 2.11 Радіальний розподіл температури електронів при тиску аргону 80 мТорр та магнітному полі 250 Гс.

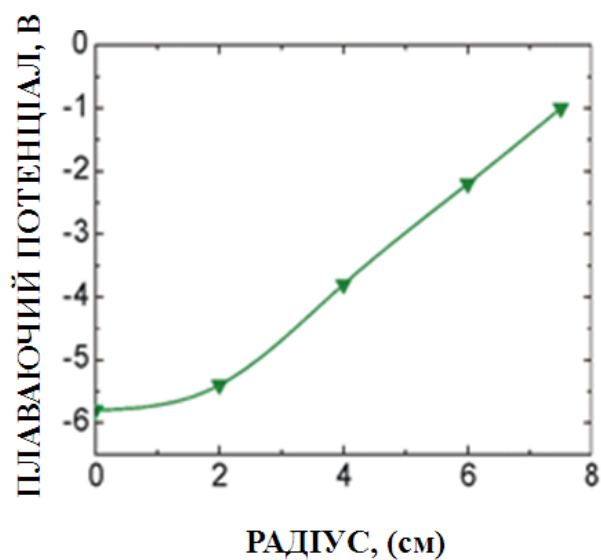


Рис. 2.12 Радіальний розподіл плаваючого потенціалу зонда при тиску аргону 80 мТорр та магнітному полі 250 Гс.

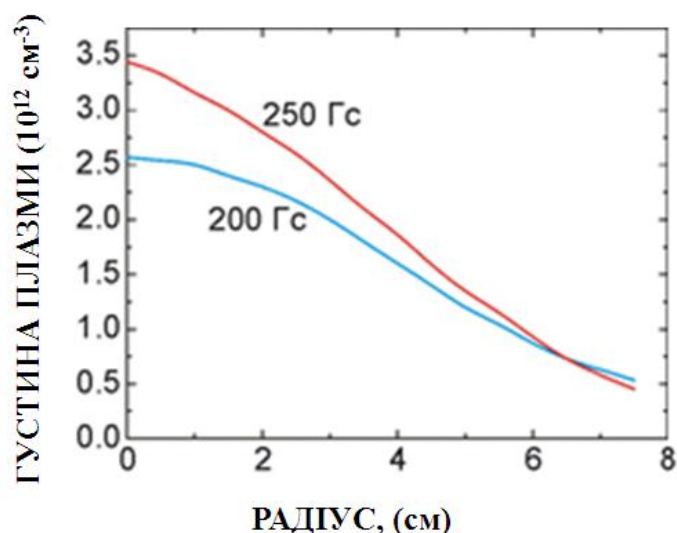


Рис. 2.13 Радіальні розподіли густини плазми при тиску аргону 80 мТорр та двох значеннях магнітного поля 200 та 250 Гс.

При дослідженні режимів розряду в аргоні визначались залежності густини плазми від магнітного поля та значень критичних магнітних полів при рівнях ВЧ потужності в діапазоні 200–800 Вт. Експеримент проводився при фіксованому тиску аргону 25 мТорр та значеннях ВЧ потужності 200, 400, 600 та 800 Вт. Узгодження ВЧ генератора з розрядом відповідало оптимальному значенню магнітного поля.

Залежності густини плазми від зазначених вище параметрів досліджувались шляхом вимірювання іонного струму на колектор аналізатора, розташованого на осі камери дрейфу на відстані 7 см від виходу розрядної камери (при $z = 21$ см). Було виявлено, що при фіксованих ВЧ потужності та тиску із збільшенням магнітного поля до деякого оптимального значення цей струм зростає. При подальшому збільшенні магнітного поля розряд стає нестійким, інтенсивність його стрибкоподібно зменшується, а при досягненні величини критичного магнітного поля розряд зривається в режим з дуже малою інтенсивністю.

Оскільки в цих експериментах умови узгодження ВЧ генератора встановлювались для оптимальної величини магнітного поля, то після зриву

розряду ці умови порушувались, анодний струм генератора і вихідна потужність різко зменшувались. При величинах магнітних полів вищих за критичну відновити інтенсивний розряд шляхом підбору узгодження виявилось неможливим, і необхідно було зменшувати величину магнітного поля. Типові залежності струму аналізатора для різних потужностей ВЧ генератора при тиску аргону 25 мТорр показано на рис. 2.14.

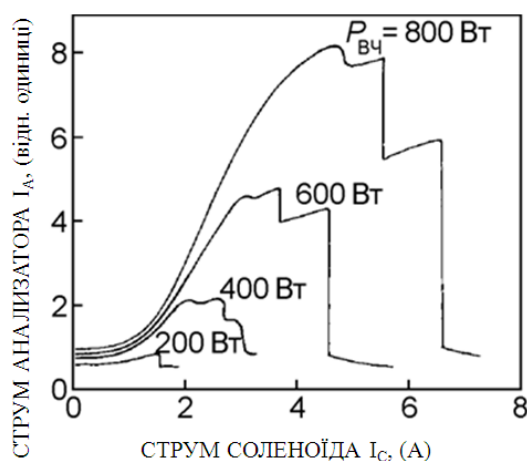


Рис. 2.14 Залежності іонного струму на аналізатор від струму основного соленоїда при тиску аргону 25 мТорр при різних потужностях ВЧ генератора.

На рис. 2.15 представлені експериментальні залежності величини критичного магнітного поля від потужності ВЧ генератора при різних значеннях тиску аргону. Як показують дані експериментів, величина критичного магнітного поля різко зростає при збільшенні як потужності ВЧ генератора, так і тиску, – від 20 Гс (при 5 мТорр і 200–400 Вт) до 140 Гс (при 50 мТорр і 800 Вт). Такий характер залежності параметрів розряду від величини магнітного поля узгоджується з результатами, одержаними і для однокамерного джерела плазми.

В експериментах також визначались залежності температури електронів та густини плазми від тиску аргону. Експеримент проводився при фіксованому значенні потужності ВЧ генератора 800 Вт. Вимірювання електронної температури здійснювалось на осі дрейфової камери на відстанях $z = 14, 25$ та 32 см від кварцового вікна при потужності 800 Вт та різних тисках аргону.

Перевагою використаного плоского зонда з охоронним кільцем є добре виражене насичення іонного струму, що полегшує обробку зондових характеристик. Проте, при додатних потенціалах зонда має місце збіднення електронами магнітної силової трубки, що спирається на поверхню зонда, і їх надходження на зонд відбувається за рахунок дифузії поперек магнітного поля, що значно скорочує електронну гілку характеристики. Тому електронна температура визначалась з початкової ділянки характеристики в межах 1–1,5 порядків електронного струму.

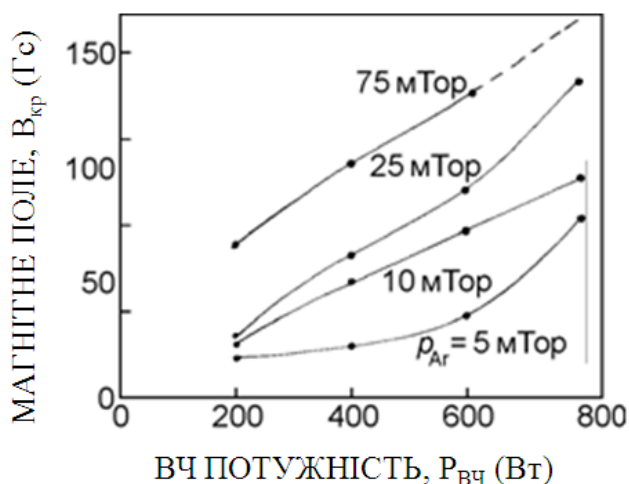


Рис. 2.15 Залежності величини критичного магнітного поля від потужності ВЧ генератора при різних тисках аргону.

Як показує експеримент, температура електронів майже не змінювалась з відстанню і зменшувалась при збільшенні тиску: від 2,6 еВ (при 5 мТорр) до 1,8–1,6 еВ (при 50–75 мТорр). Вимірювання при тиску 100 мТорр не дає надійних результатів, оскільки біля виходу розрядної камери (при $z = 14$ см) зондова характеристика спотворена інтенсивними ВЧ коливаннями потенціалу, а вдалині від виходу (при $z = 32$ см) плазма малої густини сильно збурюється при відборі електронного струму.

Приймаючи температуру електронів порядку 2 еВ, з вимірених значень густини іонного струму насичення J було оцінено концентрацію плазми за формулою Бома. При потужності 800 Вт концентрація плазми зростала із зростанням тиску аргону і при 100 мТорр досягала значень $2,5 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$.

Результати вимірювань підсумовано в Таблицях 2.2 та 2.3. Значення температури електронів, виміряні біля виходу розрядної камери при низькому та високому тисках, представлено в Таблиці 2.2. Значення густини плазми, одержані на різних відстанях за різних значень тиску, представлено в Таблиці 2.3.

Таблиця 2.2 Температура електронів біля виходу розрядної камери при низькому та високому тисках аргону

Тиск аргону, (мТорр)	Температура електронів (при $z = 14$ см), еВ
5	2,6
50–75	1,8–1,6

Таблиця 2.3 Густина плазми в розрядній камері за різних значень тиску аргону

Тиск аргону (мТорр)	Густина плазми (при $z = 14$ см), см^{-3}	Густина плазми (при $z = 32$ см), см^{-3}
5	1×10^{12}	$2,8 \times 10^{11}$
25		$1,7 \times 10^{11}$
50		$1,4 \times 10^{11}$
100	$2,5 \times 10^{12}$	$\sim 10^{10}$

Транспортування плазми з розрядної камери істотно залежить від тиску аргону. Для дослідження цієї залежності було проведено вимірювання густини плазми в дрейфовій камері (при $z = 14 - 37$ см). Експеримент проводився при потужності ВЧ генератора 800 Вт, різних тисках аргону та в різних магнітних конфігураціях (у відсутності та в присутності магнітного поля допоміжного соленоїда). Величина магнітного поля і узгодження ВЧ генератора підбирались оптимальними для кожного тиску. Вимірювався іонний струм насичення на

плоский зонд (при потенціалі зміщення -70 В) при його русі вздовж осі системи або в радіальному напрямку.

На рис. 2.16 представлена залежність величини іонного струму на зонд від відстані вздовж осі дрейфової камери для двох тисків аргону. Величина магнітного поля та узгодження ВЧ генератора підбирались оптимальними для кожного тиску.

Експериментально було встановлено, що при збільшенні тиску аргону темп спадання концентрації плазми з віддаленням від розрядної камери різко зростає (рис. 2.16). Якщо при тиску 50 мТорр струм зонда спадає в 5 разів, що приблизно узгоджується з 6-кратним зменшенням магнітного поля на цій відстані, то при 100 мТорр струм спадає в 100 разів, незважаючи на те, що в останньому випадку концентрація плазми в розрядній камері більша. В кінці дрейфової камери (при $z = 36$ см) при збільшенні тиску аргону від 5 до 50 мТорр густина іонного струму спадає приблизно вдвічі – з 10 до 5 мА/см², а при 100 мТорр – до 0,5 мА/см² (рис. 2.17). Таке різке зменшення густини струму при тисках вищих за 50 мТорр, ймовірно, пов'язане з інтенсивною резонансною перезарядкою іонів аргону.

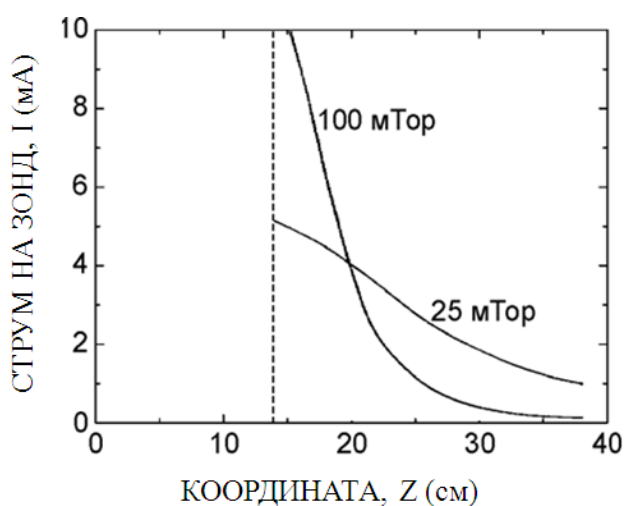


Рис. 2.16 Величина іонного струму на зонд від відстані вздовж осі дрейфової камери для двох тисків аргону. Магнітне поле та узгодження підбирались оптимальними для кожного тиску.

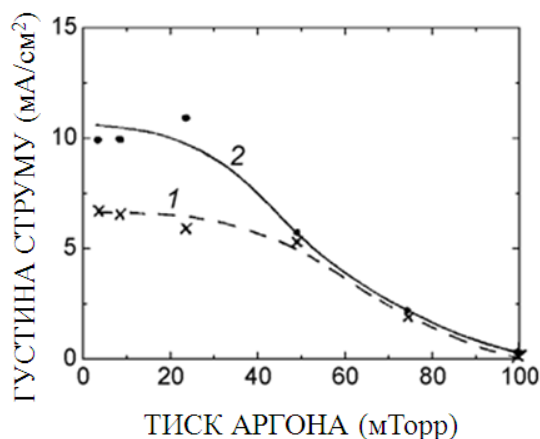


Рис. 2.17 Залежність густини іонного струму на зонд в кінці дрейфової камери (при $z = 36$ см) від тиску аргону. Криві 1 і 2 одержані в різних серіях експериментів без допоміжного магнітного поля. Величина оптимального магнітного поля складає 50–140 Гс.

Радіальний розподіл густини іонного струму в кінці камери дрейфу (при $z = 33$ см), показаний на рис. 2.18 для тиску 50 мТорр, виявляється істотно неоднорідним – на периферії струм спадає в 4–5 разів відносно центра (крива 1). З накладанням допоміжного магнітного поля (крива 2) концентрація на осі зростає, але збільшується ступінь неоднорідності плазми. Останній ефект дещо послаблюється при збільшенні тиску, оскільки при цьому, як зазначалось, розряд підтримується при більших значеннях основного магнітного поля, а тому відносний вклад допоміжного поля менший.

2.1.2 Плазмово-дуговий прискорювач

Для забезпечення можливості роботи з матеріалами, які є основними складовими функціональних шарів виробів мікроелектроніки, а також інших сучасних технічних застосувань, було розроблено та досліджено вакуумно-дугову систему, яка забезпечує локалізацію дугового розряду поблизу торцевої робочої поверхні катода, ефективне переведення матеріалу катода в плазмовий стан та наступне прискорення плазмового потоку в напрямку оброблюваного виробу – систему плазмово-дугового прискорення (ПДП технологія). ПДП система була

випробувана при почерговому та спільному нанесенні плівок металів перехідної групи, дозволяє отримувати як однокомпонентні, так і багатокомпонентні плівки із декількох пристроїв в єдиному вакуумно-технологічному процесі. ПДП система була випробувана також при роботі із багатокомпонентними витратними електродами.

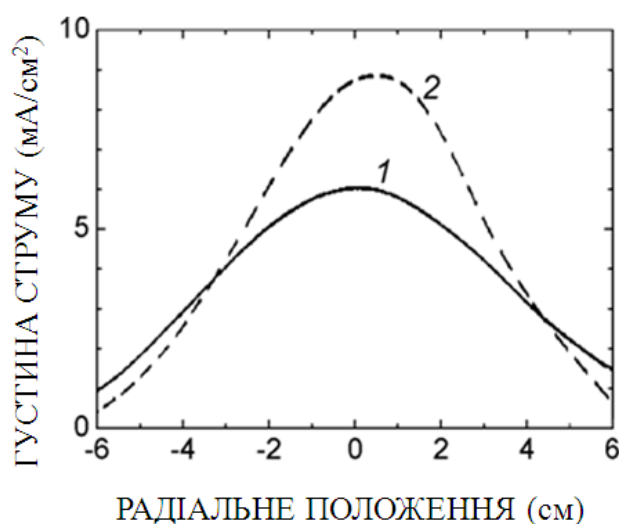


Рис. 2.18 Радіальні профілі густини іонного струму на зонд у дрейфовій камері ($z = 33$ см) при тиску аргону 50 мТорр. Крива 1 – тільки основне магнітне поле (130 Гс), крива 2 – з додаванням поля допоміжного соленоїда зі струмом 2А.

Суттєвою особливістю ПДП технології є можливість наносити високоякісні електроізоляційні покриття із окису магнію [50], плівки нікелю, хрому, титану, нітриду хрому, нітриду титану та інші на підкладинки та поверхні виробів при їхній температурі нижче за 450 К, в тому числі й на поверхні пластмас. Отримання таких плівок в традиційних вакуумно-дугових системах або принципово неможливе [112], або не забезпечує необхідної їхньої якості.

Зазначені вище характеристики ПДП технології, а також досвід, напрацьований при нанесенні прецизійних плівок різних матеріалів, дозволили використати цю технологію також для високоефективного формування функціональних шарів елементної бази виробів нанотехнології в режимі повороту зарядженої компоненти плазми додатковою магнітною системою.

2.1.2.1 Конструкція плазмово-дугового прискорювача

Принципова схема плазмово-дугового прискорювача наведена на рис. 2.19. Електродна система ПДП включає в себе розташовані коаксиально катод 1 і анод 2, що підключені до джерела постійного струму і які охолоджуються водою. Бокова неробоча поверхня катоду 1 охоплена екрануючим електродом 3, який не має електричного контакту з іншими електродами розрядної системи. Електродна система розташована в магнітному полі, яке створюється двома котушками 4 та 5. Магнітні котушки 4, 5 розташовані по обидва боки торцевої робочої поверхні 6 катода 1. Пристрій монтується на фланці, за допомогою якого він пристиковується до дрейфової камери. Плазмовий потік 7, який формується в ПДП, розповсюджується від прикатодної області в напрямку підкладки з кутом розбіжності біля 20 градусів та має технологічно прийнятну густину на відстані до 50 см від катоду. Ініціювання дугового розряду між катодом 1 та анодом 2 здійснюється шляхом інжекції в розрядний проміжок плазмового згустку, який виникає при імпульсному поверхневому пробіі металізованого діелектричного стрижня, розташованого в зазорі між катодом 1 та екрануючим електродом 3 (на рис. 2.19 не показаний).

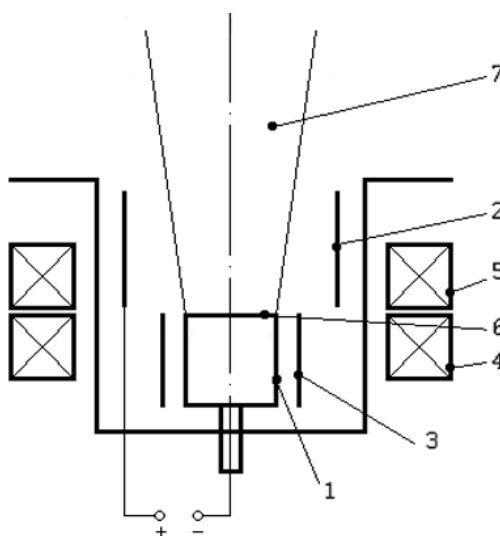


Рис. 2.19 Принципова схема плазмово-дугового прискорювача (Розшифровку позначень наведено у тексті).

2.1.2.2 Фізичні характеристики плазмово-дугового прискорювача

Основним в роботі ПДП, що принципово відрізняє цей пристрій від традиційних плазмово-дугових систем, є додаткове інтенсивне бомбардування робочої поверхні катода іонами плазми матеріалу катода та робочого газу (інертного або реактивного) із зони підвищеної іонізації в схрещених постійних електричному і магнітному полях, яка існує в просторі над катодом. При цьому силові лінії магнітного поля входять в робочу поверхню катода під кутом, величина якого по відношенню до робочої поверхні зменшується при пересуванні на її периферію. В результаті забезпечується ефективне утримання катодних плям на робочій поверхні катода.

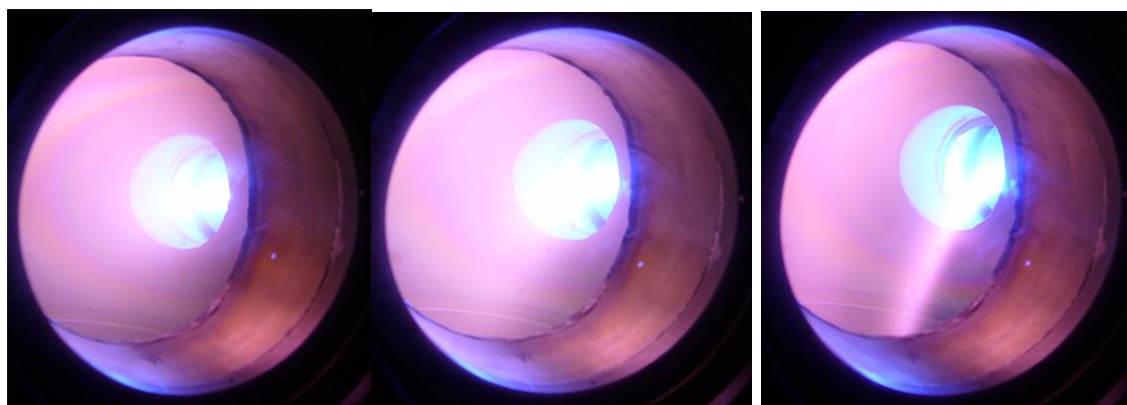
Розрядний струм на катод замикається за рахунок дрейфу електронів поперек магнітного поля, що призводить до виникнення в плазмі великого радіального електричного поля, яке збільшується із зростанням індукції магнітного поля. Це радіальне електричне поле при взаємодії з неоднорідним магнітним полем, яке спадає в напрямку розповсюдження плазмового потоку, призводить до прискорення іонного потоку в цьому напрямку до енергій, близьких до величини падіння напруги на розряді. Падіння напруги на розряді збільшується із зростанням індукції магнітного поля та складає для типових умов розряду від 20 до 100 В. При цьому прискорений до таких енергій плазмовий потік, який має в собі іони і зв'язані в силу квазінейтральності з ними електрони, є скомпенсованим по об'ємному заряду, що дозволяє наносити якісні плівки не лише на підкладки з провідних матеріалів, але й на діелектрики [113].

Треба зазначити, що високий ступінь іонізації в потоці, який складає 80 – 90 %, забезпечує формування плівки головним чином прискореними зарядженими частинками, які надходять на підкладку. Це, з одного боку, значно підвищує якісні характеристики плівок, що наносяться, в тому числі адгезію і густину, а з іншого – дає можливість контролювати товщину плівки за величиною інтегрального заряду, перенесеного на підкладку.

Єдиною додатковою умовою, за якої реалізується зазначений вище механізм прискорення плазмового потоку, є перевищення електронної циклотронної частоти над частотою зіткнень електронів плазми з нейтралами (так звана *умова замагніченості*). Ця умова не обмежує межі робочих тисків значеннями, за яких довжина вільного руху частинок перевищує відстань від катоду до аноду, як це має місце в традиційних вакуумно-дугових системах. При цьому величина індукції магнітного поля у анода біля робочої поверхні катода не повинна бути меншою за 50 Гс. При менших значеннях індукції магнітного поля суттєво зменшується густина іонного потоку матеріалу плівки, в результаті втрачаються основні переваги ПДП, пов'язані з високою адгезією та густиною плівки, що наноситься.

Зверху величина магнітного поля обмежена тільки матеріаломісткістю та енергоємністю магнітної системи, оскільки принципове обмеження, пов'язане з відсутністю замагніченості іонної компоненти плазми, в реальних умовах не досягне. На практиці доцільно обмежитись величиною індукції 400 – 500 Гс, що забезпечує ефективну роботу пристрою при тисках в сотні мТорр. Це робить ПДП сумісним по робочому тиску з геліконним джерелом як в режимі формування каталітичного шару, так і в CVD процесі.

Використання додаткової управляючої котушки дозволило вперше реалізувати режими управління плазмовим потоком ПДП (рис. 2.20).



Без повороту Малий поворот 70° Сильний поворот 90°

Рис. 2.20 Керування плазмовим потоком ПДП.

2.1.2.3 Технологічні характеристики плазмово–дугового прискорювача

Цікавим з технологічної точки зору є встановлений факт зменшення генерації мікрокрапель при роботі ПДП з не тугоплавкими матеріалами, а також з матеріалами, що мають низьку теплопровідність. Отримані експериментальні дані показують, що вирішальну роль при цьому відіграє концентрація дугового розряду біля робочої поверхні катоду. Додаткова дія на катод іонного потоку із зони утримання електронів у схрещених електричному полі розряду і зовнішньому магнітному полі біля катоду може бути причиною, що стимулює розвиток сусідньої катодної плями, коли попередня катодна пляма ще не еволюціонувала до стану колапсу. В результаті такого розвитку плям зменшується перегрівання поверхні катоду в точці локалізації існуючої плями, що, в свою чергу, призводить до зменшення мікрокрапельної фази.

Невелика частка мікрокрапельної фракції, а також високий ступінь іонізації потоку плазми, який досягає 80 – 90%, дозволяє ефективно сепарувати потік від мікрокрапель, застосовуючи відомі методи електромагнітної сепарації з повертанням потоку. В цьому разі швидкість нанесення плівки зменшується не більше ніж на 30 – 40%.

Важлива роль додаткової дії на катод іонного потоку проявляється також при горінні дуги в атмосфері реактивного газу, коли на поверхні катоду виникають діелектричні або плівки із слабкою провідністю. Регулюючи інтенсивність додаткового іонного потоку та його енергію (шляхом зміни струму та напруги розряду), можна підтримувати такий стан плівки на катоді, коли ця плівка забезпечує додаткове підсилення електричного поля біля поверхні катоду, але не призводить до генерації твердих фрагментів внаслідок розтріскування плівки. Зокрема, встановлено, що для отримання якісних прозорих плівок нітриду алюмінію (з прозорістю не менше 85%) енергія іонів, які рухаються в напрямку катоду та бомбардують катод, повинна перевищувати 65 – 70 еВ. В цьому разі на катоді існують асоціації катодних плям, які незалежно виникають за рахунок

додаткової дії на катод потоку газових і металевих іонів із області утримування електронів в схрещених полях та підсилення електричного поля у катода.

В плазмово-дуговому прискорювачі при включенні магнітного поля поряд з формуванням спрямованого інтенсивного високоенергетичного потоку плазми матеріалу катода виникає також принципова зміна характеру руху катодних плям на робочій поверхні катода. Це особливо помітно при роботі з катодом із хромонікелевої неіржавіючої сталі, коли за відсутності магнітного поля на катоді існує декілька малорухомих катодних плям. В ПДП режимі рух катодних плям змінюється від хаотичного до просторово скорельованого. При цьому різко зменшується розмір катодних плям та зростає швидкість їхнього руху. Особливо висока швидкість переміщення катодних плям зафіксована на катоді із неіржавіючої сталі при робочих тисках вище 10 мТорр. В цьому разі різко зменшуються розміри і кількість мікрокрапель у покритті, що дозволяє отримувати антикорозійні покриття із неіржавіючої сталі, які при товщині 7 – 10 мкм забезпечують корозійну стійкість, що відповідає гальванічному кадмію.

Поряд з багатокомпонентними плівками, які наносяться із витратного катода постійного складу, ПДП дає можливість також формувати багатокомпонентні плівки регульованого складу. Були проведені детальні дослідження складу і структури плівок ніхрому, сформованих в різних умовах. Дослідження складу плівок ніхрому методом часопротіної мас-спектрометрії з лазерним джерелом іонів, результати яких наведені на рис. 2.21 А і Б, підтвердили, що плівки, сформовані за допомогою вакуумно-дугового джерела, мають той же склад, що і матеріал катода джерела.

Процентне співвідношення компонент по спектру визначається по відношенню площ спектральних кривих, нормованому на атомні ваги компонент. При цьому визначальним фактором наноструктурування плівок був масоперенос у вигляді іонної компоненти з енергією іонів в діапазоні 10 - 200 еВ. Тобто формування плівок відбувалося в принципово нерівноважних умовах, а діапазон розмірів наноутворень в площині і по висоті визначався, головним чином,

енергією іонів в потоці плазми матеріалу покриття і змінювався в межах від одиниць до десятків нанометрів. Формування отриманих плівок на субатомному рівні якраз і визначає їх характеристики, які відповідають табличним значенням об'ємного матеріалу. Характерний приклад структури поверхні плівки ніхром, дослідженої за допомогою атомного силового мікроскопа, наведено на рис. 2.22. Слід зазначити, що, як видно з даних рис. 2.21 В, при нанесенні плівки ніхром плазмовим потоком, поверненим за допомогою магнітного поля на 45 градусів, відбувається збіднення плівки важчим компонентом, тобто нікелем.

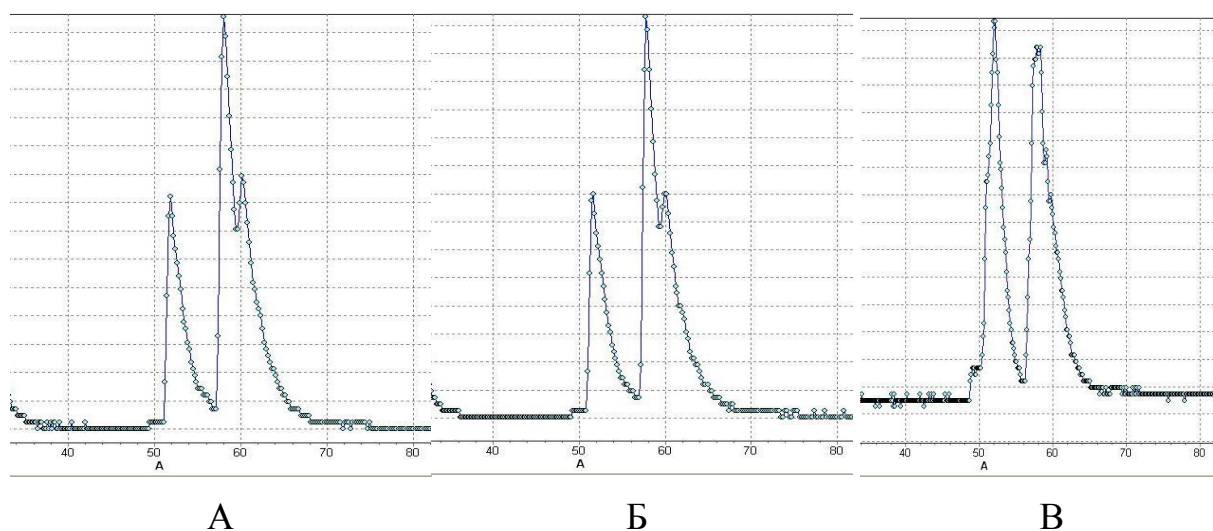


Рис. 2.21 Мас-спектр монолітного ніхромового катода (А); мас-спектр плівки ніхрома в пряму потоці (Б); мас-спектр плівки ніхром, нанесеної в повернутому потоці (В).

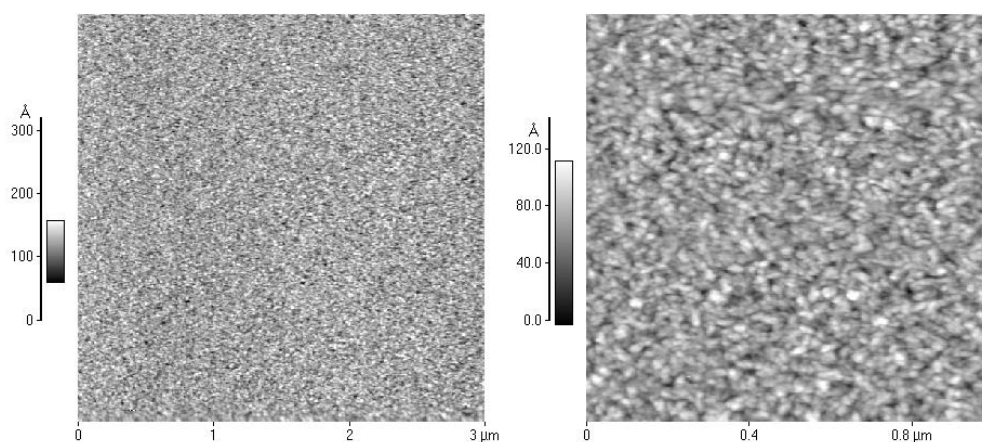


Рис. 2.22 Структура поверхні плівки ніхрома при потенціалі підкладки -15 В.

Дослідження за допомогою часопротіної мас-спектрометрії та рентгено-спектрального аналізу підтвердили, що і при нанесенні плівок хромонікелевої нержавіючої сталі їх склад також відтворює матеріал витратного електрода.

2.2 Методи дослідження структур плівок і покриттів

2.2.1 Метод сканівної зондової мікроскопії

В роботі використовувався сканівний зондовий мікроскоп “ФемтоСкан” в режимі ACM (рис.2.23 (А)) для дослідження поверхні плівкових структур AlN, отриманих на термолабільних підкладках. За допомогою сканівного зондового мікроскопа Nano Scope IIIa Dimension 3000 TM в режимі ACM (рис. 2.23 (Б)) отримані знімки поверхні плівок AlN на підкладках кремнію. На надвисоковакуумному сканівному зондовому мікроскопі JSPM-4610 в режимі СТМ (рис. 2.23 (В)) досліджена морфологія плівок TiN і Fe на поверхні кремнію.

Принцип дії сканівного зондового мікроскопа заснований на переміщенні зонду над поверхнею та реєстрацією його відхилення в результаті взаємодії з поверхнею. Вибір сигналу, що використовується для реєстрації відстані між зондом та поверхнею, обумовлює назву режиму сканування. В атомно-силовому режимі – це сили відштовхування атомів зонду та зразка, в тунельному режимі – це тунельний струм між зондом та зразком.

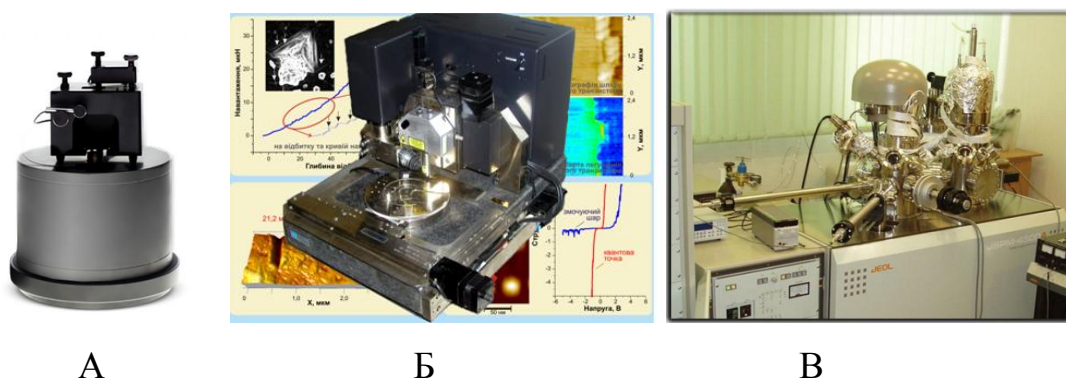


Рис. 2.23 А - мікроскоп “ФемтоСкан”; Б - мікроскоп Nano Scope IIIa Dimension 3000 TM; В - мікроскоп JSPM-4610.

У контактному режимі АСМ зображення рельєфу досліджуваної поверхні формується або при постійній силі взаємодії зонда з поверхнею (сила притягання або відштовхування), або при постійній середній відстані між основою зондового датчика і поверхнею зразка. В роботі використовувався контактний режим при постійній силі взаємодії зонда з поверхнею. При скануванні зразка в такому режимі ($F_z = \text{const}$) система зворотного зв'язку підтримує постійною величину вигину кантилевера, а отже і силу взаємодії зонда зі зразком (рис. 2.24). При цьому керуюча напруга в петлі зворотного зв'язку, що подається на Z-електрод сканера, буде пропорційною до рельєфу поверхні зразка.

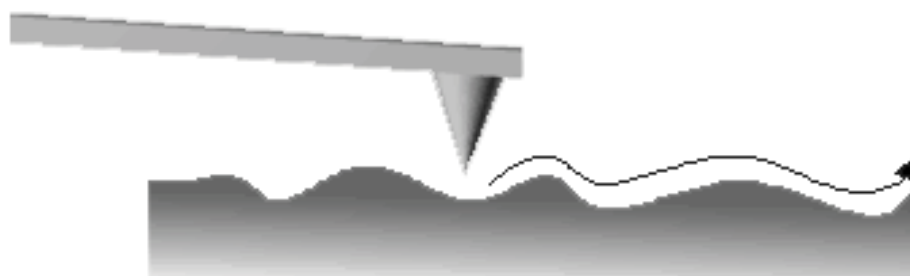


Рис. 2.24 Формування АСМ зображення в контактному режимі при постійній силі взаємодії зразка з зондом.

Метод латеральних сил дозволяє розрізняти області з різними коефіцієнтами тертя, а також підкреслювати особливості рельєфу поверхні. Ці можливості можуть бути використані одночасно з отриманням рельєфу поверхні для більш повної характеристики досліджуваного зразка. Фізичні основи методу латеральних сил полягають у наступному. При скануванні за методом постійної сили перпендикулярно до поздовжньої осі кантилевера крім вигину кантилевера в нормальному напрямку відбувається також і його торсіонний вигин. Він обумовлений моментом сили, діючої на зонд. Для малих відхилень кут закручування пропорційний до поперечної або латеральної сили.

В режимі сканівної тунельної мікроскопії (СТМ) тонке металеве вістря служить зондом для дослідження ділянок поверхні зразка (рис. 2.25).

Коли таке вістря підводиться до поверхні на відстань $< 10\text{\AA}$, то при додаванні між вістрям і зразком невеликої (від 0,01 до 10 В) напруги зміщення V_s через вакуумний проміжок σ_z починає протікати тунельний струм I_t величиною близько 10^{-9}А . Вважаючи, що електронні стани (орбіталі) локалізовані на кожній атомній ділянці, при скануванні поверхні зразка у напрямі X і/або Y з одночасним виміром вихідного сигналу в ланцюзі можна отримати картину поверхневої структури на атомному рівні. Ця структура може бути відображена в двох режимах: вимірюючи тунельний струм і підтримуючи відстань σ_z від вістря до поверхні зразка або вимірюючи зміни в положенні вістря (тобто відстань до поверхні зразка) при постійному тунельному струмі (другий режим використовується частіше).

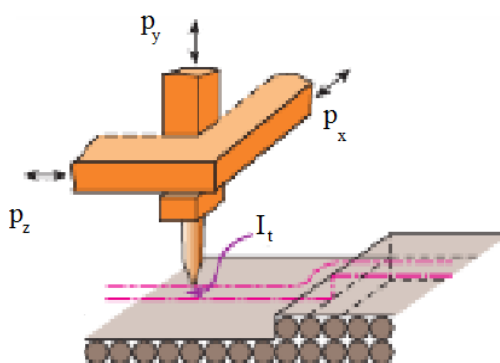


Рис. 2.25 Принцип дії СТМ

2.2.2 Метод сканівної електронної мікроскопії

Методами SEM в процесі виконання роботи було досліджено структуру підкладок з кремнію, на яких були сформовані іонно-плазмові плівкові структури TiN і TiN/Fe. Досліджували, як поверхні зразків, так і їх поперечні перерізи.

Дослідження проводились за допомогою растрового електронного мікроскопу ZEISS EVO 50XVP (роздільна здатність зображення 2 нм при 30 кВ), оснащеного INCA 450 енерго-дисперсійним аналізатором рентгенівських спектрів (OXFORD, Англія), що дозволяє проводити кількісний аналіз від бору до урану з чутливістю 0,1 ваг. %. При дослідженні зразків застосовували зображення SEI

(Secondary Electron Image) та COMPO (Back Scattered Electron Image (Composition)). SEI – це зображення, одержані за допомогою вторинних електронів, тобто електронів, що звільняються внаслідок іонізації атомів зразка. Такі електрони характеризуються дуже малою енергією (<100 eV) і тому походять із поверхневих ділянок (глибиною ~ 5 нм у металах і ~ 50 нм у неелектропровідних матеріалах). В межах цього шару можна знехтувати розширенням пучка первинних електронів і його енергетичними втратами через розсіювання. Майже 50 % вторинних електронів емітують з шару, що складає $1/10$ максимальної глибини емісії. При сильних змінах складу зразка для усунення різниці виходу вторинних електронів через змінний хімічний склад з'являється необхідність напилення тонкого шару, наприклад, Au.

COMPO – це зображення, одержане за допомогою відбитих електронів. Це, в основному, пружно та непружно розсіяні електрони, траєкторії яких настільки відхилені, що вони можуть залишити поверхню зразка. Енергія відбитих електронів приблизно дорівнює енергії первинних електронів. Відбивна здатність зразка залежить від його середнього атомного номера Z . По залежності коефіцієнтів відбиття від Z можна зробити висновок про хімічний склад зразка. На плоскому зразку ділянки матеріалу з більш високим середнім порядковим номером відбивають більшу кількість електронів у порівнянні з ділянками з меншим середнім порядковим номером. На цій основі виникає контраст, що залежить від порядкового номера. Ділянки зі збільшеною емісією відбитих електронів виглядають на екрані світлішими по відношенню до інших ділянок зразка. Тому, на основі різного ступеня чорноти зображення відбитих електронів, можна зробити попередні висновки про кількість фаз, що знаходяться у зразку, та їх хімічний склад. Оскільки утворення контрасту обумовлене різним хімічним складом зразка, то ми спостерігаємо контраст за складом, завдяки чому можна наочно уявити хімічний склад.

2.2.3 Рентгенофазовий аналіз

Фазовий склад зразків плівок AlN контролювали за допомогою рентгенівського дифрактометра “PHILIPS x’pert” та ДРОН-2. У випадку рентген фазового аналізу зйомка проводилась в діапазоні кутів $2\Theta = 10 - 70^\circ$ зі швидкістю 0,5 град/хв.

Дифрактометр X'Pert PRO MRD (Голландія) у рентгенівській дифракційній системі є основною платформою для широкого застосування у аналітичній рентгенівській дифракції як у наукових, так і у індустріальних дослідженнях.

Як відомо, атоми кристала розміщені в просторі в певному порядку, утворюючи так звану просторову ґратку. Для визначення кристалічної структури речовини необхідно знати параметри елементарної ґратки кристалічної структури і координати атомів, що заповнюють елементарний паралелепіпед, закон симетрії, якому підпорядковується це розташування, і міжплощинні відстані. Всі ці відомості дає дифракційна картина - рентгенограма речовини, яку можна отримати, надіславши на об'єкт дослідження пучок рентгенівських променів. Основним методом рентген фазового аналізу служить метод порошку (метод Дебая-Шеррер), коли монохроматичний пучок рентгенівських променів направляють на полікристалічний зразок. Так як кристали, з яких складається зразок, дуже малі, то в досліджуваному об'ємі зразка їх виявляються десятки мільйонів. Отже, завжди є їх будь-які орієнтування по відношенню до променя, в тому числі і ті, які задовольняють закону Вульфа - Бреґга, що встановлює залежність між довжиною хвилі рентгенівських променів (λ), міжплощинні відстані (d) і кутом ковзання пучка рентгенівських променів (Θ) по відношенню до площині, що відображує: $2d \sin\Theta = n\lambda$. В результаті інтерференції з відбитих різними кристалами променів утворюються конуси, які дають на фотоплівці систему дифракційних максимумів різної інтенсивності. Розрахувавши отриману таким шляхом рентгенограму, отримують знання про міжплощинні відстані в кристалі. Значення міжплощинних відстаней для кожної речовини строго

індивідуально, тому рентгенограма однозначно характеризує досліджувану речовину. Прилад для зйомки рентгенограм в загальному випадку повинен мати джерело рентгенівського випромінювання і пристрій для реєстрації відбитих рентгенівських променів.

Як джерела рентгенівських променів застосовують рентгенівські електронні трубки. Їх робота заснована на здатності розжарених металів випускати електрони. Електрони катода, бомбардуючи холодний анод, генерують характеристичні рентгенових промені. Довжина хвилі рентгенівських променів залежить від матеріалу анода. Наприклад, для мідного анода вона становить $1,54050 \text{ \AA}$, а для анода з хрому $2,28962 \text{ \AA}$. Рентгенівські промені виходять з трубки, проникаючи через спеціальне віконце, виготовлене з легкого металу, і падають на аналізований зразок.

Реєстрація відбитих рентгенівських променів може здійснюватися двома способами: на фотоплівку (фотографічно) або за допомогою лічильників квантів рентгенівського випромінювання. Другий спосіб більш прогресивний: він дозволяє автоматизувати зйомку і запис результатів. Призначений для цього прилад - дифрактометр ДРОН-2 - забезпечений гоніометричною системою, яка включає в себе тримач плоского зразка, тримач лічильника, кінематичний пристрій для обертання зразка і лічильника з співвідношенням кутових швидкостей 1:2, пристрій для вимірювання кутів повороту лічильника - ноніус. Точність вимірювання кутів $0,005^\circ$. Під час дифрактометричної зйомки зразок повертається навколо своєї осі, завдяки чому кут падіння рентгенівських променів змінюється в часі. При деяких значеннях виконується співвідношення Вульфа-Брегга і відбувається відбиття рентгенівських променів від плоского зразка. Відбитий промінь потрапляє в лічильник завдяки тому, що останній повертається навколо зразка (при повороті зразка на кут 1 лічильник повертається на кут 2). Кванти відбитого рентгенівського променя збуджують в лічильнику імпульси струму, вони перетворюються в імпульси напруги і подаються на самописний

прилад - на діаграмної стрічці записується інтенсивність імпульсів в залежності від кута повороту лічильника.

2.2.4 Експериментальна установка і методика вимірювання вольт-амперних характеристик вуглецевих наноструктур

Для вивчення ВАХ гетеросистем TiN/Fe/C підкладка з вуглецевими наноструктурами (ВНС) кріпилася на маніпуляторі штока з притискними контактами. Притискні контакти слугували для підводу струму і вимірювання напруги (рис. 2.26).



Рис. 2.26 Маніпулятор з кріпленнями у вигляді металевих «ніжок» для підводу струму і вимірюванні напруги.

Безпосередній контакт між ВНС і системою підведення струму та вимірювання напруги здійснювався за допомогою мідних штирів з напиленням на їх кінцях шаром індію. Оскільки індій погано припаювався до міді, кінці штирів спочатку залужувались сплавом 50 % Sn – 50 % In, а потім зверху напаювався індій. Сила і рівномірність притискання штирів до плівки забезпечувалась пружинками, які створювалися навитими дротом з берилієвої бронзи, яка зберігає жорсткість і пружність при низьких температурах. Штирі з пружинками розташовувались в гніздах, висвердлених в трьох текстолітових пластинках, які потім з'єднувались

разом. Підкладка зі створеними зразками розміщувалась на мідну підкладку маніпулятора, всередині якої, безпосередньо під підкладкою, знаходився германієвий термометр опору КГГ № 32Л-56. На підкладку зі зразками і притискними контактами одягався фторопластовий стакан для покращення стабілізації температури. Вся ця конструкція кріпилась на тонкостінній нейзильберовій трубці діаметром 6 мм, всередині якої знаходились дроти для вимірювання I і V . На зовнішньому кінці штоку знаходився герметичний рознімач РСГ - 35, через який до вимірювальних дротів підключалась контрольно-вимірювальна апаратура та джерело струму.

Дослідження ВАХ проводилось на інформаційно-вимірювальному комплексі за допомогою 4-х зондової методики. Вимірювання ВАХ виконувались під управлінням системи вимірювання (СВ), структурна схема якої наведена на рис. 2.27. СВ складається з чотирьох основних блоків: мікропроцесорного пристрою (МПУ), двох джерел струму (ИТ1 і ИТ2), вимірювального модулю (ИМ). Інформаційна система складається з двох частин: задавальної (МПУ, ИТ1 і ИТ2) і вимірювальної, робота кожної з них керується ПЕОМ.

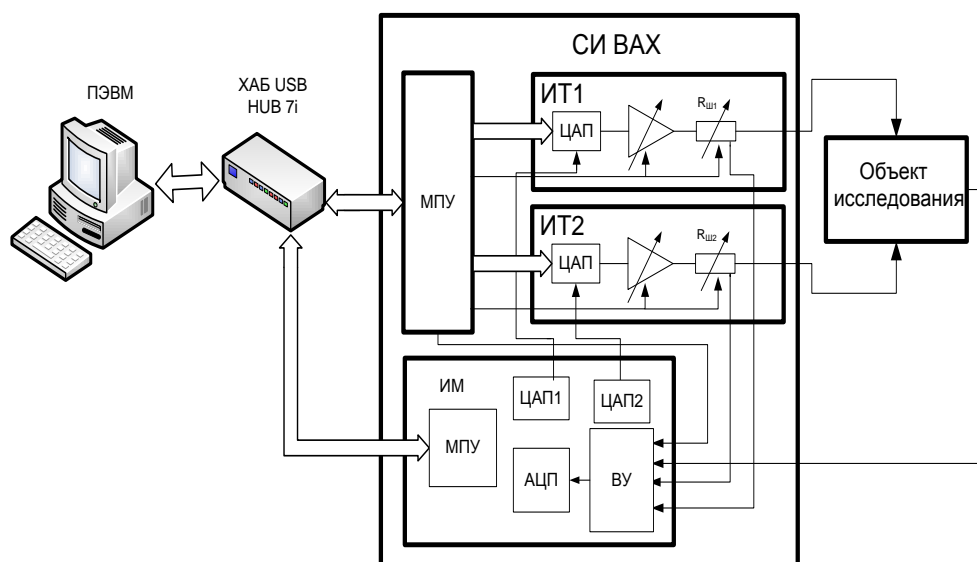


Рис. 2.27 Структурна схема системи вимірювання ВАХ: МПУ – мікропроцесорний пристрій; ИТ1, ИТ2 – два керованих джерела струму; ИМ – вимірювальний модуль; ЦАП – цифро-аналоговий перетворювач; ВУ – вхідний пристрій; АЦП – аналого-цифровий перетворювач.

Джерела струму зроблені на основі швидкодіючих 14 - ти розрядних перетворювачів. Кожен з джерел струму може працювати або в режимі «розгортки», або в режимі «постійного струму». Режим розгортки застосовується для вимірювання ВАХ шляхом покрокової установки струму відповідно до заданої траєкторії і вимірювання відповідної напруги. Режим постійного струму застосовується при дослідженнях транзистороподібних структур. Мікропроцесорний пристрій задавальної частини системи вимірювання із заданою швидкістю формує код цифро-аналогового перетворювача джерела струму розгортки, а також встановлює постійний струм.

Вимірювальна частина зроблена у вигляді автономного мікропроцесорного вимірювального модулю, основними елементами якого є вхідний пристрій, швидкодіючий 14-ти розрядний АЦП, два 12-ти розрядних ЦАПів, мікропроцесорний пристрій. Вхідний пристрій вимірювального модулю включає комутатор каналів та попередній програмований підсилювач з можливими коефіцієнтами підсилення від 1 до 800. По команді ПЕОМ виконується вимірювання напруги по заданим каналам. Виміряні дані передаються до ПЕОМ для наступної обробки. Для розширення можливостей встановлення струму опорна напруга для відповідних ЦАПів формується за допомогою ЦАП1 і ЦАП2 вимірювального модулю.

Програмне забезпечення ПЕОМ системи вимірювання забезпечує широкі можливості користувача для управління процедурою вимірювання ВАХ. На рис. 2.28 представлено вигляд інтерфейсу користувача програмного забезпечення.

Меню користувача (1) містить засоби для налагодження підключення системи вимірювання до комп'ютеру, а також метрологічного забезпечення (калібрування і повірці). У верхній частині вікна знаходяться панелі управління джерелами струму (2). Для кожного джерела струму встановлюються граничні значення струму, які визначаються значенням опорної напруги ЦАП1 і ЦАП2, а також один з 4-х можливих діапазонів значень по степеням 10. Панель управління процедурою розгортки (3) знаходиться в центрі вікна і складається з кнопок

«пуск», «стоп» (для примусової зупинки процесу вимірювання), «ввод» (для встановлення початкової настройки).

В нижній частині вікна розташовані панелі візуалізації і збереження даних (4), а також інформаційної панелі (5). Панель 4 містить кнопку для збереження виміряних даних у табличному виді, координатні вісі для виводу часової діаграми струму і напруги навантаження каналу розгортки, а також ВАХ зразка. Крім того, тут розташовано засоби для керування коефіцієнтом підсилення каналів вимірювання. Панель 5 призначена для оперативної індикації стану системи.

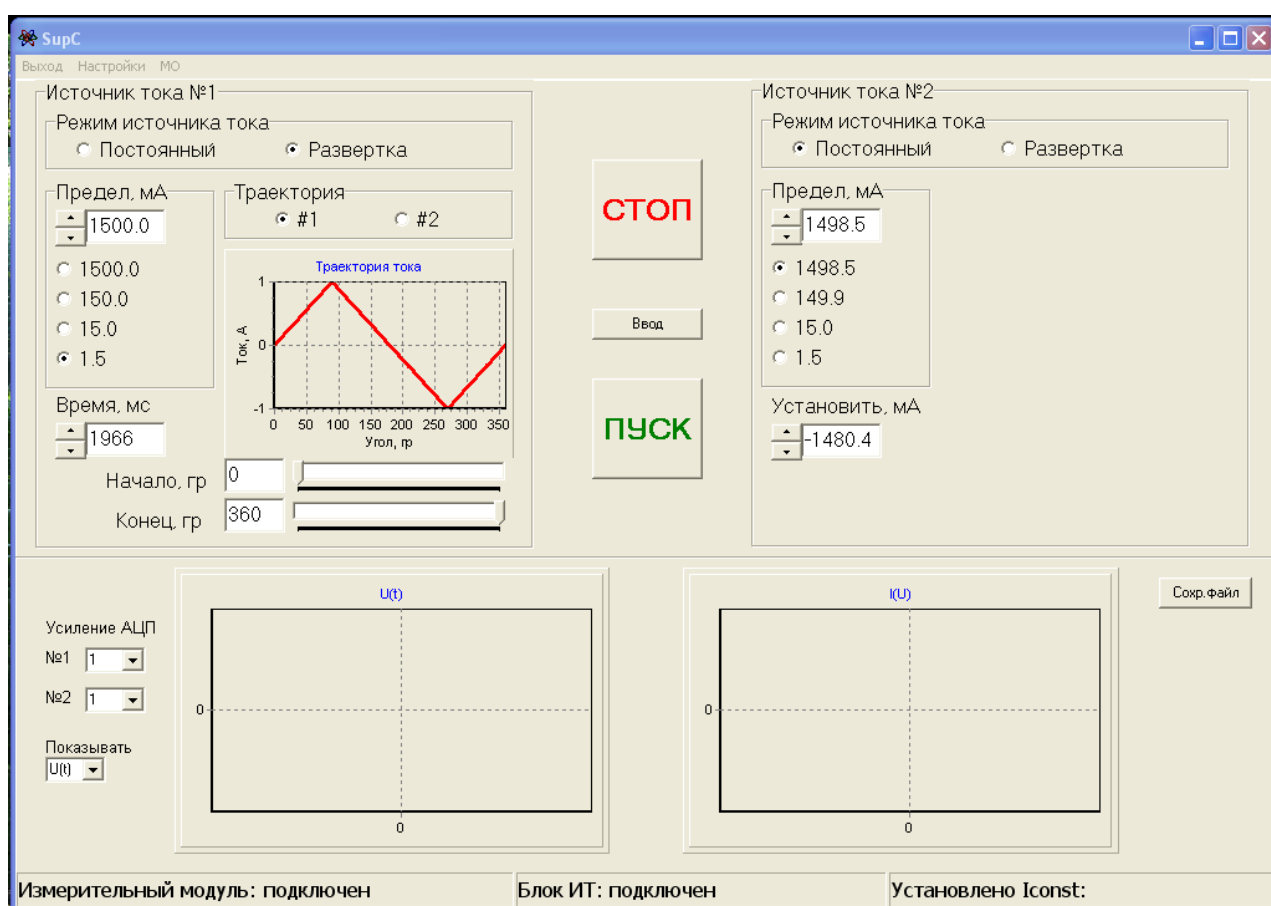


Рис. 2.28 Основне вікно програмного забезпечення системи у робочому стані: 1 – меню користувача; 2 – панелі джерел струму; 3 – командна панель; 4 – панель візуалізації і збереження даних; 5 – інформаційний рядок.

2.2.5 Метод СКВІД-магнітометрії

Серед різних методів магнітних вимірювань останнім часом найбільшого розвитку набула СКВІД-магнітометрія, в основі якої лежать ефекти слабкої надпровідності в надпровідних квантових інтерференційних пристроях (СКВІДах). Перш за все це пов'язано з рекордно високою чутливістю методу, що досягає $5 \cdot 10^{-33}$ Дж/Гц (чутливість по магнітному полю $\sim 10^{-14}$ Тл). Слід зауважити, що чутливість даного методу не залежить від рівня сигналу, на фоні якого проводяться вимірювання, це дозволяє надійно реєструвати малі зміни намагніченості на фоні великої статичної величини.

Магнітні характеристики гетероструктур TiN/Fe і TiN/Fe/C, а саме температурні залежності магнітного моменту m і магнітна сприйнятливості були виміряні на СКВІД-магнітометр моделі MPMS-XL5 виробництва фірми "Quantum Design" (США) (Рис. 2.29).



Рис. 2.29 СКВІД-магнітометр моделі MPMS-XL5 виробництва фірми "Quantum Design" (США)

Прилад має можливість вимірювати магнітний момент всіх типів матеріалів, а саме монокристалів, полікристалічних зразків, тонких плівок, порошків і таке інше. Основні технічні характеристики СКВІД-магнітометра MPMS-XL5:

- діапазон вимірів магнітного моменту ± 5 EMU;
- диференціальна чутливість $\leq 10^{-8}$ EMU при вимірюванні магнітного моменту зразка у полях до 0,25 Тесла та $\leq 2 \cdot 10^{-7}$ EMU у полях до 5 Тесла;
- інтервал робочих полів ± 5 Тесла;

- однорідність магнітного поля 0,01% в області розміром більше ніж 4 см (± 2 см від центру);
- точність встановлення магнітного поля : 10^{-4} Тесла при вимірюванні у полях до 5 Тесла, 10^{-5} Тесла при вимірюванні до 0.5 Тесла;
- залишкове магнітне поле менше ніж $5 \cdot 10^{-4}$ Тесла;
- робочий інтервал температур від 1,9 до 400 K;
- стабільність температури в області зразка $\pm 0,5\%$;
- точність калібрування температури в області зразка $\pm 0,5\%$;
- стабільність температури $\pm 0,005$ K (1,9-4,2 K);
- діапазон швидкості зміни температури від 0.001 до 10 K на хвилину.
- максимальні розміри зразка: довжина ≤ 5 мм , поперечний розмір ≤ 5 мм

Завдяки високій чутливості, магнітометр дозволяє досліджувати статичні магнітні властивості у широкого спектра речовин: від сильномагнітних феро - і феримагнетиків до спінового скла, багатошарових плівок і наноструктур. Метод СКВІД-магнітометрії має великі перспективи при дослідженні магнітних характеристик речовин, що містять незначну кількість магнітних домішок, а також мікрограмових зразків.

2.2.6 Метод дифракції відбитих електронів (метод Кікучі)

Метод дифракції електронів у схемі на відбивання (метод Кікучі) є перспективним за двома причинами [114]. По-перше, зображення дифракції електронів може записуватися селективно від окремих частин зразка розмірами близько нанометрів (як і у разі дифракції Х-променів). По-друге, електрони взаємодіють з матеріалом набагато сильніше, ніж Х-промені або нейтрони. Ці переваги разом з відповідним програмним забезпеченням надають можливість проводити кількісний аналіз структур на більш високому рівні. Наприклад, за допомогою методу Кікучі з'являється можливість отримувати картини дифракції електронів, відбитих від локальних областей кристалу з розмірами ~ 20 нм, що вкрай важливо при дослідженні зразків, які мають неоднорідну будову. Цей метод

дозволяє визначати з високою точністю ($\sim 0,01\%$) зміну структурних параметрів (період ґратки, неоднорідний розподілу домішок в окремих областях зерен, тощо [115, 116]) і дуже зручний при визначенні кутової орієнтації окремих кристалітів полікристалічних зразків. Крім того, зміна тонкої структури поперечного профілю інтенсивності ліній Кікучі надає можливість отримувати додаткову інформацію про тип і розподіл локальних структурних порушень в об'ємі кристалів під час росту [117]. Водночас переваги методу Кікучі практично використовуються досить рідко. Сьогодні ще не всі можливості методу Кікучі реалізовані для структурних досліджень реальних кристалів. Це особливо стосується визначення типу дефектів і характеру зміни їх деформаційного поля із аналізу особливостей розподілу інтенсивностей за перетинами Кікучі-ліній. Нами продемонстровані можливості методу Кікучі для дослідження впливу геліконного розряду на структуру поверхні кремнію.

2.2.7 Метод інфрачервоної (ІЧ) Фур'є-спектроскопії

Метод інфрачервоної (ІЧ) Фур'є-спектроскопії є одним із важливих сучасних фізичних методів ідентифікації матеріалів різного походження, хімічних сполук, вивчення будови молекул, кількісного і якісного аналізу домішок в матеріалах за характерними смугами поглинання в інфрачервоній області спектру. Він застосовується для проведення досліджень коливальних спектрів алмазів, алмазоподібних матеріалів, полікристалів, плівок і інших об'єктів з метою їхньої ідентифікації, визначення фазового та домішкового складу.

В виконаних дослідженнях плівок нітриду алюмінію на гнучких полімерних підкладках використовувався Фур'є-спектрометр моделі FTIR Spectrum BX-II II (Perkin Elmer) (рис. 2.30), який базується на однопроменевому скануючому інтерферометрі Dynascan з Ge/KBr розщеплювачем променю. Сигнал записується з використанням DTGS детектора із термостабілізацією. Вбудована система перевірки Sure Scan забезпечує достовірність проведених вимірювань.

За допомогою спектрометра FTIR Spectrum BX-II можливо реалізувати вимірювання різних властивостей зразків. В базовій камері для макрооб'єктів вимірюються спектри поглинання. Використовуючи спеціальну приставку, реалізовується вимірювання коефіцієнта відбивання.

Використання сучасного аналітичного приладу дає ряд переваг, зокрема: високе значення відношення сигнал/шум та короткий час сканування. Спектрометр дозволяє проводити реєстрацію в середній ІЧ області, повний можливий діапазон сканування перекриває спектральну область від $350\text{-}7800\text{ см}^{-1}$ ($28,6\text{-}1,28\text{ мкм}$). Максимальна роздільна здатність $0,8\text{ см}^{-1}$, співвідношення сигнал-шум 15000/1, діапазон швидкостей сканування - до $1,5\text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$ та роздільною здатністю 4 см^{-1} . Точність за хвильовим числом – $0,01\text{ см}^{-1}$. Діапазон швидкостей сканування – до $1,5\text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$. Нижня границя швидкості сканування – $0,25\text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$.



Рис. 2.30 ІЧ Фур'є-спектрометр Spectrum BX II та приставка для вимірювання коефіцієнта відбивання.

Висновки до розділу 2

1. Для геліконного джерела плазми експериментально встановлено, що при фіксованих потужності ВЧ генератора та тиску аргону існує критичне магнітне поле, вище якого підтримання інтенсивного розряду неможливе. Величина

критичного магнітного поля збільшується зі збільшенням ВЧ потужності та зростанням тиску аргону і при потужності ВЧ генератора 800 Вт та тиску аргону 25–50 мТорр становить 120–140 Гс.

2. Геліконне джерело забезпечує інтенсивну генерацію плазми. При потужності ВЧ генератора 800 Вт та тиску аргону 100 мТорр густина плазми на виході джерела при оптимальній величині магнітного поля досягає $2,5 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Збільшення тиску аргону понад 25–50 мТорр призводить до різкого спаду концентрації плазми з віддаленням від розрядної камери. Накладання допоміжного магнітного поля приблизно вдвічі уповільнює це спадання, але збільшує радіальну неоднорідність плазми. На відстані 20 см від розрядної камери при тиску аргону 20 мТорр і потужності ВЧ генератора 800 Вт концентрація плазми становить $2 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$.

3. Розглянуто принцип роботи, конструкція і фізичні характеристики плазово-дугового прискорювача. Приведені технологічні характеристики ПДП. Наведено склад і структура багатокомпонентних плівок, сформованих за допомогою ПДП з локалізацією розряду поблизу робочої поверхні катода, виготовленого із стандартних сплавів. При нанесенні в прямому потоці в плівках зберігається табличний склад, густина, електропровідність та інші фізико-технічні характеристики матеріалу катода.

Результати досліджень викладені у публікаціях [89 - 94, 96, 97, 108 - 111,113].

З ІОННО-ПЛАЗМОВИЙ СИНТЕЗ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОСТРУКТУР ТА ГІБРИДНИХ ГЕТЕРОСИСТЕМ TiN/Fe І TiN/Fe/C В ГІБРИДНОМУ ГЕЛІКОННО-ДУГОВОМУ ІОННО-ПЛАЗМОВОМУ РЕАКТОРІ

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) та інші вуглецеві наноструктури є одним з фундаментальних будівельних блоків для наноелектроніки [118]. Одностінні ВНТ (ОСВНТ) мають квазіодновимірну конфігурацію, яка еквівалентна графеновому листу, згорнутому в циліндр діаметром декілька нанометрів та довжиною до декількох мікрон. Набір вкладених одна в одну трубок може утворювати багатостінні ВНТ (БСВНТ). ВНТ можуть слугувати у різних галузях нанотехнології, оскільки вони мають унікальні механічні, хімічні, оптичні, термічні, електричні та інші властивості, які адекватно передбачувані внаслідок добре визначеної та ідеальної кристалічної ґратки. ВНТ можуть бути провідниками чи напівпровідниками, що дає можливості створення нанорозмірних електронних приладів, радіотехнічних схем та елементів комп'ютерів на їх основі.

Запропонований нами іонно-плазмовий синтез вуглецевих наноструктур у гібридному геліконно-дуговому іонно-плазмовому реакторі дозволяє в єдиному вакуумному циклі проводити формування наноструктурованих каталітичних шарів з подальшим синтезом на них просторово орієнтованих ВНТ [119, 120].

3.1 Формування регулярних наноструктур TiN та каталітичних нанокластерів Fe

Створений плазмовий геліконний реактор на основі дворозрядної системи має ряд суттєвих переваг як перед існуючими іонно–плазмовими системами, так і плазмовими однорозрядними геліконними системами. По-перше, він дозволяє інтегрувати в єдиному вакуумному циклі, в умовах безперервного підтримання поверхні плівки в атомарно чистому стані, декілька послідовних технологічних

операцій наносистезу, а саме: осадження перехідних прошарків, формування каталітичних металевих нанокластерів та вирощування вуглецевих наноструктур. По-друге, одночасна обробка поверхні двома плазмово-хімічними потоками, що створюються геліконним і дуговим розрядами та мають суттєво різні фізико-хімічні властивості, дає додаткові можливості для контролю характеристик осаджуваних плівок, зокрема, розмірів і дисперсності каталітичних нанокластерів, а також топології синтезованого ансамблю ВНС. Нарешті, використання процесу PECVD здатне забезпечити високу просторову впорядкованість синтезованих ансамблів наноструктур.

У процесі відпрацювання технології нанесення каталітичних шарів для формування вуглецевих наноструктур була розроблена інноваційна методика й підібрані оптимальні режими роботи двох джерел плазми – геліконного джерела та плазмово-дугового прискорювача.

Нанесення каталітичних шарів відбувається у наступній послідовності. Через оглядове вікно дрейфової камери на робочий столик, розміщений у камері обробки під деяким кутом до нижньої площини розрядної плазмової камери, величина якого може бути змінена залежно від умов експерименту, розміщувалася монокристалічна кремнієва підкладка товщиною 0,4 мм. Для видалення забруднень і пари води високовакуумною системою установки здійснюється відкачка з розрядної плазмової камери до значень залишкового тиску порядку 10^{-5} Торр, після чого в камеру через систему напуску забезпечується подача робочого інертного газу аргону. Після напуску аргону в камері утримується робочий тиск $8 \cdot 10^{-2}$ Торр, при якому і відбувається іонізація газу за допомогою внесення високочастотної енергії антеною, що підключена через пристрій узгодження до високочастотного генератора, який працює на частоті 13,56 МГц при потужності 400 Вт, що приводить до виникнення в плазмі режиму індукційного розряду. Введення в об'єм камери зовнішнього магнітного поля здійснюється включенням магнітних котушок, що знаходяться із зовнішньої сторони розрядної камери дещо нижче діелектричного вікна, що приводить до

переносу і поглинанню високочастотної енергії в об'ємі плазми власними резонансними електромагнітними хвилями, які збуджуються антеною в плазмі. Тобто в плазмі виникає розвинена геліконна хвильова структура.

Регулюванням величини струму, що подається на котушки, при незмінному значенні внесеної потужності, можна керувати просторовим розподілом густини плазми. Так для додаткового очищення стінок розрядної плазмової камери від забруднень, що залишилися після високовакуумної відкачки, плазма розподіляється по всьому об'ємі, що відповідає виникненню в плазмі об'ємного дифузійного розряду (2.1.1.4). Керуюча магнітна котушка, що розташована в зоні камери обробки (рис. 2.2), забезпечує супровід плазмового потоку із геліконного джерела до підкладки. Включення цієї магнітної котушки приводить до виникнення в плазмі розряду "Плазмова колона". Виникнення розряду "Плазмова колона" супроводжується інтенсивним бомбардуванням поверхні оброблюваної підкладки іонами плазми, що призводить до розпилення адсорбованих легких компонент залишкового середовища, які неодмінно залишаються на підкладці навіть після високовакуумного очищення. Для зменшення часу очищення й поліпшення його якості, на підкладку подається потенціал -90 В .

Після проведення всіх стадій очищення підкладки й робочого об'єму розрядної плазмової камери, які тривають 30 хв., здійснюється запуск плазмодугового прискорювача. При подаванні струму і включенні магнітного поля біля торцевої поверхні катоду відбувається формування спрямованого інтенсивного високоенергетичного потоку плазми матеріалу катода, що прискорюється радіальним електричним полем до енергій, близьких до величини падіння напруги на розряді, і далі попадає в дрейфову камеру. Поворот іонного потоку, що використовується для запобігання потрапляння на підкладку мікрокрапель, здійснюється включенням керуючої магнітної котушки, розташованої в зоні камери обробки. Причому, при подачі на котушку струму величиною $0,5\text{ А}$, реалізується малий поворот іонного потоку й спрямування його на оброблювану

поверхню підкладки (рис. 2.20). В наслідок цього відбувається нанесення матеріалу витратного катода на підкладку.

Для реалізації процесу вирощування вуглецевих нанотрубок в єдиному циклі були використані два плазмово-дугових прискорювача, якими обладнаний гібридний геліконно-дуговий реактор. Витратним катодом першого ПДП був титан, що використовувався для формування регулярних наноструктур TiN на підкладці кремнія, а для формування каталітичних проміжних шарів Fe був використаний витратний катод, розміщений в другому ПДП. Технологічна особливість отримання шару TiN на кремнії полягає в тому, що він формується в атмосфері азоту. Тому після проведення процедури очистки поверхні підкладки, газ аргон заміщується азотом, який напускається в розрядну камеру до значень тиску порядку 10^{-2} мТорр. При включені ПДП з титановим витратним катодом, в атмосфері азоту реалізується масоперенос нітриду титану. Керуючою магнітною котушкою реалізується малий кут повороту іонного потоку, завдяки чому на поверхні підкладки кремнію формується наноструктурована поверхня TiN характерного золотистого кольору. Експерименти проводились при різних значеннях потенціалу підкладки, який змінювався від 0 до 200 В. Час, за який проходить формування регулярної структури TiN, складає 30 секунд, що відповідає товщині нанесеного шару порядку 500 нм. Через заданий час перший ПДП вимикається і азот із розрядній камері замінюється аргоном. Як тільки значення тиску аргону досягне значення $8 \cdot 10^{-2}$ мТорр, вмикається геліконне джерело плазми і в розрядній камері реалізується об'ємний геліконний розряд. Після чого другий ПДП з залізним витратним катодом розпочинає свою роботу по формуванню каталітичного прошарку Fe при подачі на керуючу котушку струму 0.5 А і малому куті повороту плазмового потоку. Час напилювання й товщина шару металу-каталізатора залежать від поставленого завдання й у нашому випадку склав 20 секунд. По завершенні зазначеного часу іонний потік від підкладки відводиться. Відведення іонного потоку забезпечується шляхом подачі

на керуючу магнітну котушку струму величиною 4 А. При цьому кут повороту потоку збільшується (рис. 2.20).

Процес нанесення шару метал-каталізатор реалізується при формуванні в плазмі режиму "Плазмова колона". Тому, як тільки здійснюється великий кут повороту йонно-плазмового потоку, поверхня підкладки піддається впливу іонів плазми аргону, в наслідок чого відбувається травлення нанесеного шару. Це здійснюється для формування на поверхні підкладки острівкової структури, що необхідна для росту вуглецевих наноструктур, тому що орієнтовані наноструктури формуються тільки на частках каталізатора, а їхній діаметр залежить від розмірів нанокластерів. Травлення відбувається протягом 40 секунд, після чого струм на нижню магнітну котушку зменшується, реалізується малий кут повороту й іонний потік плазми матеріалу катода знову спрямовується на підкладку.

Маніпуляції з відведенням і підведенням іонного пучка аргонної плазми у режимі "Плазмова колона" повторюються 10 разів, після чого плазово-дуговий прискорювач і високочастотний генератор вимикаються, а напуск аргону перекривається.

Відмінною рисою розробленого методу формування нанокластерних утворень шляхом їхнього безпосереднього вирощування є об'єднання процесів розпилення інтенсивним потоком інертного газу й саморозпилення плівки іонами металу при густині іонних потоків до 20 мА/см^2 з переважним переносом маси зарядженим компонентом матеріалу плівки в неоднорідному електричному полі структурованої поверхні.

3.2 Процеси плазово стимульованого осадження з газової фази (PECVD) при формуванні вуглецевих наноструктур

Для розкладання вуглецевмісного газу й формування вуглецевих наноструктур використовувався метод плазмохімічного осадження з газової фази (PECVD). Відмінна риса запропонованого процесу - застосування як джерела

плазми високоефективного геліконного розряду, концентрація плазми в якому при робочому тиску порядку $7,5 \cdot 10^{-3}$ Торр (1 Па) може досягати 10^{12} см⁻³.

Після формування на поверхні монокристалічного кремнія регулярної наноструктури нітриду титану і каталітичного прошарку нанокластерів заліза з робочого об'єму розрядної камери гібридного іонно-плазмового реактора високовакуумною системою установки здійснювалась відкачка до значень залишкового тиску порядку 10^{-5} Торр, після чого в камеру через систему напуску подавався робочий газ. Як робоче середовище використовувалася суміш газу аргону з добавкою вуглецевмісного газу - діхлоретану $C_2H_4Cl_2$. Досягши тиску дещо нижче 10^{-3} Торр подача газу призупинялась і це значення тиску утримувалось протягом всього процесу росту вуглецевих наноструктур. При значенні внесеної потужності 400 – 600 Вт здійснювалась іонізація робочої суміші і реалізувався режим геліконного джерела плазми «об'ємний розряд». Внесенням зовнішнього магнітного поля до розрядної камери керуючою магнітною котушкою реалізувався геліконний плазмовий розряд «Плазмова колона», в якому витримувалась підкладка кремнію з нанесеними на неї наноструктурами. Саме геліконне джерело плазми активує іони вуглецю і ініціює ріст вуглецевих наноструктур на поверхні підкладки. Формування вуглецевих наноструктур відбувається як при «об'ємному розряді», так і при розряді «Плазмова колона». Ріст вуглецевих наноструктур може відбуватися як з падачею потенціалу на підкладку, так і при плаваючому потенціалі на ній. На останній стадії процесу шар аморфного вуглецю видалявся плазмою геліконного джерела в режимі «Плазмова колона», але із заміною вуглецевмісного газу киснем. Загальна тривалість технологічного циклу від моменту формування перехідного шару TiN до видалення аморфного вуглецю не перевищувала 15 - 30 хвилин, причому швидкість росту вуглецевих наноструктур становила близько 100 нм/хв. При цьому температура неохолоджуваної підкладки протягом усього технологічного циклу визначалася природним нагріванням плазмою геліконного розряду й не перевищувала 70 – 80 °С.

3.3 Наноструктуровані поверхні n-Si (100), TiN, TiN/Fe та TiN/Fe/C

Дослідження морфології поверхні підкладки n-Si (100) були виконані з використанням сканівних електронних мікроскопів ZEISS EVO 50XVP (з роздільною здатністю 2 нм при 30 кВ), обладнаних детектором зворотно відбитих електронів HKL Canell 5 (Оксфорд, Англія), що дозволяє використовуючи метод Кікучі вивчати електронну дифракцію від областей та шарів розміром 10-1000 нм.

3.3.1 Вплив обробки в плазмі геліконного розряду на структуру поверхні підкладки n-Si (100)

Так як обробка в плазмі геліконного розряду підкладки n-Si (100) є важливим технологічним кроком при створенню покриттів з необхідними функціональними характеристиками, то було виконано дослідження досконалості поверхні підкладок Si, а також досліджено вплив різних обробок плазмою поверхні підкладок Si за допомогою методу Кікучі дифракції електронів (дивись рис. 3.1 – 3.3).

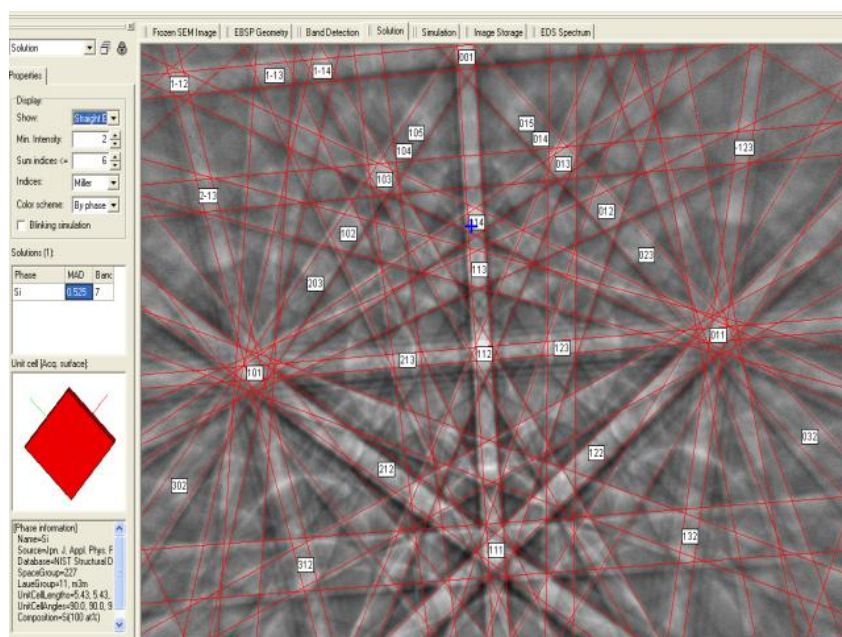


Рис. 3.1 Електронна дифракція від еталонної монокристалічної підкладки Si.

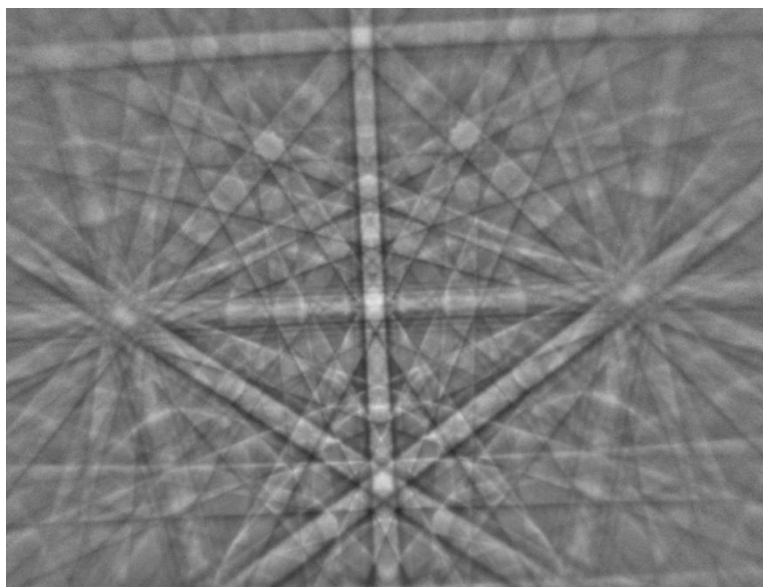


Рис. 3.2 Електронна дифракція від вихідної монокристалічної підкладки Si.

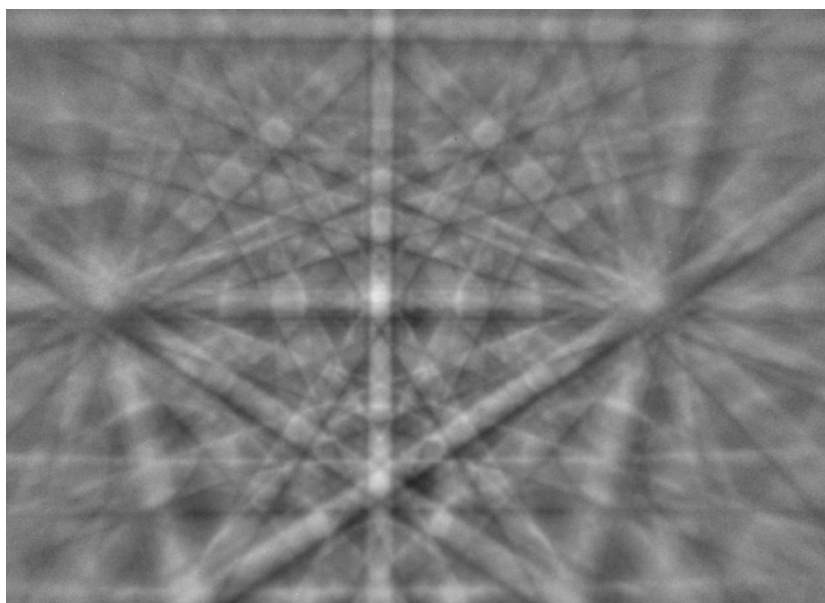


Рис. 3.3 Електронна дифракція від монокристалічної підкладки Si після обробки у плазмі аргону.

Якщо порівняти рис. 3.1 та 3.2, на яких зображена Кікучі дифракція електронів еталонного зразка та вихідної підкладки монокристалічного кремнію, то можна стверджувати, що вихідна підкладка монокристалічного кремнію цілком відповідає еталонному монокристалу. Тобто дефектний шар на поверхні не перевищує кількох нанометрів.

При реалізації геліконного розряду в режимі «Плазмова колона» поверхня кремнію піддається впливу плазми високої густини. Величина іонного струму досягає 5 мА/см^2 при температурі 10 еВ. При цьому відбувається перегрів поверхні підкладки кремнію, її розширення, послаблення енергії зв'язку атомів. При передачі імпульсу мікромасштабним областям з ослабленими зв'язками відбувається частковий викид матеріалу кремнію в наслідок прогину поверхні і наступної релаксації цього прогину.

Аналіз поверхні підкладки монокристалічного кремнію, обробленої в середовищі плазми аргону геліконного розряду (рис. 3.3), показує існування на поверхні дефектного шару, який має товщину близько 10 нм.

3.3.2 Кристалічна структура та хімічний склад бар'єрних і каталітичних шарів та вуглецевих наноструктур на підкладках монокристалічного кремнію

3.3.2.1 Дослідження кристалічної структури та хімічних зв'язків методами сканівної електронної мікроскопії (SEM)

Дослідження проводились за допомогою растрового електронного мікроскопу ZEISS EVO 50XVP (роздільна здатність зображення 2 нм при 30 кВ), оснащеного INCA 450 енергодисперсійним аналізатором рентгенівських спектрів (OXFORD, Англія), що дозволяє проводити кількісний аналіз від бору до урану з чутливістю 0,1 ваг. %.

Методами SEM в процесі виконання роботи було досліджено структуру підкладок з кремнію, на яких були сформовані необхідні плівкові структури. Досліджувались, як поверхні зразків, так і їх поперечні перетини. Відсутність контрасту на рис. 3.5, на якому показана підкладка з монокристалічного кремнію, свідчить про досконалість її структури. Тільки біля самої поверхні (світла лінія на кромці зрізу) присутній шар з гіршими характеристиками, мабуть це тонкий шар (<10 нм) оксиду кремнію на поверхні підкладки Si.

На поверхні бар'єрного шару TiN, який був сформований на монокристалічній підкладці кремнію (моно-Si) (рис. 3.6), можна бачити дрібні (близько 50 нм) круглі агломерати, що, напевно, є наслідком застигання мікрокрапель. Каталітичний шар Fe необхідний для наступного синтезу вуглецевих структур C. Вигляд поперечного перетину багат шарової плівкової структури TiN/Fe/C (рис. 3.7) на монокристалічній підкладці кремнію, дозволяє оцінити товщину кожного шару (це, в свою чергу, дозволяє визначити швидкість осадження кожного шару) та проаналізувати межу розділу між шарами. В даному випадку ми маємо достатньо різкий інтерфейс, що свідчить про відсутності хімічних реакцій на межі розділу між шарами.

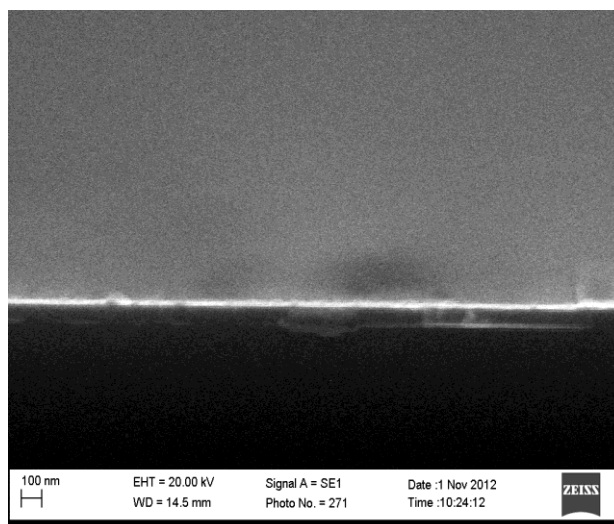


Рис. 3.5 Поверхня та поперечний перетин монокристалічної підкладки кремнію.

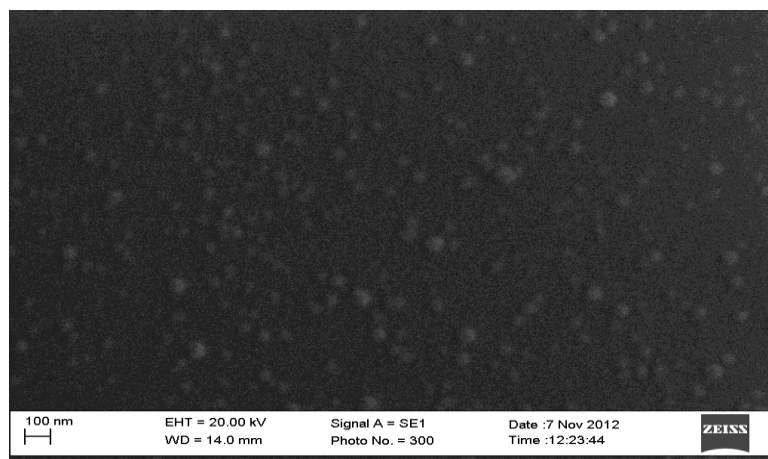


Рис. 3.6 Поверхня плівки TiN на монокристалічній підкладці кремнію.

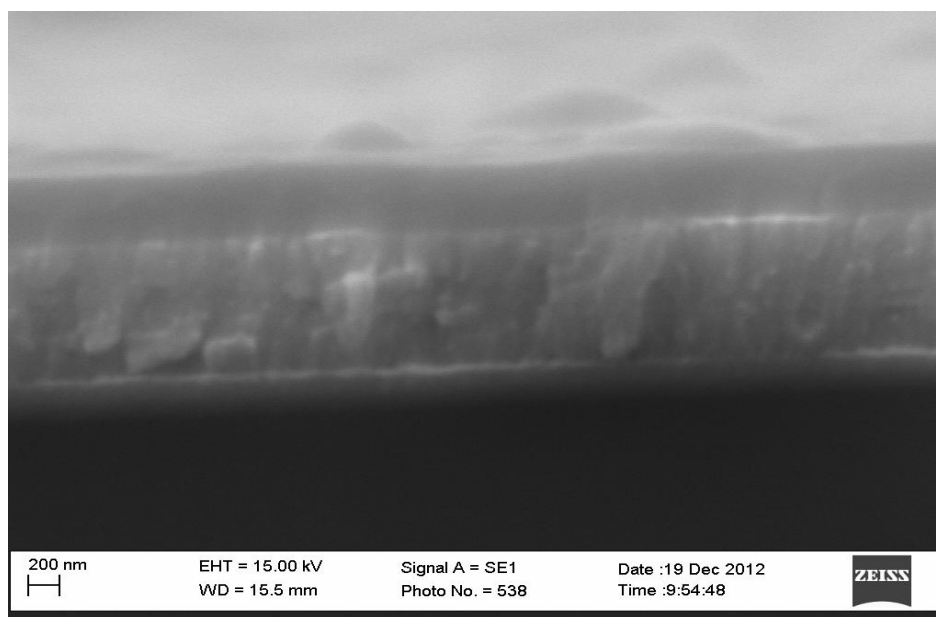


Рис. 3.7 Поперечний перетин багатошарової плівкової гетероструктури TiN/Fe/C на монокристалічній підкладці кремнію.

Проаналізуємо методику (рис. 3.8) дослідження хімічного складу матеріалу на поперечному перетині зразка плівкової гетероструктури (TiN/Fe/C) товщиною 0,5 мкм, що була сформована на монокристалічній кремнієвій підкладці. Зліва на рис. 3.8 розміщена область кремнієвої підкладки (темна область товщиною 2 мкм), далі йде прошарок TiN товщиною 80 нм (світла вертикальна смужка), далі – прошарок Fe товщиною 40 нм і шар вуглецю товщиною 0,4 мкм. При дослідженні хімічного складу матеріалу вивчають спектр рентген флуоресцентного випромінювання з області збудження, інтенсивність якого спадає за експонентом з ростом добутку відстані від центру зони збудження та коефіцієнта поглинання. На рис. 3.8 показані зміни типового масштабу різного рівня інтегрального збудження випромінювання. Так, якщо центральна зона у перетині 0,5 мкм (область всередині кола, показаного синьою суцільною лінією) відповідає рівню у 50 відсотків інтегрального збудження, то не менш 99 відсотків цього збудження буде зібрано з кола діаметром 2 мкм (область всередині жовтого кола).

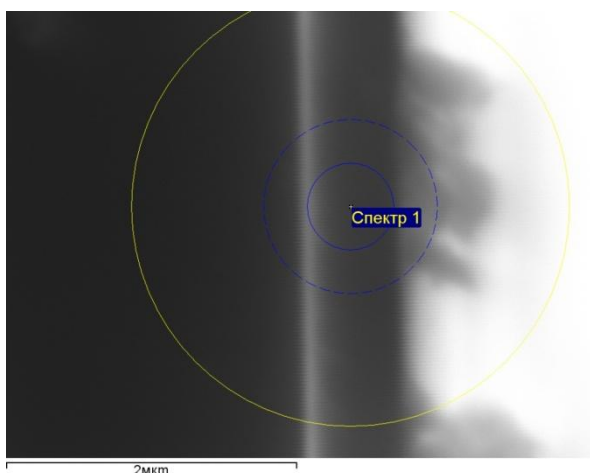


Рис. 3.8 Типова методика дослідження хімічного складу матеріалу на поперечному перетині зразка плівкової гетероструктури (TiN/Fe/C) товщиною 0,5 мкм, осадженої на монокристалічну кремнієву підкладку.

На рис. 3.9 зображено модель поперечного перетину зони збудження рентген флуоресцентного випромінювання для Fe при інтенсивності променя 15 кеВ. Можна побачити, що зона збудження розширюється не тільки у площині, але і в глибину.

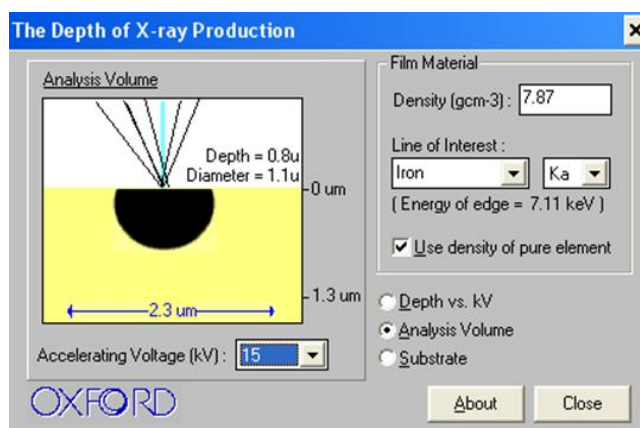


Рис. 3.9 Модель поперечного перетину зони збудження рентгенофлуоресцентного випромінювання у Fe при інтенсивності електронного променя 15 кеВ.

Іншим важливим фактором, що впливає на рівень сигналу у спектрі рентген флуоресцентного випромінювання є енергія збудження падаючого пучка. Так для кожного значення енергії можна вказати характерну відстань від центру зони

збудження, на якій сигнал затухає у 2,5 разу. Ці дані наведені у таблиці 3.1 у перших двох колонках. Якщо деяка область збагачена певним елементом, то на характерній відстані від поверхні, враховуючи зміну рівня збудження рентген флуоресцентного випромінювання, можна визначити відстань до цієї області. Так, у даному випадку при аналізі даних хімічного складу плівки TiN на монокристалічній підкладці кремнію було встановлено, що найбільшу концентрацію кисень має на відстані біля 100 нм від поверхні плівки, що відповідає інтерфейсу плівка – підкладка.

На рис. 3.10 та в таблиці 3.2 наведені результати досліджень хімічного складу плівкової гетероструктури (TiN/Fe) товщиною 0,6 мкм, яка була сформована на монокристалічній кремнієвій підкладці, в різних областях 1-11. Причому для зменшення похибки аналіз проводився зі статистичним накопиченням даних

Таблиця 3.1 Порівняльні дані хімічного складу плівки TiN на монокристалічній підкладці кремнію, отримані при різних енергіях збудження падаючого пучка.

Інтенсивність електронного променя	O, %	Si, %	Ti, %	Сума,
20 keV	1.78	59.53	38.69	100.00
15 keV	2.46	58.65	38.89	100.00
10 keV	2.96	48.85	48.19	100.00
5 keV	4.57	17.89	77.54	100.00
3 keV	3.07	1.35	95.58	100.00
2 keV	1.30	0.01	98.69	100.00

Аналіз даних хімічного складу (табл. 3.2) свідчить про достатньо високий рівень домішок у матеріалі. У подальшому за рахунок покращення вакууму було істотно знижено рівні небажаних домішок у структурі плівок.

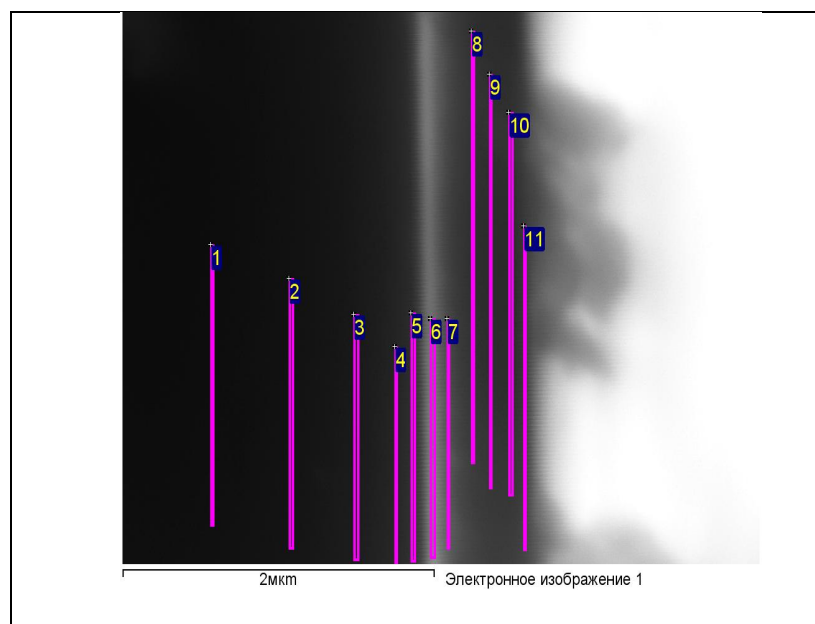


Рис. 3.10 Области дослідження хімічного складу матеріалу на поперечному перетині зразка плівкової гетероструктури (TiN/Fe) товщиною 0,6 мкм, сформованої на монокристалічній кремнієвій підкладці.

Таблица 3.2 Дані хімічного складу плівкової гетероструктури (TiN/Fe) товщиною 0,6 мкм, сформованої на монокристалічній кремнієвій підкладці.

№ області дослідження	C, %	N, %	O, %	Si, %	Fe, %	Сума, %
1	3.35	0.89	0.51	94.99	0.27	100.00
2	4.80	0.00	0.76	94.32	0.12	100.00
3	5.95	0.00	1.77	91.74	0.54	100.00
4	5.03	2.01	4.10	87.92	0.95	100.00
5	4.75	0.83	5.36	86.51	2.54	100.00
6	9.40	4.50	9.64	65.43	11.03	100.00
7	6.06	4.92	14.71	55.42	18.89	100.00
8	4.38	6.35	19.56	37.13	32.58	100.00
9	4.19	6.76	21.82	28.63	38.61	100.00
10	4.55	8.65	23.50	20.41	42.88	100.00
11	4.93	7.94	24.45	16.80	45.87	100.00

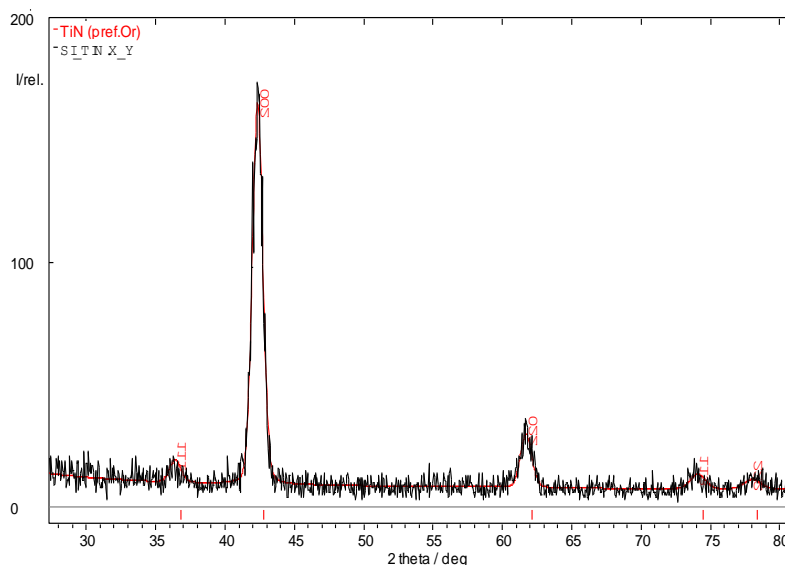


Рис. 3.11 Дифрактограма плівки TiN на монокристалічній кремнієвій підкладці.

Дані рентгеноструктурного аналізу (рис. 3.11) свідчили про високий ступінь текстурованості отриманих плівок TiN. Так показано, що отримані плівки характеризуються наноструктурованим рівнем дисперсності, а також те, що незважаючи на високий ступінь текстурованості цих плівок у напрямку, перпендикулярному напрямку площини підкладки, в напрямку паралельному площині підкладки зовсім немає упорядкування. Таким чином показано, що застосовуючи дані технологічні режими можна одержати проміжні і каталітичні шари, структура яких дозволить сформувати на них вуглецеві наноструктури із заданими (необхідними) орієнтаціями.

3.3.2.2 Дослідження рельєфу поверхні плівкових структур TiN і TiN/Fe за допомогою атомно-силової та сканівної тунельної мікроскопії

Методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) досліджено вплив технологічних умов формування у гібридному геліконно-дуговому реакторі плівкових структур TiN на кремнієвій підкладці на морфологію їх поверхні [90, 121]. Були виконані структурні дослідження, спрямовані на оптимізацію режимів

формування наноструктурованого рельєфу поверхні плівок у гібридному геліконно-дуговому реакторі. Результати дослідження топології поверхні плівкових структур, отриманих при різних технологічних параметрах процесу, представлені на рис. 3.12-3.14 (на а і б наведено топологію поверхні плівкових структур при різних збільшеннях, а на графіках с та d числові обрахунки цих даних).

На рис. 3.12-3.14 під топографічними зображеннями а і б наведені також параметри, що обумовлюють шорсткість поверхні R_{pv} та R_{ms} . Останній параметр характеризує середньоквадратичне відхилення значень висот в рельєфі. Істотною особливістю режимів формування цих плівкових структур було застосування циклічного впливу на поверхню плівки потоків іонів аргону, які генеруються в геліконному плазмовому джерелі гібридного геліконно-дугового реактора. Як відомо, формування структури конденсату на поверхні підкладки обумовлюють одночасне протікання процесів адсорбції, дифузії, десорбції, енергетичної релаксації адатомів на поверхні, формування атомних та хімічних зв'язків. При цьому на всі ці процеси поряд з температурою підкладки та густиною потоку матеріалу будуть мати істотний вплив густина та середня енергія іонів потоку плазми.

Як можна бачити із наведених на рис. 3.12-3.14 результатів, при середніх енергіях іонів у потоці близько 90 еВ формується щільна наноструктурована плівкова структура з середнім розміром кристалітів 5-20 нм з параметрами шорсткості поверхні $R_{pv} = 48 \text{ Å}$ та $R_{ms} = 4,3 \text{ Å}$. Формування наноструктурованого рельєфу поверхні плівок при таких технологічних чинниках ймовірно відбувається за умов переваги процесів десорбції адатомів над адсорбцією. Енергетична релаксація іонів на поверхні до рівня рівноважних температур конденсату йде на фоні інтенсивного поверхневого енергетичного збурення і тому енергетична релаксація іонів має неістотний вплив на формування атомних та хімічних зв'язків.

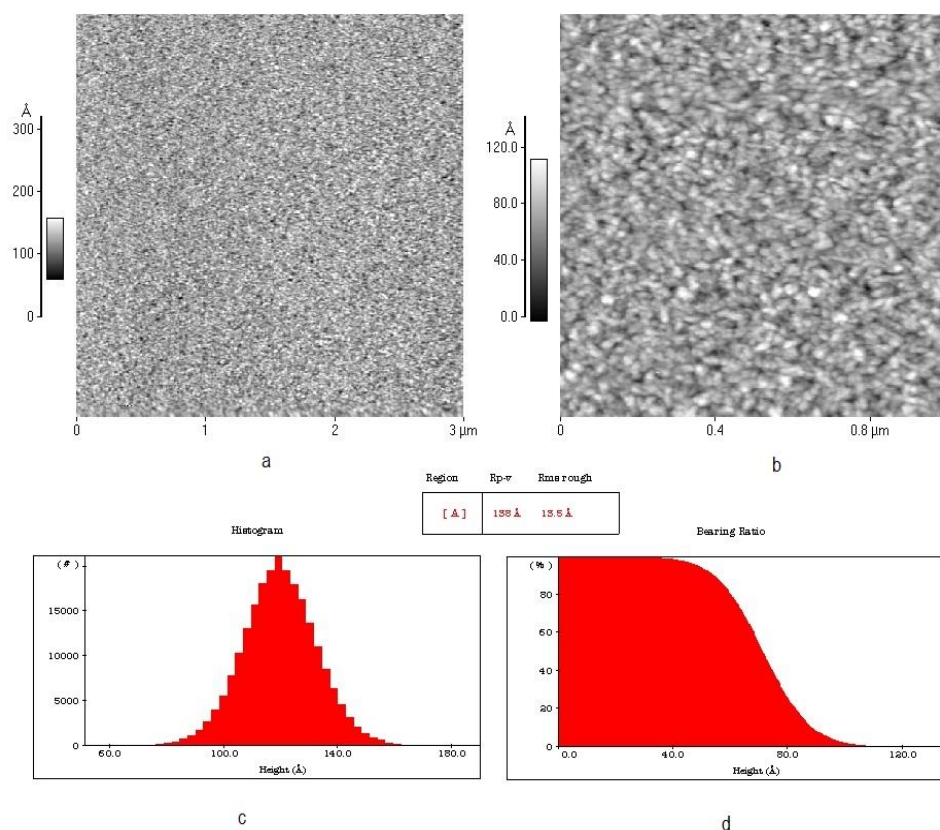


Рис. 3.12 Топографія поверхні плівкових структур Si/TiN, отриманих при циклічному впливі на поверхню плівки потоків іонів з енергією 90 еВ.

При низьких енергіях іонів (10 еВ) формується більш розвинена наноструктурована плівкова структура (рис. 3.13) з середнім розміром кристалітів 20-40 нм, відповідні параметри шорсткості поверхні $R_{pv} = 138 \text{ Å}$ та $R_{ms} = 13,5 \text{ Å}$. Формування наноструктурованого рельєфу поверхні плівок за таких технологічних умов йде при переважанні процесів адсорбції над десорбцією адатомів. Енергетична релаксація іонів на поверхні відбувається в умовах, наближених до рівноважних. Такі квазірівноважні умови сприяють нівелюванню неоднорідності структури з подальшим наближенням її до однорідного розподілу по поверхні.

При високих енергіях іонів біля 200 еВ (рис. 3.14), що суттєво перевищують поріг саморозпилення, на фоні нанорозмірної структури формуються острівці плівкових структур із середнім розміром кристалітів до 100 нм, відповідні параметри шорсткості поверхні $R_{pv} = 550 \text{ Å}$ та $R_{ms} = 50,5 \text{ Å}$. Формування

наноструктурованого рельєфу поверхні плівок за таких умов йде при суттєвому переважанні процесу десорбції адатомів, виникає істотно нерівноважний енергетичний розподіл у конденсаті і енергії іонів достатньо для руйнування сформованих атомних та хімічних зв'язків та розпилення атомів конденсату. Можливе також і розпилення атомів підкладки.

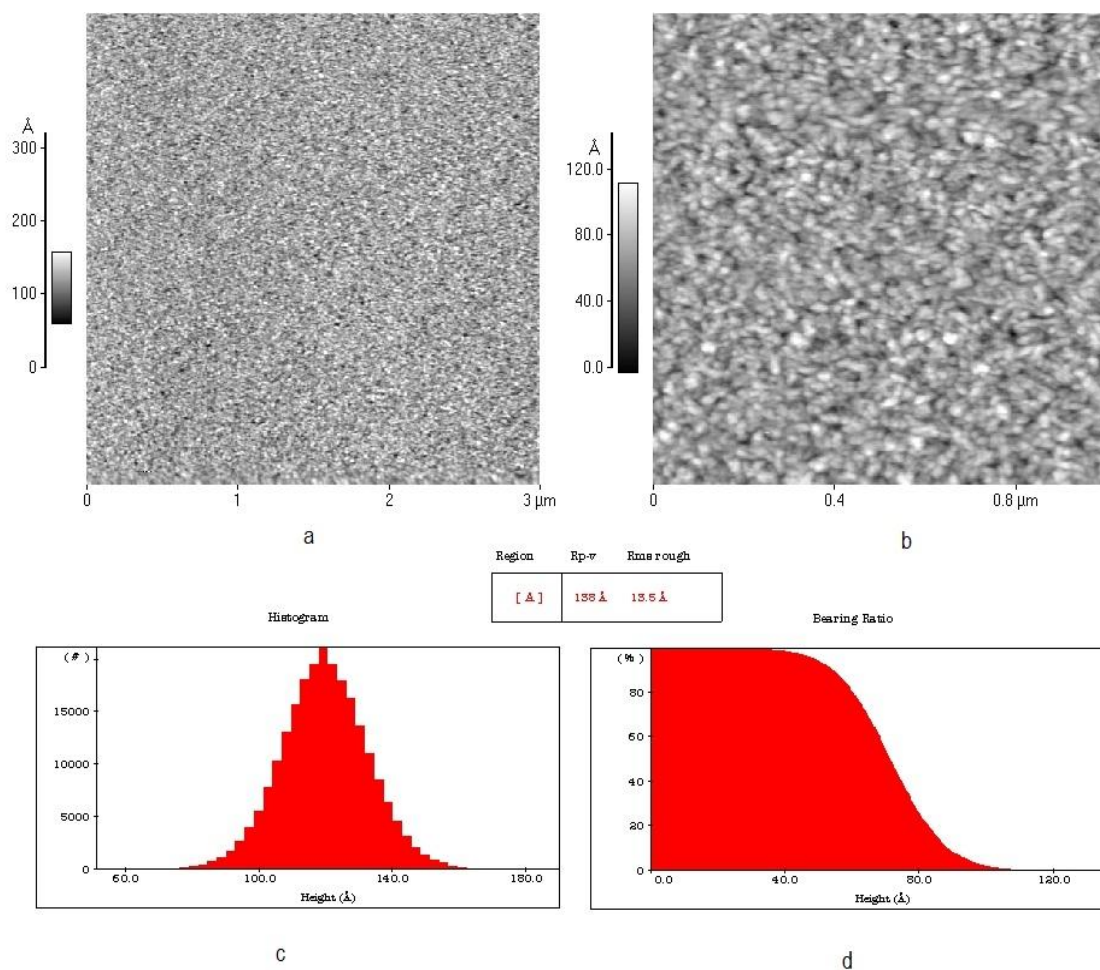


Рис. 3.13 Топографія поверхні плівкових структур Si/TiN, отриманих при циклічному впливі на поверхню плівки потоків іонів з енергією 10 eV.

Результати дослідження наноструктур за допомогою сканівного тунельного мікроскопу (СТМ), наведені на рис. 3.15, узгоджуються з даними, отриманими з використанням атомно-силового мікроскопу. Тривимірне зображення результуючої структури каталітичного шару заліза, призначеного для подальшого синтезу вуглецевих наноструктур, представлено на рис. 3.16.

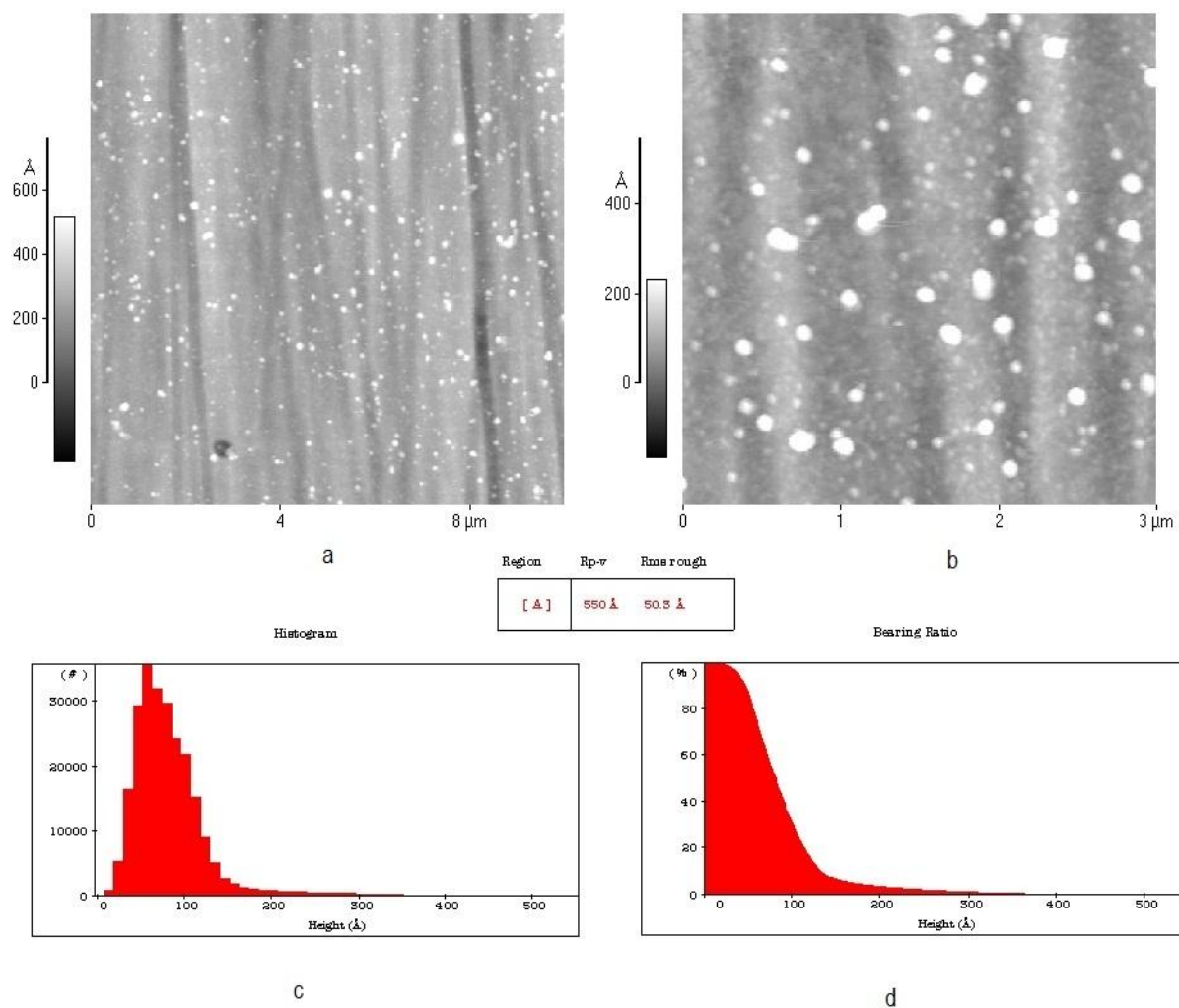


Рис. 3.14 Топографія поверхні плівкових структур Si/TiN, отриманих при циклічному впливі на поверхню плівки потоків іонів з енергією 200 eV

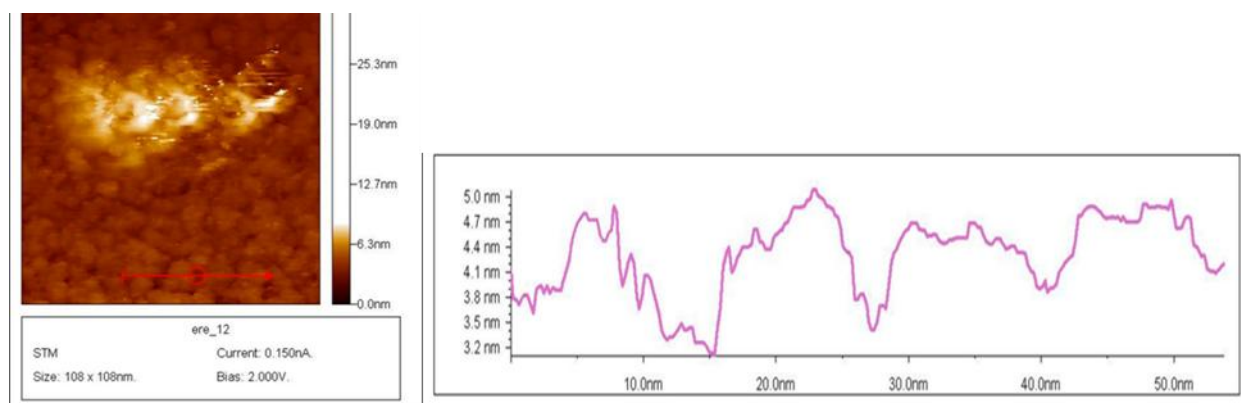


Рис. 3.15 Наноструктурована плівка TiN на підкладці монокристалічного Si при потенціалі на підкладці -90 В.

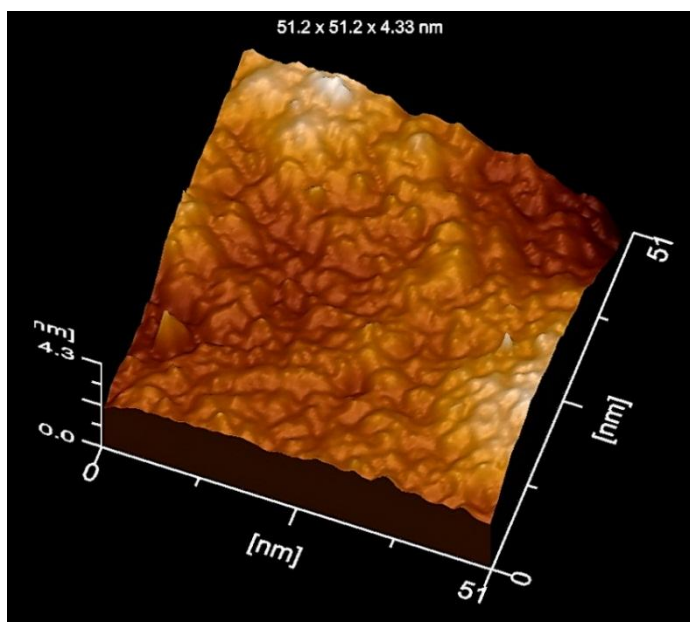


Рис. 3.16 Тривимірне СТМ-зображення результуючої структури каталітичного шару заліза.

На рис. 3.15 представлено дані СТМ поверхні TiN із впорядкованою регулярною структурою із кроком ~ 12 нм і висотою ~ 5 нм. На верхівках («горбах») структурованої поверхні були сформовані кластери Fe, які використані як каталітичні центри для формування вуглецевих наноструктур.

Аналіз структур плівок TiN/Fe, сформованих при різних енергетичних параметрах потоку іонів, показав наявність монотонної залежності між лінійними розмірами утворених нанокластерів (в межах від 100 до 5 нм) та енергією потоку іонів (в діапазонах від 10–20 до 90–100 еВ). Таким чином, показана можливість керованого формування нанопорядкованого рельєфу в діапазоні 10-100 нм в залежності від умов формування плівкових структур. Асистований циклічний вплив плазми гібридного реактора створює такі нерівноважні умови конденсації адсорбованих на поверхні атомів, що стає можливим створення регулярної нанокластерної структури поверхні. Так як формування наноструктурованого рельєфу поверхні плівок йде за умов конкуренції процесів адсорбції і десорбції адатомів, формування та руйнування сформованих атомних та хімічних зв'язків при енергетичній релаксації іонів на поверхні до рівня рівноважних температур

конденсату, то зсув енергетичних параметрів плазмового потоку істотно впливає на механізми формування нанорозмірного рельєфу на поверхні отриманих плівкових структур. Однак слід зауважити, що для більш оптимального вибору технологічних параметрів потрібно також дослідити сумісний вплив інших факторів (температури підкладки, густини іонного потоку та густини потоку матеріалу) на формування нанорозмірного рельєфу плівкових структур. Дані атомно-силової мікроскопії свідчать про можливість керованого формування нанорозмірного рельєфу на поверхні отриманих плівкових структур.

3.3.2.3 Дослідження вуглецевих наноструктур за допомогою растрового електронного мікроскопа (РЕМ)

На рис. 3.17 представлені мікрофотографії структури поперечних зламів плівкових наноструктур TiN/Fe/C на підкладках монокристалічного кремнію, в яких наноструктурований C був синтезований з плазми геліконного розряду у газовій суміші аргону і дихлоретану при плаваючому та від'ємному (-90 В) потенціалі підкладки, зроблені за допомогою растрового електронного мікроскопа (РЕМ).

Реалізація суттєво різних мод механізмів синтезу шарів наноструктурованого C (тангентальної та нормальної моди осадження) обумовлена різними швидкостями синтезу. Так у випадку від'ємного (-90 В) потенціалу реалізована нормальна мода синтезу, що обумовлено високою швидкістю осадження при цих умовах. При плаваючому потенціалі підкладки, за рахунок накопичення заряду на її поверхні, здійснюється блокування електростатичним полем цього заряду частини потоку заряджених частинок плазми геліконного розряду, що рухаються в напрямку підкладки і в подальшому беруть участь у синтезі наноструктурованого вуглецю. Істотна величина цього ефекту у випадку синтезу в плазмі геліконного розряду свідчить про значний вклад іонної складової у цьому процесі.

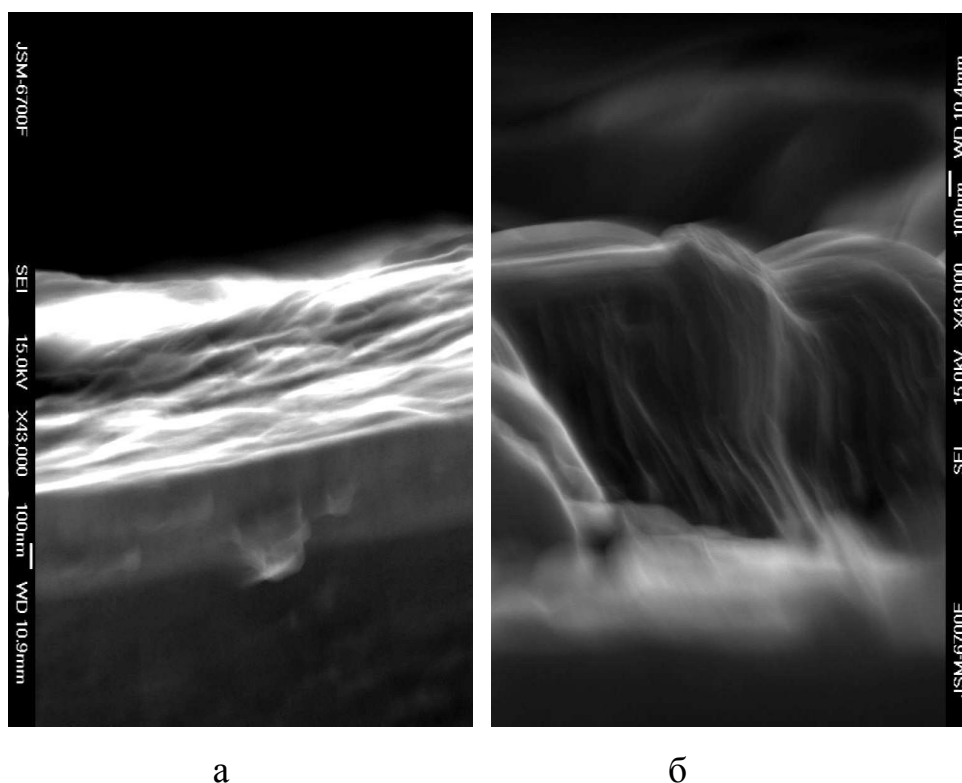


Рис. 3.17 РЕМ-зображення вуглецевих наноструктур - горизонтальних (а) і вертикальних до поверхні підкладки (б). Змінними параметрами для цих наноструктур є потенціал підкладки й густина іонного струму на підкладці.

Рис. 3.17(а) характеризує вуглецеві наноструктури, синтезовані на ізольованій підкладці, тобто при рівності струмів іонів і електронів на неї. При цьому величина плаваючого потенціалу підкладки становила від -8 до -10 В, а величина потенціалу плазми лежала в діапазоні від $+6$ В до $+10$ В. Таким чином, енергія іонів, що надходять на підкладку в умовах рис. 3.17(а), не перевищувала 20 еВ. На мікрофотографіях рис. 3.17(б), представлені вуглецеві наноструктури, отримані при потенціалі підкладки -90 В в умовах насичення іонного струму на підкладку. Відмінність робочих режимів для рис. 3.17(а) і 3.17(б) полягає в тому, що в першому випадку вуглецеві наноструктури формувалися при роботі геліконного джерела в режимі «Плазмова колона», а в другому – у режимі «об'ємного розряду». У першому випадку, для режиму «Плазмова колона», густина іонного струму на підкладку була в $4 - 5$ разів вище й становила близько 5 мА/см^2 .

Аналіз мікрофотографій (рис. 3.17) показує, що у всіх випадках формуються нитковидні вуглецеві наноструктури з характерним діаметром від декількох одиниць до десятка нанометрів і довжиною більше 1 мкм, тобто з аспектним відношенням більше 100.

3.4 Суперпарамагнетизм в наноструктурах TiN/Fe та TiN/Fe/C

Магнітні характеристики отриманих зразків досліджувались спільно з ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України. Нижче представлені результати вимірів температурної залежності магнітного моменту M плівкових гетероструктур TiN/Fe і TiN/Fe/C (з вуглецевими наноструктурами) на підкладках монокристалічного кремнію (Si) в інтервалі температур від 5 до 300 К. Проаналізовано експериментальні дані для двох орієнтацій магнітного поля H , спрямованого уздовж і перпендикулярно площині підкладки Si, і двох значень $H = 100$ Е і $H = 1$ кЕ в режимі ZFC (охолодження в нульовому полі до $T = 5$ К) і FC (охолодження в полі). Останні експерименти виконувалися відразу ж після ZFC вимірів і їхній результат не залежав від того, зростала чи зменшувалась температура.

На рис. 3.18 представлені температурні залежності рівноважного M_{FC} (криві 1 і 3) і нерівноважного M_{ZFC} (криві 2 і 4) магнітного моменту плівкової гетероструктури TiN/Fe у магнітному полі $H=100$ Е паралельному (криві 1 і 2) і перпендикулярному (криві 3 і 4) площині підкладки. З рис. 3.18 видно, що зразок має досить сильну магнітну анізотропію, а також демонструє релаксаційні явища, пов'язані з блокуванням магнітного моменту наночастинки при температурі $T=T_B=42,2$ К. При цьому анізотропія слабо впливає на температуру блокування.

Очевидно, що внесок Ti і Si у магнітний момент гетероструктури дуже малий. Дійсно, згідно даним [122] магнітна сприйнятливість Ti $\chi_{Ti}=38 \cdot 10^{-6}$ емо/моль, а молярна маса 61,87 г/моль, що дає для Ti $\chi_{Ti}=6,14 \cdot 10^{-7}$ емо/г. Таким чином, виходячи зі співвідношення об'ємів Ti і Fe у дослідженій структурі [123], близькості величин їхніх молярних мас і даних рис. 3.18, можна зробити висновок про те, що основний внесок у магнітний момент вносить підсистема заліза.

Відзначимо, що кремнієва підкладка вносить діамагнітний і дуже малий ($\chi_{\text{Si}} \sim 10^{-11}$ емо/г) внесок у сумарну намагніченість.

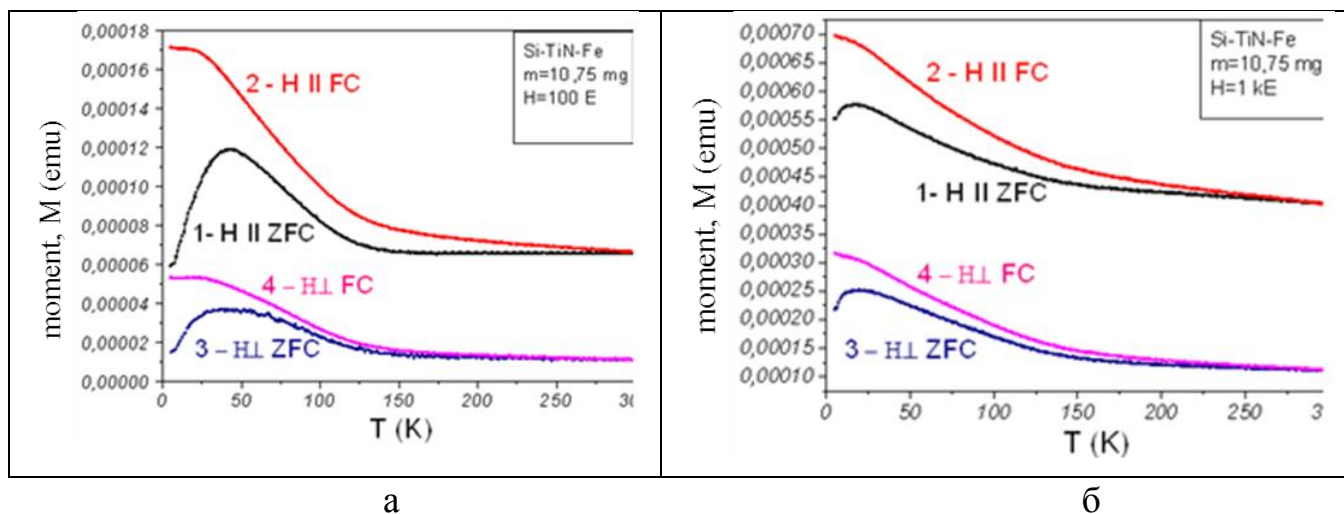


Рис. 3.18 Температурні залежності магнітного моменту гетероструктури TiN/Fe, охолодженої в магнітному полі (криві 1 і 3, FC процес) і в нульовому магнітному полі (криві 2 і 4, ZFC процес). Магнітне поле ($H=100$ Е (а) і $H=1$ кЕ (б)) спрямоване паралельно (криві 1 і 2) і перпендикулярно (криві 3 і 4) площині кремнієвої підкладки.

На рис. 3.19 представлені температурні залежності обернених d -сприйнятливостей (крапки), отримані з даних рис. 3.18. Прямі лінії - результат підгонки сприйнятливості $\chi_i(T)$ в i -ому напрямку під закон Кюрі-Вейсса:

$$\chi_i(T) = \frac{C_i}{T - \theta_i}, \quad (3.1)$$

де $C_i = M_s M_{cl,i} / 3k_B$ - константа Кюрі, M_s - магнітний момент насичення, $M_{cl,i}$ - магнітний момент кластера, k_B - постійна Больцмана, θ_i - парамагнітна температура Кюрі.

На рис. 3.19 добре видно злам на кривій оберненої сприйнятливості при температурі $T \sim 150$ К, що може бути пов'язано зі структурними змінами плівки. При цьому слід зазначити, що мають місце і стрикційні явища, оскільки зі

збільшенням магнітного поля істотно змінюється парамагнітна температура і константа Кюрі, особливо в геометрії, коли «поле перпендикулярне площині плівки», як це можна бачити із таблиці 3.3, де наведені параметри магнітних кластерів, що були розраховані за допомогою закону Кюрі-Вейсса та закона наближення до насичення для експериментальних даних температурних і польових залежностей магнітного моменту гетероструктури TiN/Fe. Слід зазначити близькість розрахованих значень радіусів магнітних кластерів R_{cl} (табл. 3.3) до значень, що були отримані методом СТМ (рис. 3.15).

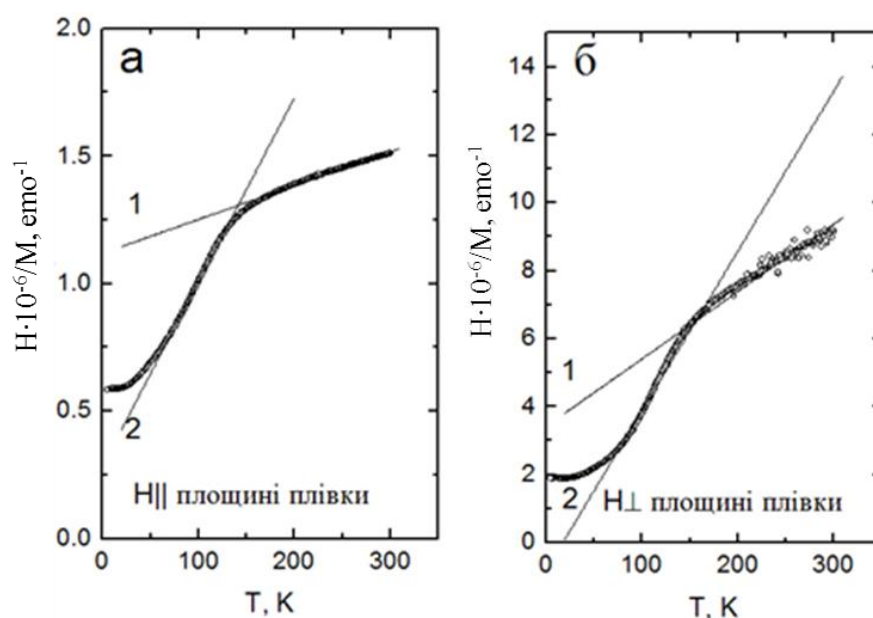


Рис. 3.19 Температурні залежності обернених dc -сприйнятливостей (крапки) гетероструктури TiN/Fe у магнітному полі $H = 100$ Е паралельному (а) і перпендикулярному (б) площині підкладки. Прямі лінії 1 і 2 отримані шляхом підгонки під закон Кюрі-Вейсса (3.1) для магнітної сприйнятливості ансамблю суперпарамагнітних наночастинок заліза відповідно у високо- і низькотемпературній області.

Досить великі величини парамагнітних температур можуть вказувати на сильні обмінні антиферромагнітні або магніто-дипольні взаємодії [124]. Очевидно, що обмінні взаємодії в силу свого короткодіючого характеру впливають на

магнетизм тільки на границях розділення магнітних кластерів. Тому основний внесок у парамагнітну температуру вносить магнітна диполь-дипольна взаємодія суперпарамагнітних частинок. У роботі [124] зазначено, що магнітні частинки сферичної форми з простими ґратками упорядковуються антиферомагнітно. Однак парна взаємодія може бути як антиферомагнітною, так і феромагнітною в залежності від кута θ між напрямком моментів і лінією, що з'єднує магнітні частинки. Зокрема, енергія w взаємодії пари паралельних магнітних моментів M_{cl} на відстані r один від одного визначається формулою:

$$w = \frac{M_{cl}^2}{r^3} (1 - 3\cos^2 \theta) \quad (3.2)$$

З (3.2) бачимо, що при $\theta < 55^\circ$ взаємодія феромагнітна, а при $\theta > 55^\circ$ - антиферомагнітна. Підставляючи в (3.2) значення магнітного моменту $M_{cl} = 1,2 \cdot 10^{-16}$ емо при $r = 2R_{cl} = 50 \text{ \AA}$ і $\theta = 60^\circ$, одержуємо $w/k_B = 196 \text{ К}$. Таким чином, дипольна взаємодія може вносити істотний вклад у парамагнітну температуру Кюрі. З іншого боку, у випадку тільки парної взаємодії кластерів, далекий антиферомагнітний порядок у такій системі не реалізується.

На рис. 3.20 представлені петлі гістерезису при $T = 5 \text{ К}$ в магнітному полі, паралельному і перпендикулярному площини плівки. Найбільш виразний прояв анізотропії спостерігається в полях до 10 кЕ. Для визначення магнітного моменту насичення M_S використовувався наступний закон наближення до насичення [125]:

$$M(H) = m_s - \frac{a_0}{H} - \frac{b_0}{H^2} - \frac{c_0}{H^3} \quad (3.3)$$

Далі шляхом підгонки в області великих полів (див. суцільна лінія на рис. 3.19) одержуємо величину $M_S = 2,676 \cdot 10^{-3}$ емо. Очевидно, що анізотропія слабо впливає на величину M_S . За даними рис. 3.20 були визначені поля коерцитивності $H_{C\parallel} = 424 \text{ Е}$ і $H_{C\perp} = 490 \text{ Е}$ при температурі $T = 5 \text{ К}$ для поля паралельного і перпендикулярного площини плівки.

Використовуючи дані експерименту, виконаємо деякі чисельні оцінки параметрів зазначеної гетероструктури. Зокрема, використовуючи (3.1) і знаючи величини константи Кюрі і M_s , легко знайти величину магнітного моменту $M_{cl.}$ суперпарамагнітної частинки. Результати наведені в таблиці 3.3. Слід зазначити, що з ростом поля, паралельного або перпендикулярного площині плівки, розмір кластера відповідно зменшується або збільшується. У припущенні сферичної форми наночастинки заліза оцінка її радіуса ґрунтувалася на величинах магнітного моменту Fe рівного $2,22\mu_B$, постійної ОЦК ґратки $a = 2,87 \text{ \AA}$ [121]. Це дало можливість встановити число атомів Fe і елементарних комірок N_{cell} у магнітній частинці, виходячи з об'єму кластера $V_{cl.} = a^3 N_{cell}$ і радіуса частинки $R_{cl.} = \left(\frac{3V_{cl.}}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$. У цьому випадку для заліза об'ємна намагніченість насичення дорівнює $m = 1748 \text{ емо / см}^3$ [125].

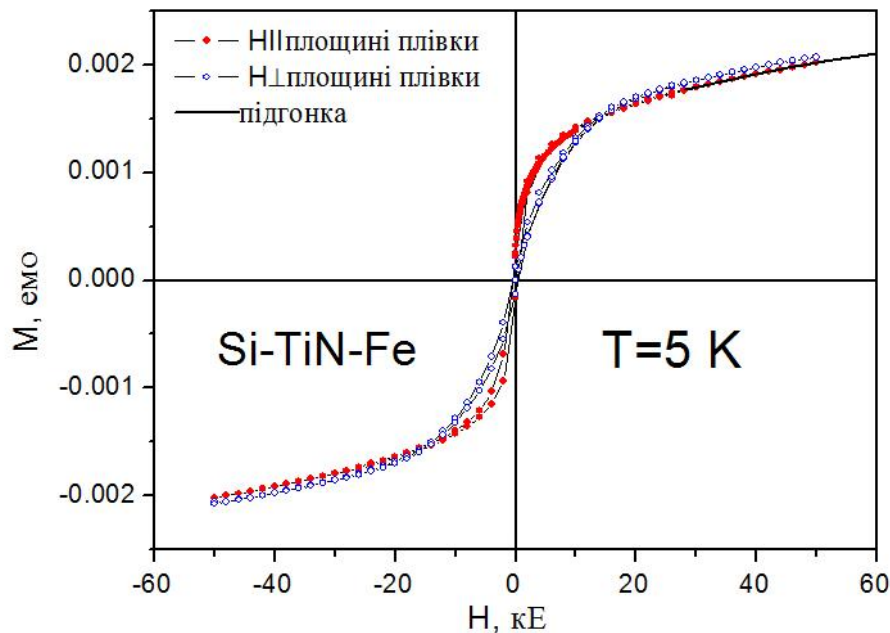


Рис. 3.20 Польові залежності магнітного моменту гетероструктури TiN/Fe: крапки - експеримент у полі паралельному (●) і перпендикулярному (○) площини плівки, суцільна лінія – результат підгонки.

Таблиця 3.3 Параметри магнітних кластерів, визначені за допомогою підгонки законів Кюрі-Вейсса (3.1) і наближення до насичення (3.3) до експериментальних даних щодо температурній і польовій залежностям магнітного моменту гетероструктури TiN/Fe.

H , Е	$H//$ площині підкладки				$H\perp$ площині підкладки			
	C , $10^{-4}\cdot\text{емо}\cdot\text{К}$	θ , К	$M_{cl.}$, 10^{-16} емо	$R_{cl.}$, Å	C , $10^{-4}\cdot\text{емо}\cdot\text{К}$	θ , К	$M_{cl.}$, $10^{-16}\cdot\text{емо}$	$R_{cl.}$, Å
100	7,5	-840	1,2	25	0,6	-254	0,1	11,1
1000	4,9	-924	0,76	21,8	0,8	-418	0,13	12,2

Використовуючи експериментальні дані для коерцитивної сили $H_{C\parallel}$ і температури блокування T_B , проаналізуємо анізотропні властивості магнітних частинок і пов'язані з ними релаксаційні явища. Зокрема, при температурі T поле коерцитивності виражається через температуру блокування у виді [126]:

$$H_{coerr. T} = H_{coerr. (0)} \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_B}} \right) \cdot k, \quad (3.4)$$

де $H_{coerc}(0)=2K/m$ – коерцитивна сила при нульовій температурі, коефіцієнт $k=0,5$ враховує хаотичний розподіл магнітних моментів для нерівноважної намагніченості. Підставляючи в (3.4) $H_{coerr}(T)=H_{C\parallel}$ при $T=5\text{ К}$, для $T_B=42,2\text{ К}$ одержуємо величину константи анізотропії $K=1,1\cdot 10^6\text{ ерг/см}^3$, яка істотно більше константи анізотропії $K_{Fe}=4,6\cdot 10^5\text{ ерг/см}^3$ для монокристалічного заліза [127], що характерно для нанокристалічного стану. У цьому випадку зі зменшенням розміру магнітного кластера відношення поверхні до об'єму зростає, що, у свою чергу, приводить до росту анізотропії наночастинки. У роботі [128] зазначено, що для плівок з кластерами Fe розміром 3 нм у Ag матриці величина константи анізотропії дорівнює $2,4\cdot 10^6\text{ ерг/см}^3$, а найвища величина анізотропії $1,4\cdot 10^8$

ерг/см³ спостерігалася в SmCo₃ наночастинках. Слід зазначити, що об'ємну енергію E_{an} анізотропії наночастинки можна оцінити з відомого співвідношення Неєля: $KV_{\text{cl}} \approx 25k_b T_B$, а також з (3.4), знаючи магнітний момент наночастинки. У нашому випадку для поля $H=100$ Е паралельного площині плівки, відношення E_{an} з (3.4) до $25k_b T_B$ дає коефіцієнт 1.9, що вказує на наближений характер розрахунку об'єму наночастинки.

Приведений вище аналіз експериментальних даних дозволив встановити основні особливості магнітних і релаксаційних властивостей гетероструктури TiN/Fe, які визначалися, в основному, підсистемою заліза.

На рис. 3.21 представлені температурні залежності рівноважного M_{FC} (криві 1 і 3) і нерівноважного M_{ZFC} (криві 2 і 4) магнітного моменту плівкової гетероструктури TiN/Fe/C у магнітному полі $H = 100$ Е (а) і $H = 1$ кЕ (б) паралельному (криві 1 і 2) і перпендикулярному (криві 3 і 4) площини плівки Fe. З рис. 3.21 видно, що зразок має досить сильну магнітну анізотропію, а також демонструє релаксаційні явища, пов'язані з блокуванням магнітного моменту наночастинки при температурі, що змінюється в залежності від величини магнітного поля. При цьому значення магнітного моменту гетероструктур слабо залежать від температури на всій ділянці температурних вимірювань.

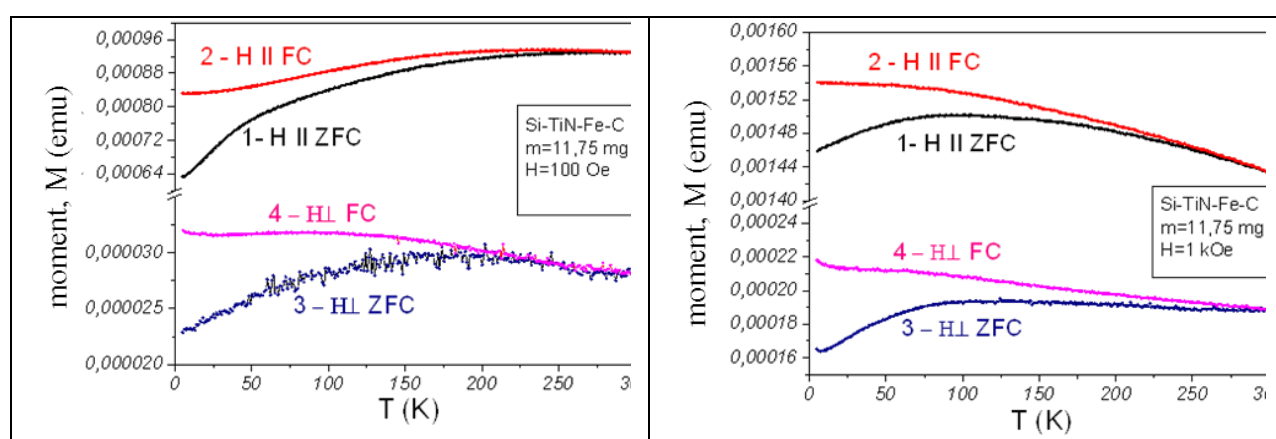


Рис. 3.21 Температурні залежності магнітного моменту гетероструктури TiN/Fe/C, охолодженої в магнітному полі (криві 1 і 3, FC процес) і в нульовому

магнітному полі (криві 2 і 4, ZFC процес). Магнітне поле ($H=100$ Е (а) і $H=1$ кЕ (б)) паралельне (криві 1 і 2) і перпендикулярне (криві 3 і 4) площині підкладки.

Тепер, використовуючи отримані результати, можна оцінити внесок у магнітну сприйнятливості вуглецевих наноструктур. Для цього з повної сприйнятливості плівки заліза з вуглецевими наноструктурами необхідно відняти магнітний внесок TiN/Fe. На рис. 3.22 представлені температурні залежності рівноважних (FC) магнітних сприйнятливостей для гетероструктур TiN/Fe/C (криві 1 і 2) і TiN/Fe (криві 3 і 4) у магнітних полях $H = 0,1$ і 1 кЕ паралельних площині плівки (крапки – експеримент, лінії – сплайн-інтерполяція). З рис. 3.22 видно, що з ростом величини магнітного поля магнітна сприйнятливості всіх зразків істотно зменшуються. При цьому внесок вуглецю в сприйнятливості гетероструктури є визначальним.

На рис. 3.23 представлені рівноважна (FC) і нерівноважна (ZFC) магнітні сприйнятливості чисто вуглецевої підсистеми в полі $H = 0,1$ кЕ в площині плівки. З рисунка видно паулієвський характер поведінки магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ із квадратичною залежністю від температури в низькотемпературній області, який відповідає відомому закону для Фермі-систем:

$$\chi(T) = 2\mu_B^2 N(E)_{E=E_F} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} \left[\frac{N''(E)}{N(E)} - \left(\frac{N'(E)}{N(E)} \right)^2 \right] (k_B T)^2 \right\}_{E=E_F} \quad (3.5)$$

У високотемпературній області експеримент найкраще апроксимується залежністю:

$$\chi(T) = A + B\sqrt{T} + CT^2 \quad (3.6)$$

Слід зазначити, що густина енергетичних станів вуглецю на рівні Фермі низька. Тому спінова магнітна сприйнятливості вуглецевих наноструктур повинна бути низкою $\sim 10^{-8}$ емо /г. У нашому випадку різниця мас плівок TiN/Fe і TiN/Fe/C складала приблизно 10^{-3} г, тобто масова магнітна сприйнятливості для розглянутої системи наноструктур буде порядку 10^{-3} емо /г (див. рис. 3.23), тобто на 5 порядків вище, ніж для звичайних нанотрубок. Таким чином, у нашому випадку

колективізовані електрони заліза взаємодіють з вуглецевою підсистемою, істотно збільшуючи густину станів на рівні Фермі, що приводить до значного росту магнітної сприйнятливості гетероструктури TiN/Fe/C у порівнянні з величиною магнітної сприйнятливості для тієї ж структури без вуглецю (TiN/Fe).

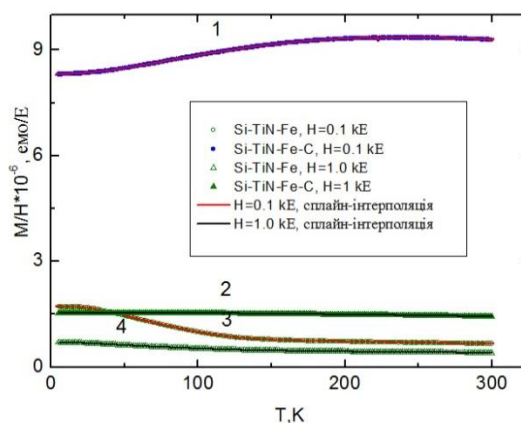


Рис. 3.22 Температурні залежності рівноважних (FC) сприйнятливостей для гетероструктур TiN/Fe/C (криві 1 і 2) і TiN/Fe (криві 3 і 4) в магнітних полях $H = 0,1$ і 1 кЕ в площині плівки (крапки – експеримент, лінії – сплайн-інтерполяція).

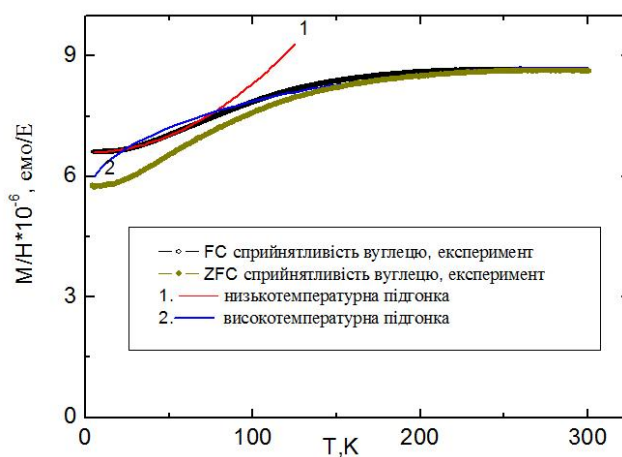


Рис. 3.23 FC (\circ) і ZFC (\bullet) сприйнятливості вуглецевих наноструктур в полі $H = 0,1$ кЕ в площині плівки. Лінії 1 і 2 - низькотемпературні і високотемпературні підгонки.

3.5 Електричні властивості гетероструктур TiN/Fe/C

При дослідженні електричних характеристик гетероструктур TiN/Fe/C було виявлено, що в залежності від режиму отримання зразків, форма кривих на ВАХ

буде істотно відрізнятися. ВАХ деяких зразків представлена на рис. 3.24. Але якщо на фінальній стадії отримання гетероструктури TiN/Fe/C, після завершення процесу PECVD, зразок витримувався в плазмі геліконного розряду в режимі «Плазмова колона», його ВАХ при кімнатних температурах демонстрували виникнення при напругах (в діапазоні кількох мілівольт) станів з диференціальним опором близьким до нуля [129, 130, 131] (рис. 3.25).

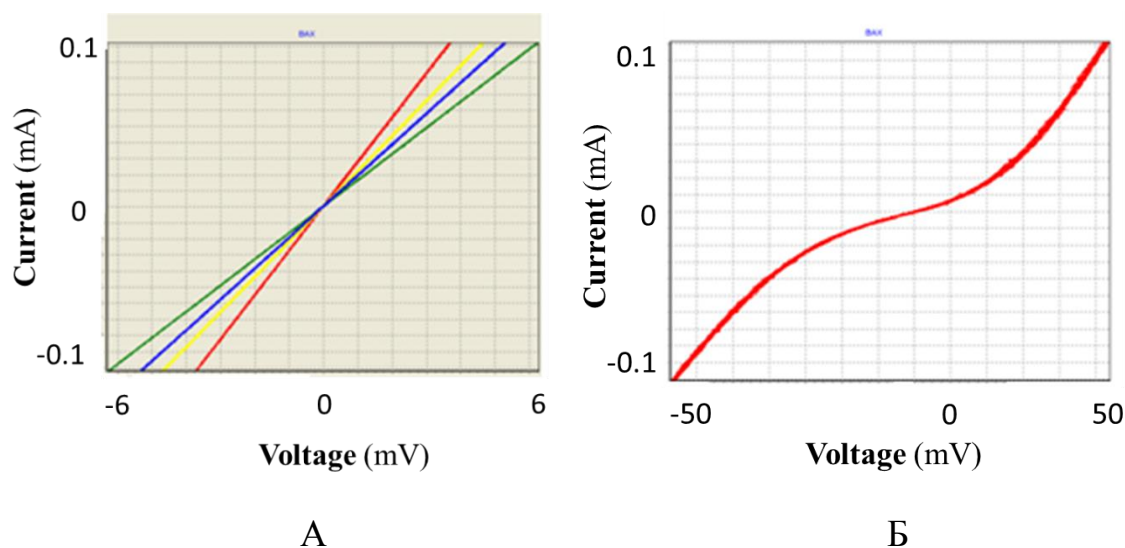


Рис. 3.24 Типи ВАХ гетероструктур TiN/Fe/C: лінійні (А) і з різним рівнем нелінійності (Б).

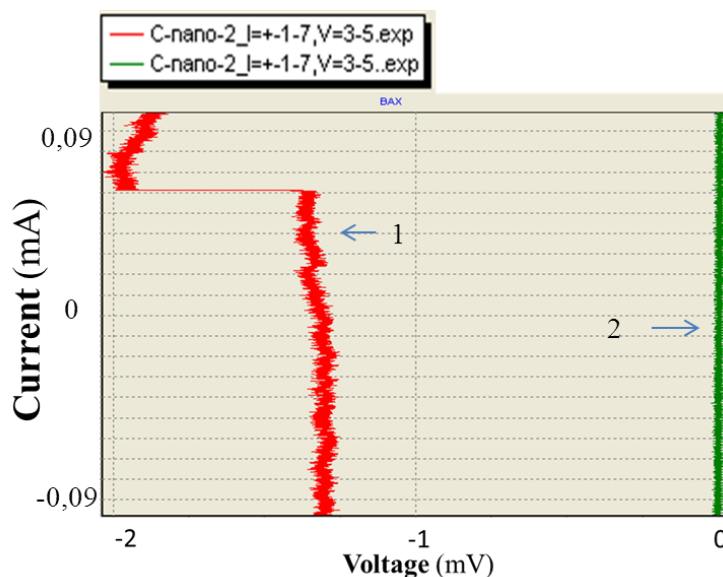


Рис. 3.25 Стани з нульовим диференціальним опором (при $V \approx 1,2$ мВ) (червона крива 1) і гігантською провідністю (при $V \approx 0$ мВ) (зелена крива 2) в гетероструктурах TiN/Fe/C.

На рис. 3.24 і 3.25 представлено ВАХ гетероструктур TiN/Fe/C при кімнатній температурі, що отримані 4-х зондовим методом. Струмові і потенційні електроди розташовувались на поверхні наноструктур. Відстань між контактами 1 мм. Контакти до поверхні структури формувалися притисканням через пластичне провідне середовище (в нашому випадку це пластичний метал – In).

Важливою особливістю цих стани є те, що можуть спостерігатися ВАХ приблизно з нульовим диференціальним опором при напрузі зміщення $V = 0$. В цьому стані отримуємо «гігантську» провідність зразка. За нашими розрахунками питомий опір ВНС при $T = 300$ К складає $1,2 \cdot 10^{-10}$ Ом·м, що приблизно на два порядки вище, ніж у міді. Струм при цьому міг досягати 100 мА, а його густина – $1,3 \cdot 10^4$ А/см².

Виникнення гігантської провідності може бути інтерпретоване в рамках тунельної моделі із врахуванням виникнення тунельної резонансно-перколяційної провідності. Р. Фейнман вивів основні положення квантової механіки, виходячи з таких постулатів [132]:

1. Імовірність події - це квадрат модуля комплексного числа, званого «амплітудою ймовірності».

2. Амплітуда ймовірності вираховується складанням вкладів всіх передісторій в конфігураційному просторі, тобто всіх шляхів, що з'єднують початкову та кінцеву точки. Уздовж одного шляху амплітуда ймовірності - добуток амплітуд ймовірностей на окремих ділянках.

3. Внесок історії в амплітуду пропорційний $e^{iS / \hbar}$, де \hbar - постійна Планка, S - дія на конкретному шляху, яка задається інтегралом за часом від лагранжіана уздовж відповідного шляху.

Для того, щоб знайти повну амплітуду ймовірності для даного процесу, потрібно підсумувати або проінтегрувати амплітуду в просторі всіх можливих передісторій системи між початковим і кінцевим станами, включаючи історії, які є абсурдними за класичними стандартами (наприклад, швидкості частинок на траєкторіях можуть перевищувати швидкість світла). У розрахунок амплітуди

одиначної частинки, яка рухається з одного місця в інше за заданий час, необхідно включати історії, в яких частинка описує химерний візерунок, в яких частинка «вилітає в космос» і летить назад, і так далі. Інтеграл по траєкторіях вважає всі ці амплітуди рівними за величиною (модулю), але які відрізняються по фазі (аргументу комплексного числа). При переході до класичного опису, вклади, які суттєво відрізняються від класичної історії, придушуються інтерференцією з вкладами схожих передісторій, але з протилежною фазою. Фейнман показав [132], що це формулювання квантової механіки еквівалентно канонічному підходу до квантової механіки, коли гамільтоніан квадратичний по імпульсу.

Амплітуда, обчислена за принципам Феймана, породжує рівняння Шредінгера для гамільтоніана, яке відповідає даній дії. Незважаючи на еквівалентність двох підходів, математичні розрахунки в методі Фейнмана набагато складніші традиційного підходу, заснованого на рівнянні Шредінгера. І тільки іноді вдається довести розрахунки до кінця. До такого випадку відноситься тунелювання в системах, що утворені паралельними шарами з різними властивостями (нормальні, магнітні, надпровідні шари). Найпростіше це робити на одновимірному прикладі. Розглянемо потенційний бар'єр. Електрон летить з точки А в точку В, між якими існує потенційний бар'єр. Можна розрахувати амплітуду ймовірності того, що електрон пройде крізь бар'єр, використовуючи підхід Блондера-Тінкхама-Клапвійка (БТК) $t_B = -i / (Z - i)$ [133]. Тут Z - безрозмірний параметр, пропорційний добутку висоти бар'єру на його ширину, $i = \sqrt{-1}$. Амплітуда ймовірності відбиття від бар'єру $r_B = -Z / (Z - i)$. Ймовірність проходження $T_B = |t_B|^2 = 1 / (1 + Z^2)$, а ймовірність відбиття $R_B = |r_B|^2 = Z^2 / (1 + Z^2)$ [133]. В сумі вони дають, як і належить, одиницю (електрон або пройшов, або відбився).

Тепер перейдемо до системи двох бар'єрів, між якими знаходиться провідний проміжок товщиною d , хвильовий вектор електрона дорівнює k . За Фейнманом [132] амплітуда ймовірності проходження через цей проміжок

дорівнює $s = \exp(ikd)$. Тепер ми повинні підсумувати всі шляхи за правилами Фейнмана. Перший шлях - проходження крізь перший бар'єр, проліт провідного проміжку і проходження крізь другий бар'єр - $t_B st_B$. Другий шлях - проходження через перший бар'єр, проліт проміжку, відбиття від другого бар'єру, проліт проміжку в зворотному напрямку, відбиття від першого бар'єру, проліт проміжку і проходження крізь другий бар'єр $t_B sr_B sr_B st_B$, і далі все ускладнюючи шляхи з наростаючим числом відбиття до нескінченності. Цей ряд підсумовується як геометрична прогресія:

$$t_{12} = t_B st_B + t_B sr_B sr_B st_B + t_B sr_B sr_B sr_B sr_B st_B + \dots = \frac{t_B st_B}{1 - sr_B sr_B} \quad (3.7)$$

Розшукувана ймовірність $T_{12} = |t_{12}|^2$. Уявимо собі, що ми маємо справу з сильно неоднорідною структурою, де в різних ділянках двобар'єрного переходу товщина d змінюється в широких межах, так що добуток kd змінюється від нуля до π . Побудуємо ймовірність як функцію kd (рис. 3.26). Це визначить нам ймовірність проходження в різних точках переходу для бар'єрів з $Z = 1$ (низький бар'єр - червона крива 1) і $Z = 10$ (високий бар'єр - зелена крива 2).

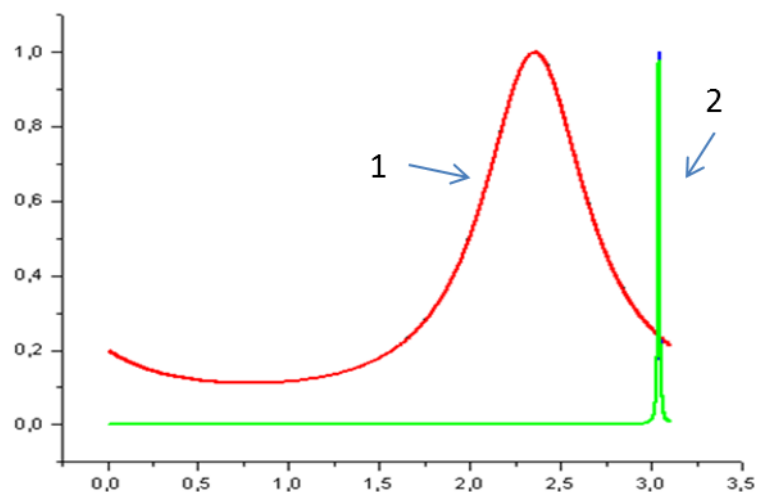


Рис. 3.26 Ймовірність проходження електрона крізь два бар'єри в сильно неоднорідній структурі для бар'єрів різної величини ($Z = 1$ - низький бар'єр, червона крива (1), $Z = 10$ - високий бар'єр, зелена крива (2)).

Бачимо, що в більшості випадків ймовірність проходження електронів мала, але є такі добутки kd (тобто є такі ділянки), де ймовірність проходження стає рівною одиниці чи близькою до неї, незважаючи на наявність двох бар'єрів. Це і називають резонансним тунелюванням. Резонанс в тому сенсі, що хвилі відбиті і хвилі, які пройшли, інтерферують таким чином, що результуюча електронна хвиля проходить між двома бар'єрами з ймовірністю, яка близька чи дорівнює одиниці. Звичайно, ділянки, де реалізується резонансне тунелювання, займають дуже малу площу двобар'єрної структури, але весь струм йде фактично через них. Це зовсім не закоротки, тобто дефекти у виготовленні зразків, а результат квантовомеханічної інтерференції. Такі шляхи через приблизно однакові бар'єри, розділені приблизно однаковими проміжками, І.М. Ліфшиц назвав квантовими резонансно-перколяційними траєкторіями [134]. Ефект резонансного тунелювання може виникнути або в штучних структурах, що зробити вкрай складно, або в сильно розупорядкованих системах, де з величезної кількості різних варіантів на результат впливають тільки квантові резонансно-перколяційні траєкторії.

Звичайно, ділянки, де реалізується резонансне тунелювання, займають дуже малу площу двобар'єрної структури, але весь струм йде фактично через них. Якщо квантові резонансно-перколяційні траєкторії безперервні, то на ВАХ структури спостерігається стан з гігантською провідністю. Коли ці траєкторії перериваються, на ВАХ структур спостерігаються, так звані, ефекти електронної нестійкості, що призводять до перемикання структури під дією двополярної струмової розгортки між високоомним і низькоомним станами.

На рис. 3.27 показані такі ефекти перемикання на ВАХ експериментальної структури TiN/Fe/C між високоомним ($1,3 \cdot 10^{-2}$ Ом) і низькоомним ($3 \cdot 10^{-4}$ Ом) станами (1 – червона ВАХ) при кімнатній температурі. Повторні струмові інжекції призвели до зменшення величини гістерезису і росту провідності, що призвело до формування в структурі стану з гігантською провідністю ($R < 10^{-5}$ Ом при кімнатній температурі) і відсутністю гістерезису (2 - жовта ВАХ на рис.

3.27). Тобто проведені дослідження вказують як на можливість реалізації наднизьких значень опору для вуглецевих наноструктур, так і можливість реалізації мемристорної поведінки ВАХ.

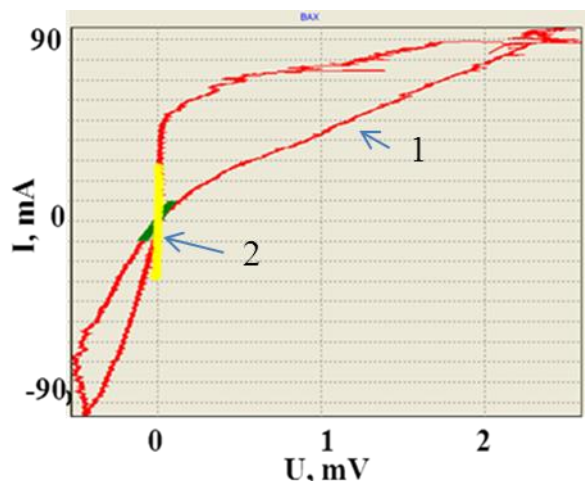


Рис. 3.27 ВАХ гетероструктур TiN/Fe/C при 310 К. Червона крива 1 – стан з ефектами електронної нестійкості; жовта крива 2 - стан з гігантською провідністю.

Мемристор (Memristor - скорочення від memory resistor) - це резистивное пристрій з власною пам'яттю [135]. Як відомо, існують чотири фундаментальні величини електричного кола: напруга v , струм i , електричний заряд q і магнітний потік ϕ . Функціональний зв'язок між ними визначається базовими елементами – опором R , індуктивністю L , ємністю C і мемристивністю M (рис. 3.28).

Теоретична концепція мемристора на основі нанорозмірних бінарних оксидів була запропонована в 2008 році і з тих пір спостерігається швидкий прогрес в розробці таких пристроїв. На сьогодні мемристор являється перспективним претендентом для реалізації на його основі нових поколінь пристроїв зберігання інформації [136].

В даний час розроблюється технологія створення мемристоров на основі ітрій-барієвого купрату (рис. 3.29), який пропонуються для створення нового типу пам'яті. Незважаючи на істотний прогрес в області мемристорних пристроїв, залишається ще ряд невирішених питань на шляху їх практичної реалізації. Одна з

таких проблем - це паразитний зв'язок між сусідніми комутаційними вузлами в інтегрованому мемристорному ланцюгу. Для її усунення запропоновані схеми, засновані на використанні додаткового (до кожного мемристора) транзистора. Однак таке рішення призведе до помітного збільшення розмірів комутаційних вузлів. Тому бажано знайти такі перемикаючі пристрої, ВАХ яких були б різко асиметричними по відношенню до поданої напруги. Отримані ВАХ вуглецевих структур відкривають можливість використовувати їх в якості елемента інтегрованої мемристорної схеми.

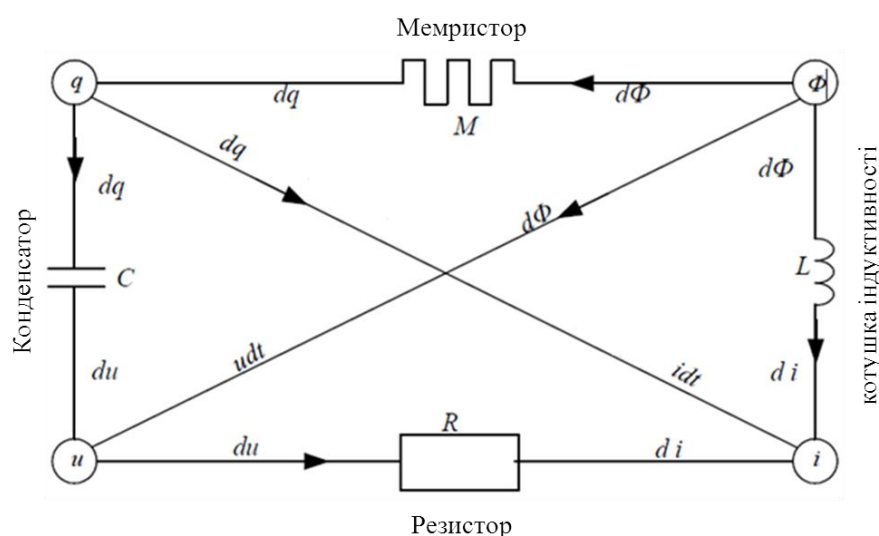


Рис. 3.28 Взаємозв'язок між фундаментальними величинами електричного кола.

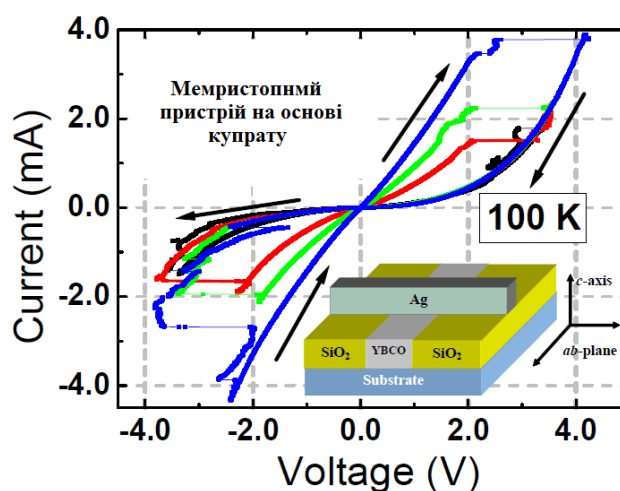


Рис. 3.29 Вольт-амперні характеристики гібридних структур на основі ітрій-барієвого купрату.

Зауважимо, що, згідно з першопринципними розрахунками [137], відхилення кривих струм - напруга від лінійності для упорядкованих двовимірних вуглецевих систем, розміщених між двома металевими електродами, не є істотними, тому гістерезисні характеристики наших вуглецевих плівок повинні бути симетричними відносно зміни полярності V , як це спостерігалось в роботі [138]. Скоріше за все, цей ефект пов'язаний із наявністю пасток, що заповнюються чи спустошуються залежно від напрямку електричного поля. Це означає, що опір зразка буде коливатися в часі з тим же періодом, що і струм, що протікає через нього (як у випадку контактів на основі складних оксидів перехідного металу [139, 140]).

На рис. 3.30 представлені ВАХ для зразка зі структурою TiN/Fe. Як бачимо, тут реалізується інший тип ВАХ, які характерні для контактів з від'ємним опором.

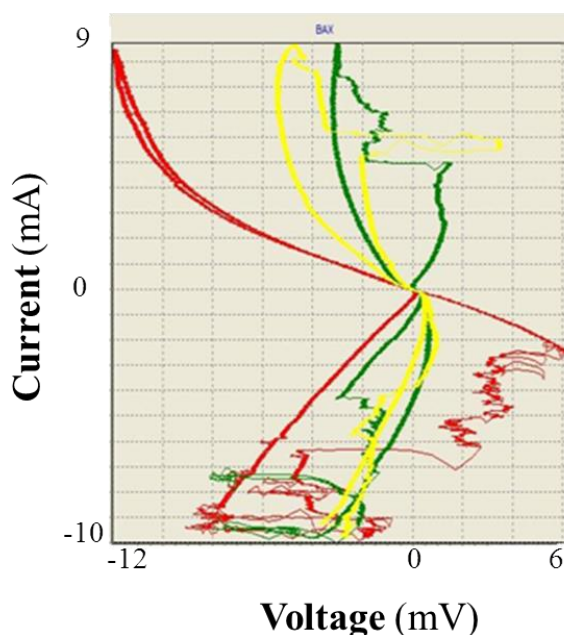


Рис. 3.30 Різні типи ВАХ наноструктур TiN/Fe при 310 К.

Так серед цих ВАХ (рис. 3.30) можна побачити перемикання різних гілок ВАХ між різними квадрантами (тобто реалізація від'ємного опору), а також перемикання між різними рівнями опору в рамках одного квадранту. На перший погляд це виглядає як неможливе, але, насправді, є дуже показовим

експериментом для з'ясування фізичних механізмів змін рівня опору. До цього часу існує дискусія, як адекватно трактувати механізми зміни рівня опору для різного типу мемристорів. Так частина авторів використовує ідею термічного розігріву, чимало авторів вважає доцільним використовувати ідеї електронної нестійкості у системах з сильною кореляцією або розглядати механізми електронної міграції, частина вважає, що ефект обумовлений контактними електростатичними полями (ефекти схожі на виникнення напівпровідникових бар'єрів або кулонівської блокади).

Якщо взяти до уваги ті обставини, що хоч в даному разі при дослідженні ВАХ був застосований чотирьохзондовий метод, практика застосування притискних контактів в разі можливості виникнення контактних напруг свідчить про можливість виникнення похибок. Так само було при дослідженнях ВАХ контактів на базі високотемпературних надпровідників (ВТНП). Доти, поки не було досягнуто низького рівня контактного опору за рахунок відпалу срібла в зоні контакту, дані різних досліджень ВАХ могли суттєво відрізнятися. Зауважимо, що так само у випадку досліджень ВАХ контактів на базі ВТНП можлива реалізація мемристорного типу поведінки ВАХ (така поведінка має місце, коли реалізують таку схему вимірів, що тільки один з чотирьох контактів вступає в «гру» - іншими словами, має істотно вищий опір). Тобто, якщо ми маємо ефект перемикавання між станами опору, обумовлений саме контактними електростатичними полями в разі чотирьохзондового методу, то можемо зіткнутися з випадком, коли стан контактів перемикається по черзі і можлива навіть реалізація на ВАХ ефекту від'ємного опору. Тільки якщо один з контактів має істотно вищий опір, то саме тоді можлива реалізація мемристорного типу поведінки ВАХ. Тоді стає зрозумілим, чому можливе таке різноманіття типів поведінки контактів. Коли в «гру» вступають (а саме змінюють резистивний стан і значення контактного електростатичного поля) по деякій черзі різні контакти, то в залежності від послідовності можливі різні типи поведінки ВАХ. І лише в разі, коли опір одного

з контактів значно більший за інші, ми можемо отримати мемристорний тип поведінки ВАХ.

Висновки до розділу 3

1. Аналіз структур плівок TiN/Fe, сформованих при різних енергетичних параметрах потоку іонів ГГДІПР, показав наявність монотонної залежності між лінійними розмірами утворених нанокластерів (в межах від 100 до 5 нм) та енергією потоку іонів (в діапазонах від 10–20 до 90–100 еВ). Таким чином, показана можливість керованого формування нанопорядкованого рельєфу в діапазоні 5-100 нм в залежності від умов формування плівкових структур.

2. Асистований циклічний вплив плазми гібридного геліконно - дугового реактора створює такі нерівноважні умови конденсації адсорбованих на поверхні атомів, що стає можливим створення регулярної нанокластерної структури поверхні. Так як формування наноструктурованого рельєфу поверхні плівок йде за умов конкуренції процесів адсорбції і десорбції атомів, формування та руйнування сформованих атомних та хімічних зв'язків при енергетичній релаксації іонів на поверхні до рівня рівноважних температур конденсату, то зсув енергетичних параметрів плазмового потоку істотно впливає на механізми формування нанорозмірного рельєфу на поверхні отриманих плівкових структур. Дані атомно-силової мікроскопії свідчать про можливість керованого формування нанорозмірного рельєфу на поверхні отриманих плівкових структур.

3. Встановлено суперпарамагнітний характер поведінки магнітного моменту наноструктурованих гетероструктур TiN/Fe і TiN/Fe/C. За даними температурних і польових залежностей магнітного моменту плівки з урахуванням температури блокування моменту наночастинки визначені її середній розмір і величина анізотропії. Отримані результати підтверджують можливість істотного збільшення коефіцієнта анізотропії заліза в наноструктурованому стані для реалізації кінцевої мети - збільшення щільності магнітного запису.

4. Продemonстровано визначальний внесок вуглецевих наноструктур у магнітну сприйнятливість гетероструктур TiN/Fe/C у порівнянні з аналогічною величиною для тієї ж структури без вуглецю. У даному випадку реалізується магнетизм колективізованих електронів з досить великою величиною паулієвської магнітної сприйнятливості.

5. Реалізація суттєво різних мод механізмів осадження вуглецевих наноструктур (тангентальної та нормальної моди осадження) обумовлена різними швидкостями синтезу. Особливої уваги заслуговують виявлені у гетеросистемах TiN/Fe/C ефекти електронної нестійкості, які характерні для сильнокорельованих електронних систем. Ефекти електронної нестійкості призводять до перемикання системи під дією струмової інжекції між високоомним ($1,3 \cdot 10^{-2}$ Ом) і низькоомним ($3 \cdot 10^{-4}$ Ом) станами з ефектом колосального електроопору ≈ 100 .

6. Виявлено формування в гетероструктурі TiN/Fe/C стану з екстремально високою провідністю ($R < 10^{-5}$ Ом при 310 K), що може бути передумовою одержання екстремально високої провідності при кімнатних температурах.

Результати досліджень викладені у публікаціях [119 - 121, 123, 129, 130, 131, 140].

4 ІОННО-ПЛАЗМОВИЙ СИНТЕЗ ПЛІВКОВИХ СТРУКТУР AlN НА ПІДКЛАДКАХ МОНОКРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ І ГНУЧКИХ ПОЛІМЕРНИХ ПІДКЛАДКАХ

4.1 Мультиспектральні фільтри

Розвиток нової генерації систем навігації, позиціонування і телекомунікації, таких як VLBI (Very Long Baseline Interferometry [141]) Глобальної Спостережної Системи VGOS (VLBI2010) потребує антен відносно малого (≤ 12 м) діаметру, оснащених високочутливими детекторами, робоча температура яких 10 – 15 К, що працюють на прийом інформаційних сигналів у широкосмуговому мікрохвильовому частотному діапазоні 2-36 ГГц. При цьому важливо блокувати вплив фонового теплового випромінювання від вхідного вікна кріостата, що знаходиться при температурі довкілля ≈ 300 К, на роботу високочутливих низькотемпературних детекторних пристроїв, що працюють в даних системах (рис. 4.1). В цьому випадку необхідне створення композиційних матеріалів з високими функціональними параметрами та заданими електрофізичними характеристиками - мультиспектральних фільтрів (МСФ). Важливою вимогою до МСФ є їх здатність пропускати випромінювання у визначених спектральних діапазонах і при цьому блокувати випромінювання з високим рівнем фонового шуму.

Один із шляхів досягнення бажаних характеристик кріогенних детекторних систем при забезпеченні їх високої надійності та стійкості до зовнішніх факторів впливу, полягає у використанні інфрачервоних бар'єрних фільтрів, які мають високе значення пропускання у ГГц діапазонах (напр., у S, X та Ka діапазонах (~ 2 - 36 ГГц) і аж до 1 ТГц), щоб забезпечити достатню прозорість для проходження мікрохвильових інформаційних сигналів. Такі фільтри повинні блокувати вплив ГЧ випромінювання на холодні елементи кріогенних детекторних систем.

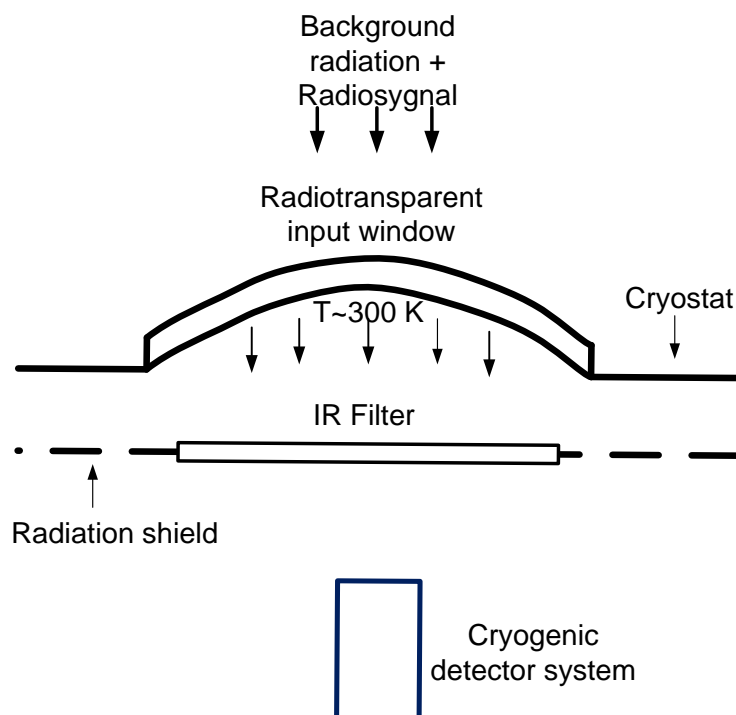


Рис. 4.1 Схема криогенної детекторної системи у криостаті з холодним фільтром.

Аналіз електромагнітного спектру в області, де розташований максимум випромінювання абсолютно чорного тіла (АЧТ) при кімнатній температурі (рис. 4.2), та проведені оцінки густини потужності випромінювання показали, що у спектральному діапазоні $\lambda \leq 5$ мкм частина густини потужності ІЧ випромінювання від фонового у цій ділянці електромагнітного спектру (при $T \approx 300$ К) складає $\approx 1,2$ %. Тобто частина спектру при $\lambda \leq 5$ мкм майже не приймає участь у процесах випромінювання об'єктів, що знаходяться при $T \approx 300$ К, і дуже мало впливає на розігрів низькотемпературних детекторів. При $\lambda \approx 5 - 10$ мкм частина потужності від фону складає ≈ 26 %, а при $\lambda \approx 10 - 25$ мкм - це ≈ 56 % від загальної густини потужності випромінювання фону. Загалом це складає ≈ 82 % порівняно з потужністю випромінювання у всьому спектральному діапазоні [142].

Тобто оцінки дають підставу зробити висновок, що для захисту низькотемпературних детекторів приймачів зазначених систем орієнтації МСФ повинні бути ефективними у діапазоні довжин хвиль 5-25 мкм. Для практичного

застосування ці фільтри мають бути виготовленими на тонких гнучких підкладках.

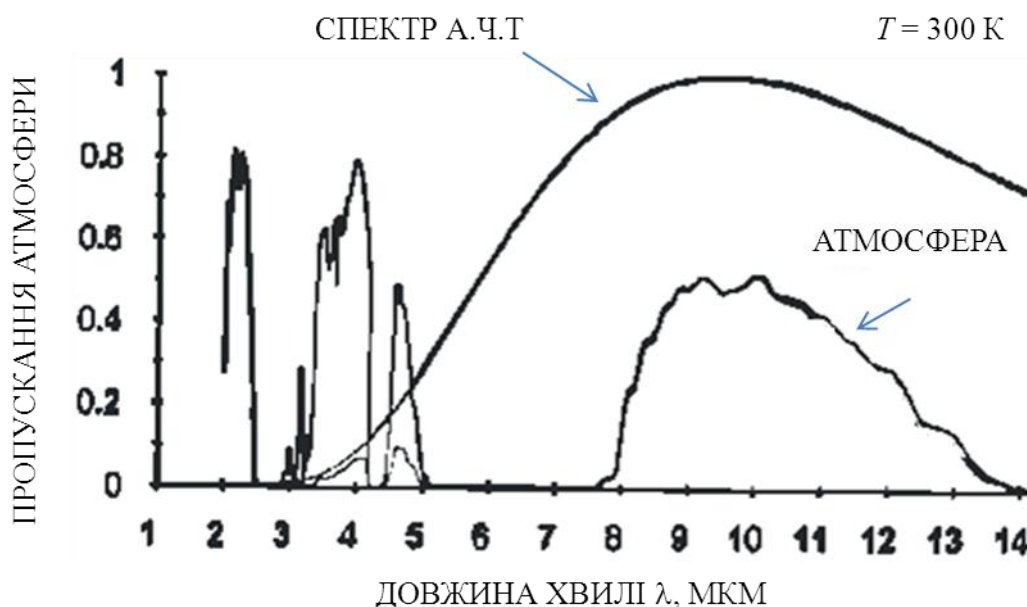


Рис. 4.2 Пропускання атмосфери та випромінююча здатність АЧТ (фонового випромінювання) при $T = 300$ К.

Вирішення зазначеної проблеми можливе шляхом розробки технології синтезу функціональних плівкових покриттів на гнучких діелектричних підкладках (основі). Таким матеріалом може бути полімерний матеріал тефлон (фторопласт), що широко використовується в мікрохвильовій техніці та кріогенних пристроях. Нижче наведено ряд характеристик тефлона:

Температура початку плавлення відповідно до стандарту ASTM D3418 для різних типів тефлона - від 260 до 327 °С.

Теплопровідність - 0,25 – 1 Вт/(м·К)

Відносна діелектрична проникність - від 2,1 до 2,3.

Тефлон має низький рівень ($\sim 0,25 - 1$ Вт/м·К при 25 °С) теплопровідності, низький рівень втрат в мікрохвильовому діапазоні електромагнітного випромінювання. Однак, існують суттєві проблеми при отриманні плівкових покриттів на тефлонових (фторопластових) підкладках при використанні класичних вакуумних технологій, так як тефлон хімічно інертний і через низьку

поверхневу енергію (насичення зв'язку фтору на поверхні) дуже важко забезпечити адгезію металевих плівок. Також, як було зазначено, для цього полімерного матеріалу характерна низька температура плавлення.

Пошук інших матеріалів, що за своїми властивостями можуть бути використані як діелектричні підкладки, дозволив зупинитися і на такому полімері як майлар. Нижче наведено ряд характеристик майлара:

Температура початку плавлення відповідно до стандарту ASTM D3418 для різних типів майлара - від 121 до 260 °С.

Теплопровідність – 0,15 - 0,24 Вт/(м·К).

Відносна діелектрична проникність - від 2,8 до 3,7.

Щоб знизити вплив потоку ІЧ випромінювання в діапазоні $\lambda \sim 5 - 25$ мкм у фільтрах на основі тефлонових чи майларових плівок необхідне застосування у якості покриттів широкозонних напівпровідників (діелектриків) з легких атомів (або нанопокриттів з них), щоб вони мали смугу залишкових променів (спектральна область між частотами повздовжніх та поперечних оптичних фононів) у ІЧ областях спектру, в яких потрібно реалізувати фільтри. У цих областях спектру відбивання може сягати $\sim 100\%$, що не приведе до залишкового нагріву фоновим випромінюванням і захистить високочутливі кріогенні детектори (рис. 4.3).

Унікальний комплекс фізичних і хімічних властивості нітриду алюмінію (AlN) (таблиця 4.1) робить цей матеріал привабливим для використання в цілому ряді напрямків електроніки. Так композиція високої теплопровідності, низьких діелектричних втрат, високого рівня ізолюючих характеристик зробили цей матеріал перспективним для застосувань у надвисокочастотних (НВЧ) пристроях з великим рівнем потужності.

Беручи до уваги властивості тефлону і майлару (низький рівень втрат у мікрохвильовому діапазоні, низька прозорість в частині інфрачервоного діапазону, низька теплопровідність) та властивості нітриду алюмінію (низький рівень втрат у мікрохвильовому діапазоні, унікально велика теплопровідність)

стає дуже привабливим створити багатошаровий композиційний матеріал AlN-тефлон чи AlN-майлар і використати його як МСФ.

Таблиця 4.1 Фізичні властивості AlN

Властивість	Одиниця вимірювання	Величина
Теоретична густина	г/см ³	3,12
Теплопровідність при 293 К	Вт/(м·К)	180
Температура плавлення	°С	2400
Міцність під час:	МПа	200 – 250
згинання		1500
стиснення		270
розтягу		
Мікротвердість	ГПа	12,0

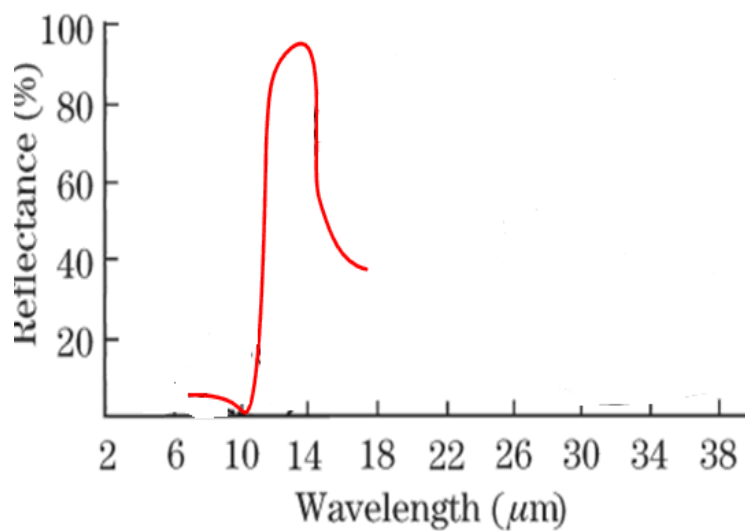


Рис. 4.3 Спектральні залежності відбивання монокристалічного AlN із смугою залишкових променів (Restrahlen band) [143].

Нам не вдалося виявити посилання в літературі на отримання тонких плівок оксиду алюмінію іонно-плазмовим нанесенням на термолабільні тонкі полімерні плівки.

4.2 Формування іонно-плазмових конденсатів AlN на підкладках монокристалічного кремнія і гнучких полімерних підкладках тефлон і майлар

4.2.1 Модифікація технологічних процесів для осадження плівок на термолабільні підкладки

Як було зазначено, перспективною особливістю розроблених нами технологічних процесів є те, що при вакуумно-дуговому методі осадження синтез плівок йде в суттєво нерівноважних умовах під впливом інтенсивного високоенергетичного плазмового потоку, який конденсується на підкладку. Коли іони плазми потрапляють на поверхню підкладки, вони мають значну кінетичну енергія, яка знаходиться в діапазоні 10-150 еВ. Подача потенціалу на підкладку може збільшити цю енергію. Зазвичай, напругу на підкладці змінюють в діапазоні від 10 до 200 В. Якщо перевищити поріг розпилення (орієнтовно 300 – 500 В), то замість синтезу плівки на підкладці отримаємо процес розпилення підкладки іонним пучком. Така особливість дозволяє вести осадження плівок на підкладки без її нагріву.

Однак у випадку застосування вакуумно-дугового методу осадження плівок на термолабільні підкладки постає питання контролю та обмеження рівня термічного нагріву підкладки внаслідок плазмової обробки поверхні. Як було встановлено при попередніх дослідженнях, значні термічні навантаження на підкладку, як на стадії обробки в плазмі геліконного джерела, так і під час вакуумно-дугового осадження, можуть привести до деструкції підкладки або її значного пошкодження. Тому застосовувались різні технологічні прийоми зниження теплового навантаження. А саме:

1. Переривчасті цикли осадження, коли осадження проводилось в інтервалі часу t_1 , а в наступному інтервалі часу t_2 відбувалося охолодження підкладки.
2. Осадження на підкладку, яка оберталась під час плазмової обробки.

3. Осадження на підкладку, яка оберталась під час плазмової обробки з одночасним скануванням потоку часток, що осаджувались, за рахунок керування напрямком відхилення плазмового потоку зміною конфігурації магнітного поля у дрейфовій камері.

Застосування перерахованих технологічних прийомів дозволило знизити рівень термічних навантажень на підкладку та реалізувати осадження плівок на термолабільні підкладки. Застосування осадження на підкладку, яка оберталась під час плазмової обробки з одночасним скануванням потоку часток, що осаджувались, є новаторським технологічним рішенням і дозволило не тільки знизити рівень термічних навантажень на підкладку, а й реалізувати осадження плівок на термолабільних підкладках значної площі. При цьому не має принципових обмежень на збільшення площі осадження, крім розмірів камери, і в нашому випадку ця площа осадження плівок S могла досягати 100 см^2 .

При дослідження температурних режимів синтезу плівок нітриду алюмінію при геліконно-дуговому іонно-плазмовому формуванні композиційних покриттів була застосована термопара хромель-алюмель. При обробці столика для підкладок в плазмі геліконного джерела за 3 хв. його температура зросла на 50°C ; при обробці столика для підкладок в плазмі плазмово-дугового прискорювача за 3 хв. температура зросла на 70°C .

Для того, щоб отримувати одно і двосторонні плівки на поверхні прозорих термолабільних матеріалів, використовувався предметний столик, на якому кріпився зразок. Очищення поверхні термолабільного зразка здійснювалося геліконним джерелом плазми. Для цього зразок поміщався нижче оглядового вікна розрядної камери. Можливість обертання дозволяла розвертати зразок на 360° і здійснювати обробку в єдиному вакуумному циклі геліконним джерелом плазми двох протилежних поверхонь, щоб отримувати зразки з нанесеними плівками сполук алюмінію з одного чи з двох боків.

У даному конкретному випадку для очищення поверхні термолабільного матеріалу використовувався «щадний» режим роботи геліконного джерела

плазми, оскільки навіть короточасний вплив на тефлонову підкладку інтенсивного високоенергетичного стовпа «Плазмової колони» призводить до її миттєвого руйнування.

Особливістю «щадного» режиму є те, що реалізація геліконного іонно-плазмового розряду в режимі «Плазмова колона» здійснюється при тиску в розрядній камері гібридного іонно-плазмового реактора порядку 10^{-2} Торр і низьких значеннях постійного струму, що подається на магнітну котушку геліконного розряду. Струм, що подається на керуючу котушку, повинен бути максимальним. Час, протягом якого проводилася обробка плазмою поверхні досліджуваних зразків, становив 20 хвилин. Протягом цього часу при даному режимі роботи геліконного джерела плазми не відбувалося деградації досліджуваних зразків. Як показали подальші експерименти, інтервал часу, протягом якого відбувалася обробка поверхні зразків, і «щадний» режим роботи геліконного джерела плазми являються оптимальними для очищення і активації робочої поверхні зразків з термолабільних полімерних матеріалів.

Додаткова область іонізації біля поверхні досліджуваних зразків є також областю додаткового нагріву, що може і найчастіше призводить до локального нагрівання поверхні в разі обробки іонною плазмою термолабільних матеріалів з низькою температурою плавлення.

4.2.2 Синтез плівок AlN на підкладках монокристалічного кремнію, сапфіру та гнучких діелектричних підкладках тефлон і майлар

Установка на основі ГГДІПР дозволила реалізувати технологічні процеси синтезу плівок AlN на підкладках тефлон і майлар. Для вивчення особливостей синтезу плівок AlN, його впливу на властивості плівок AlN була відпрацьована технологія формування плівок AlN на модельних підкладках монокристалічного кремнію n-Si та сапфіру. Дані про експериментальні зразки і деякі технологічні режими синтезу наведені у таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 Технологічні режими отримання плівок AlN

№	Місце підкладки	Тиск Торр	Струм дуги, А	Підкладка	Час, хв.
V1	А	$3 \cdot 10^{-3}$	40А	Si	2
V2	А	$3 \cdot 10^{-3}$	40А	Si	8
V3	А	$3 \cdot 10^{-3}$	40А	Si	1,5
V4	А	$3 \cdot 10^{-3}$	40А	Si	2
V5	А	$3 \cdot 10^{-3}$	40А	Si	2
V6	А	10^{-2}	40А	Si	2
V7	А	10^{-2}	40А	Si	8
V8	А	10^{-2}	40А	Si	4
V9	Б	10^{-2}	40А	Тефлон, майлар	1
V10	Б	10^{-2}	40А	Тефлон, майлар	8
V11	Б	10^{-2}	40А	Тефлон, майлар	4
V12	Б	10^{-2}	40А	Тефлон, майлар	2
V13	Б	10^{-2}	40А	Тефлон, майлар	1
V14	Б	10^{-2}	40А	Тефлон, майлар	17
V15	Б	10^{-2}	40А	Тефлон, майлар	30
V16	А	$3 \cdot 10^{-2}$	40А	Si	3цикли по 3хв=9
V17	А	10^{-2}	40А	Si	-“ -
V18	А	$3 \cdot 10^{-3}$	40А	Si	-“ -
V19	А	$3 \cdot 10^{-3}$	40А	Si	-“ -
V20	А	$3 \cdot 10^{-2}$	40А	Si	-“ -
V21	А	10^{-2}	40А	Si	-“ -
V22	А	$3 \cdot 10^{-3}$	40А	Si	-“ -
V23	А	10^{-2}	40А	Si	-“ -
V24	А	$3 \cdot 10^{-2}$	40А	Si	0
V25	Б	10^{-2}	40А	Тефлон, майлар	17
V26	Б	$3 \cdot 10^{-3}$	40А	Тефлон, майлар	9
V27A	Б	10^{-2}	40А	Тефлон, майлар	10ц по 3хв=30
V27	Б	10^{-2}	40А	Тефлон, майлар	60
V28	Б	10^{-2}	40А	Тефлон, майлар	13ц по3хв=39
V29	Б	10^{-2}	40А	Тефлон, майлар	13ц по3хв=39
V30	А	10^{-2}	40А	Si	10
V31	А	10^{-2}	48А	Si	12
V35	С	$3 \cdot 10^{-2}$	40А	Si	5
V36	С	$3 \cdot 10^{-3}$	48А	Si	5
V37	С	$3 \cdot 10^{-2}$	40А	Si	10
V38	С	$3 \cdot 10^{-3}$	48А	Al ₂ O ₃	5
V39	А	$3 \cdot 10^{-3}$	48А	Si	10
V40	С	$3 \cdot 10^{-3}$	48А	Si	20

4.2.3 Рентгеноструктурні дослідження плівок нітриду алюмінію

Фазовий склад зразків плівок AlN контролювали за допомогою рентгенівського дифрактометра “PHILIPS x’pert” та ДРОН-2. У випадку рентген фазового аналізу зйомка проводилась в діапазоні кутів $2\Theta = 10 - 70^\circ$ зі швидкістю 0,5 град/хв.

В якості підкладок для осадження плівок AlN використовувалися монокристалічні підкладки n-Si орієнтації (100) і (111). Згідно даних міжнародного центру JCPDS, положення основних рефлексів кристалів AlN на дифрактограмі, отриманої при CuK α 1 випромінюванні з довжиною хвилі $\lambda = 0,15406$ нм, наступне: для орієнтації (100) AlN - $33,36^\circ$, (002) AlN - $35,91^\circ$ і (101) AlN - $38,03^\circ$ з відносною інтенсивністю рефлексів I , що дорівнює 999, 606 і 914, відповідно.

На рентгенограмах плівок AlN, осаджених на підкладку n-Si (100) (рис. 4.4) не було зафіксовано окремих рефлексів AlN. Поява рефлексу, розташованому при куті $44,8^\circ$, може бути приписана рефлексу (200) Al, при цьому також посилився рефлекс при куті $2\Theta \sim 22,5^\circ$, що співпадає з положенням рефлексу (100) Al.

Можна відзначити підняття фону в області малих кутів, що свідчить про наявність аморфної складової в структурі плівки. Однак, виключити присутність кристалічної фази також не можна, так як перший рефлекс підкладки n-Si із серії (L00) - $33,2^\circ$ по положенню міг збігтися з рефлексом (100) AlN - $33,36^\circ$.

На рентгенограмах плівок AlN, осаджених на підкладку n-Si (111) (рис. 4.5), присутні головні рефлекси плівок нітриду алюмінію: - (002) AlN (при $35,91^\circ$), (101) AlN (при $38,03^\circ$), а також рефлекс малої інтенсивності від (100) AlN (при $33,36^\circ$), що вказує на явне переважання в плівці кристалічних зерен (002) і (101) орієнтації. Однак слід зауважити, що при осадження AlN на підкладку n-Si (100), умови для утворення зародків AlN будуть істотно відрізнятися від випадку осадження на підкладку n-Si (111) і цілком можливо припустити переважання зерен AlN орієнтації (100) [144].

Загалом дані рентгеноструктурних досліджень плівок AlN дають підстави вважати, що отримані при кімнатних температурах зразки на підкладках n-Si (100) мають аморфну структуру та складаються, крім фази AlN, ще з фази металічного Al.

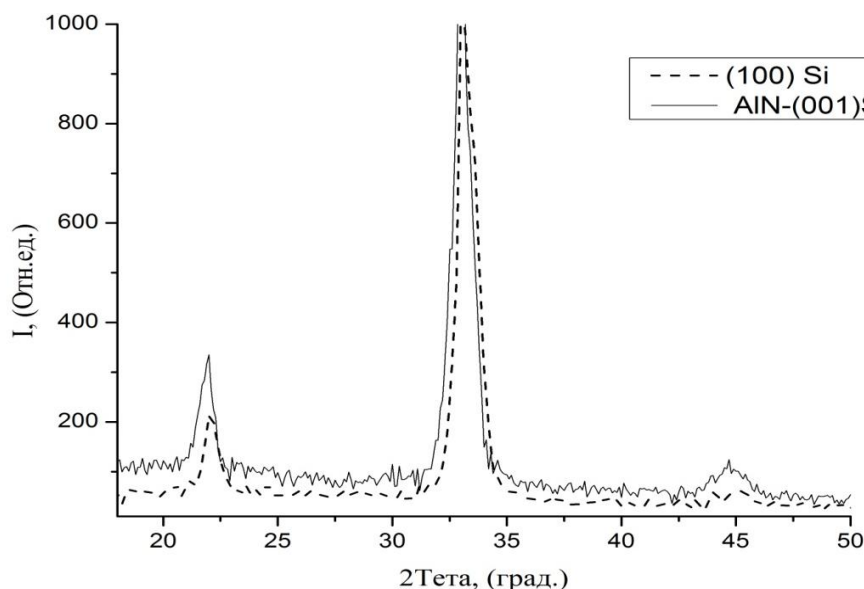


Рис. 4.4 Рентгенівська дифракція тонких плівок AlN на підкладці n-Si (100) та вихідної монокристалічної підкладки n-Si (100).

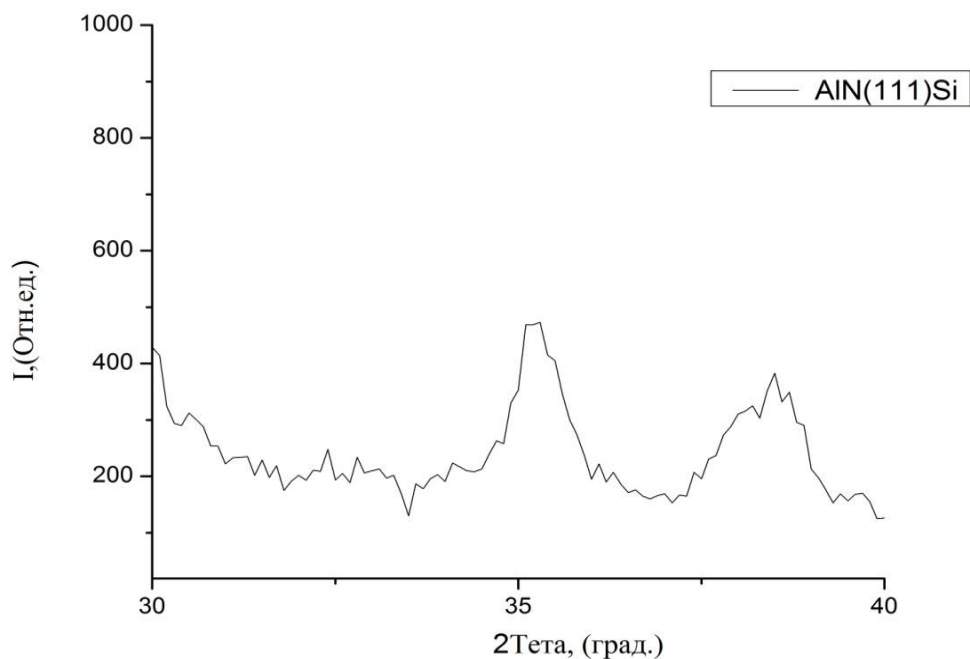


Рис. 4.5 Рентгенівська дифракція тонких плівок AlN на підкладці n-Si (111).

4.2.4 Морфологія поверхні плівок AlN на кремнії

Дослідження морфології поверхні плівок AlN були зроблені з використанням сканівних електронних мікроскопів ZEISS EVO 50XVP (з роздільною здатністю 2 нм при 30 кВ). При дослідженні зразків застосовували зображення SEI (Secondary Electron Image) та COMPO (Back Scattered Electron Image (Composition)).

Як відомо, при функціонуванні катодної плями ерозія поверхні катода приводить до генерації не тільки іонних потоків, але й макрочастинок - крапель матеріалу катода [61-66]. Макрочастинки мають розміри 0,1-10 мкм, але зустрічаються як більші, так і більш дрібні частки. Для того, щоб дослідити можливість фільтрування потоку плазми за допомогою магнітного фільтру з відхиленням потоку на кут 90^0 від прямолінійного руху, були вивчені мікроструктура поверхні зразків AlN, осаджених на монокристалічній підкладці кремнію в повернутих (рис. 4.7-4.16) потоках плазми в залежності від технологічних умов осадження. В ході цього дослідження були змінені декілька різних типів технологічних параметрів. А саме, для різних зразків (див. таблицю 4.2) ми змінювали:

- 1 - тиск робочого газу P у діапазоні $3 \cdot 10^{-2}$ - $3 \cdot 10^{-3}$ Торр;
- 2 - струм катодно-дугового розряду I у діапазоні 40-50 А;
- 3 - температуру підкладки T_s у діапазоні 20-400 °С;
- 4 - час обробки підкладки у геліконній плазмі t у діапазоні 0-300 сек.;
- 5 – час постійної роботи та інтервали спокою у діапазоні 0-90 сек.;
- 6 - геометричне місце розташування підкладки:

6.1 - місце А - радіально в центрі дрейфової камери по висоті $h = 25$ см від дна дрейфової камери (див. рис. 4.6) - це місце де немає прямого прольоту частинок із катодної плазми;

6.2 - місце Б - на каруселі радіально зміщене на 4 см від центру дрейфової камери по висоті $h = 25$ см від дна дрейфової камери (див. рис. 4.6);

6.3 - місце С - радіально в центрі дрейфової камери по висоті $h = 10$ см від дна дрейфової камери;

7 - паралельне та/або послідовне застосування геліконного та плазмово-дугового джерел плазми при осадженні плівок.

Насамперед ми перевірили вплив перших трьох параметрів. Так на рис. 4.5-4.6 наведені дані морфології поверхні зразків V22 та V24.

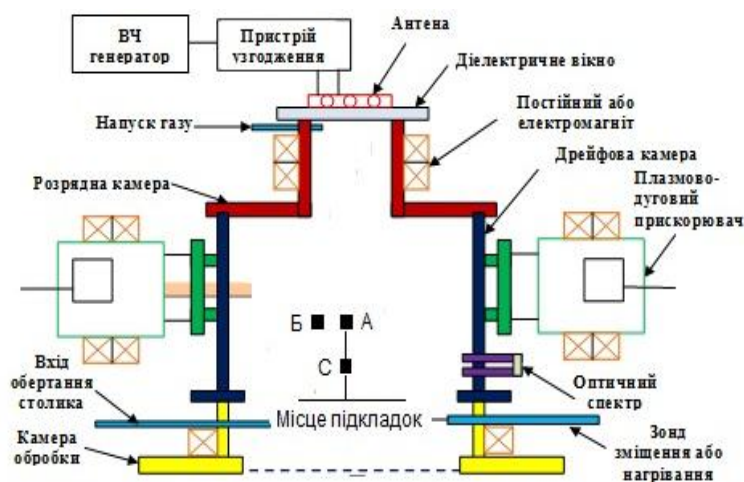


Рис. 4.6 Схема розташування підкладок у дрейфовій камері гібридного геліконно-дугового іонно-плазмового реактора.

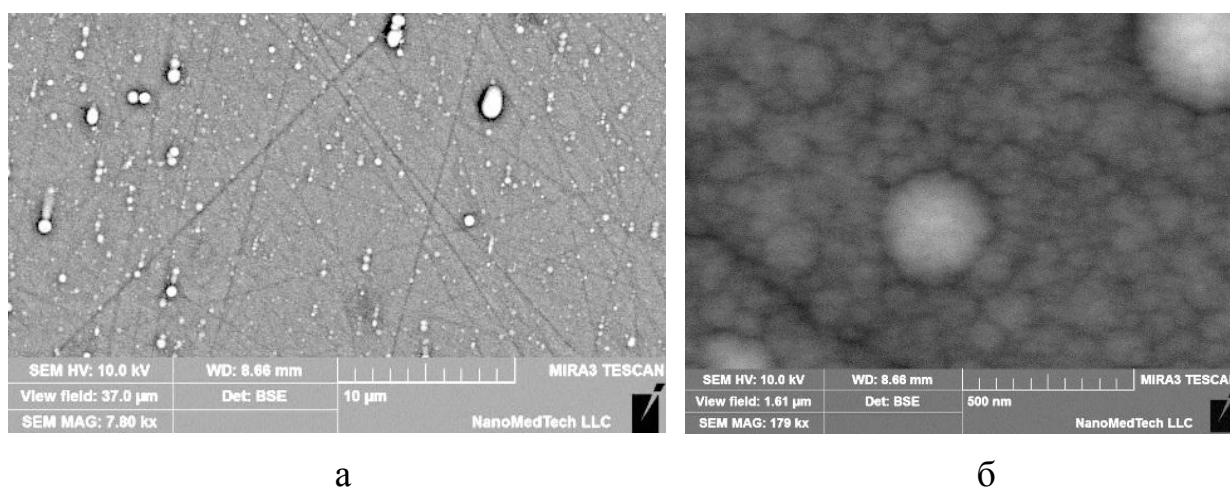


Рис. 4.7 Вигляд поверхні плівки AlN зразка V24., синтезованої на підкладці n-Si (100) при тиску робочого газу $P = 3 \cdot 10^{-2}$ Торр; місце розташування підкладки - А (при різних масштабах а та б).

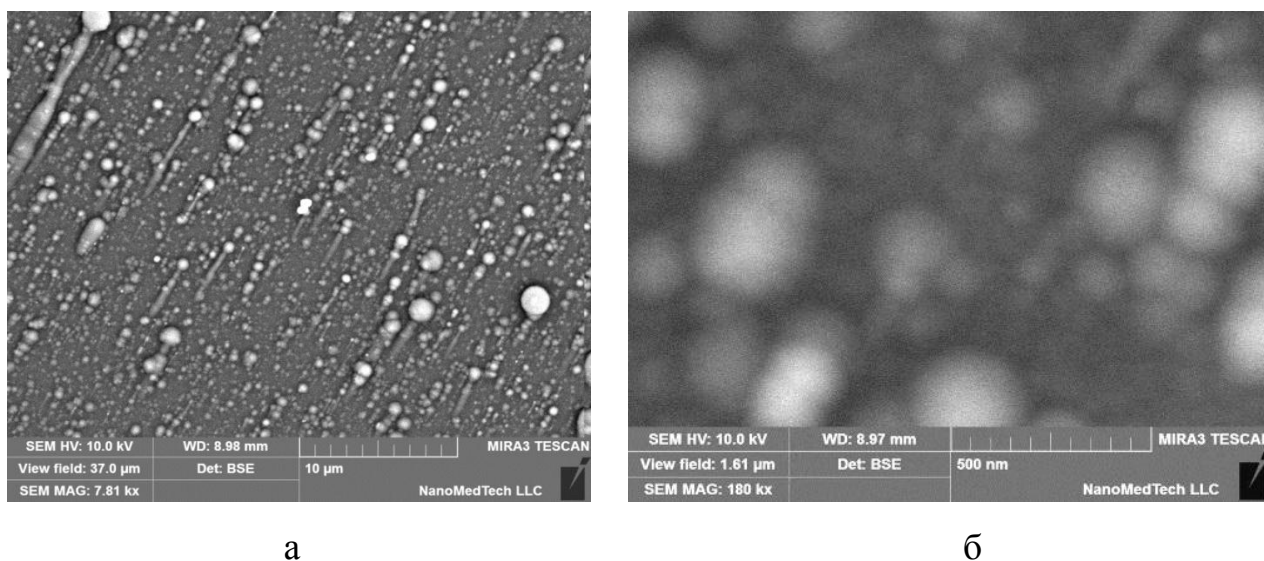


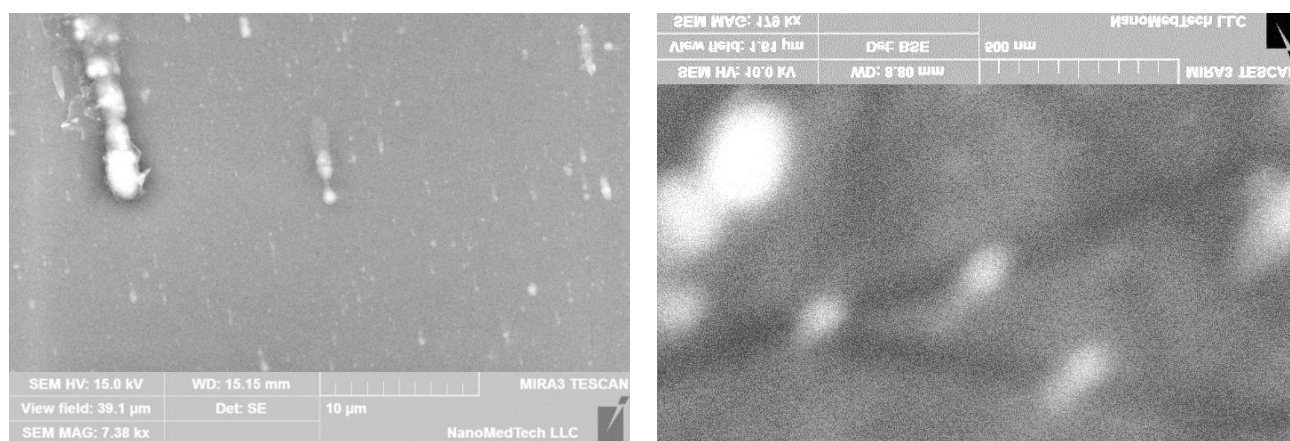
Рис. 4.8 Вигляд поверхні плівки AlN зразка V22., синтезованої на підкладці n-Si (100) при тиску робочого газу $P = 3 \cdot 10^{-3}$ Торр; місце розташування підкладки - А (при різних масштабах а) та б))

На рис. 4.7 та 4.8 можна побачити, що основним геометричним елементом структури поверхні є дрібні ($\sim 30 - 200$ нм), а також середні ($\sim 0,3 - 3$ мк) круглі агломерати, які можуть бути наслідком транспортування дрібних та середніх нанокрапель, що можуть заряджатися в плазмі та рухатися слідом за іншими зарядженими частинками, або конгломерати, які утворюються при конденсації.

Застосування фільтрації потоку плазми за допомогою магнітних систем відхилення дозволяє суттєво перешкодити попаданню мікрокапель на поверхню плівки. Але, як ми бачимо у випадку легкоплавкого катоду з алюмінію, частка крапель може становити головну частину потоку ерозійного матеріалу, а тому неможливо нехтувати процесами криволінійного поширення потоку нейтральної компоненти за рахунок актів відбиття частинок від стінок камери.

Якщо порівняти густоту дрібних та середніх крапель на рис. 4.7 та 4.8, то можна побачити, що зменшення тиску робочого газу до $3 \cdot 10^{-3}$ Торр по різному вплинуло на їх густоту. Так в цьому випадку ми бачимо суттєвий ріст густоти середніх крапель за рахунок збільшення довжини вільного пробігу у робочому газі, а також, можливо, і за рахунок зміни кутового розподілу вильоту нейтральної

компоненти із зони ерозії при зміні робочого тиску. При цьому густота дрібних нанокрапель зменшилася. Тут можна запропонувати два різних механізми, що пояснюють таку залежність. По-перше, за рахунок більш високої енергії частинок потоку плазми при низькому тиску робочого газу на поверхні може ефективно відбуватися асоціація саме дрібних крапель і формуватися щільна структура. Також для дрібних крапель можливий процес їх подальшого розігріву під час транспортування, що може мати місце для нанокрапель розміром 20-50 нм. Саме тому структура на рис. 4.8 більш груба. Густота великих крапель тут збільшена, можна побачити напрям їх руху по відношенню до підкладки (внаслідок тангенціального падіння на поверхню), а дрібні краплі асоційовані між собою та дають внеску у розвиток рельєфу поверхні.



а

б

Рис. 4.9 Вигляд поверхні плівки AlN зразка V31, синтезованої при одночасному застосуванні геліконного та дугового джерел плазми при осадженні плівок при тиску робочого газу $P = 10^{-2}$ Торр; місце розташування підкладки - А (при різних масштабах а та б).

На рис. 4.9 при різних масштабах бачимо вигляд поверхні плівки AlN зразка V31, синтезованої при одночасному застосуванні геліконного та дугового джерел плазми при осадженні плівок при тиску робочого газу $P = 10^{-3}$ Торр; місце розташування підкладки – А. При цих умовах осадження ще більш виразною стає тенденція придушення існування на рельєфі поверхні дрібних крапель - так на

рис. 4.9 б) ми бачимо тільки окремі нанокраплі 50 та 100 нм. При цьому на рис. 4.9 а) треба відзначити зменшення густоти великих крапель. Тобто режим одночасної роботи геліконного та дугового джерел плазми є ефективним методом зменшення негативного впливу крапельної компоненти при осадженні плівок нітриду алюмінію.

В таблиці 4.3 та на рис. 4.10 наведені дані хімічного складу плівки зразка V31, отримані енергодисперсійним аналізом.

Таблиця 4.3 Хімічний склад зразка V31

Спектр	C	N	O	Al	Si	Підсумок
Спектр	17.60	20.06	20.84	40.94	0.56	100.00

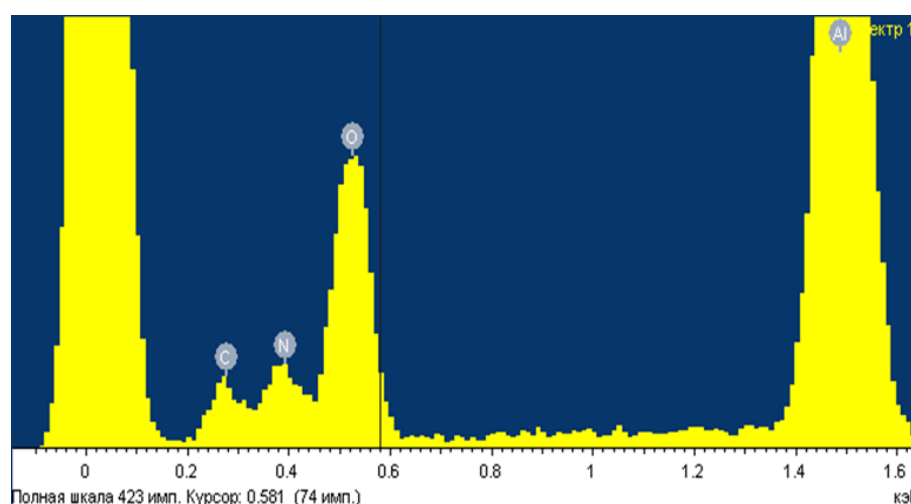


Рис. 4.10 Дані хімічного складу плівки зразка V31, отримані енергодисперсійним аналізом.

При проведенні досліджень хімічного складу зразок V31 був зафіксований на дослідному столику за допомогою вуглецевого скотчу, тому даними про вміст вуглецю в зразку можна знехтувати, але високий вміст кисню в зразку повинен мати пояснення. Як відомо, хімічна реакція між алюмінієм та азотом має значний активаційний поріг і тому температуру синтезу тримають більшою 700 °C або активують азот до атомарного стану. Як свідчить наші результати, при цьому

важливо, щоб і алюміній був також в активному атомарному стані, так як інакше ефективно йде окислення алюмінію навіть при незначних парціальних тисках залишкового кисню, а синтез нітриду алюмінію уповільнюється при відсутності активного стану алюмінію.

Для того, щоб придушити процес переносу мікрокрапель на поверхню підкладки, ми змінили розташування підкладки з місця А на С. За рахунок цього переносу став неможливий не тільки прямий пробіг між катодом та підкладкою для нейтральних часток, а й транспорт за рахунок одноразового відбиття перестав досягати цілі. На наступних рис. 4.11 - 4.16 наведені дані рельєфу та хімічного складу зразків V35, V36 та V37, які отримані при різних тисках робочого газу (V35, V36) та при одночасному застосуванні геліконного та дугового джерел плазми при осадженні зразка V37.

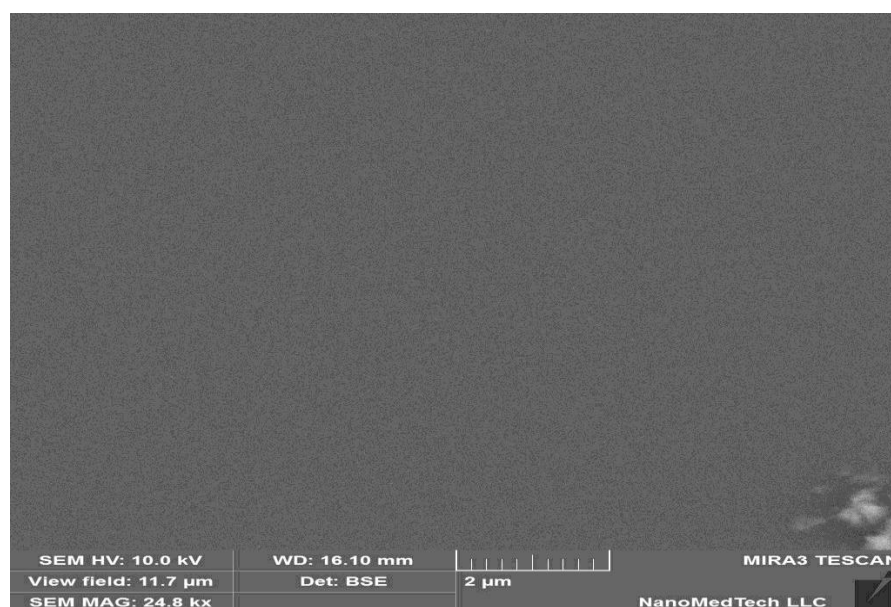


Рис. 4.11 Вигляд поверхні плівки AlN зразка V35, синтезованої при тиску робочого газу $P = 3 \cdot 10^{-2}$ Торр; місце розташування підкладки – С.

Таблиця 4.4 Хімічний склад зразка V35.

Спектр	N	O	Al	Si	Підсумок
Спектр 10кВ	41.86	15.43	23.99	18.73	100.00
Спектр 20кВ	38.01	12.80	7.22	41.97	100.00

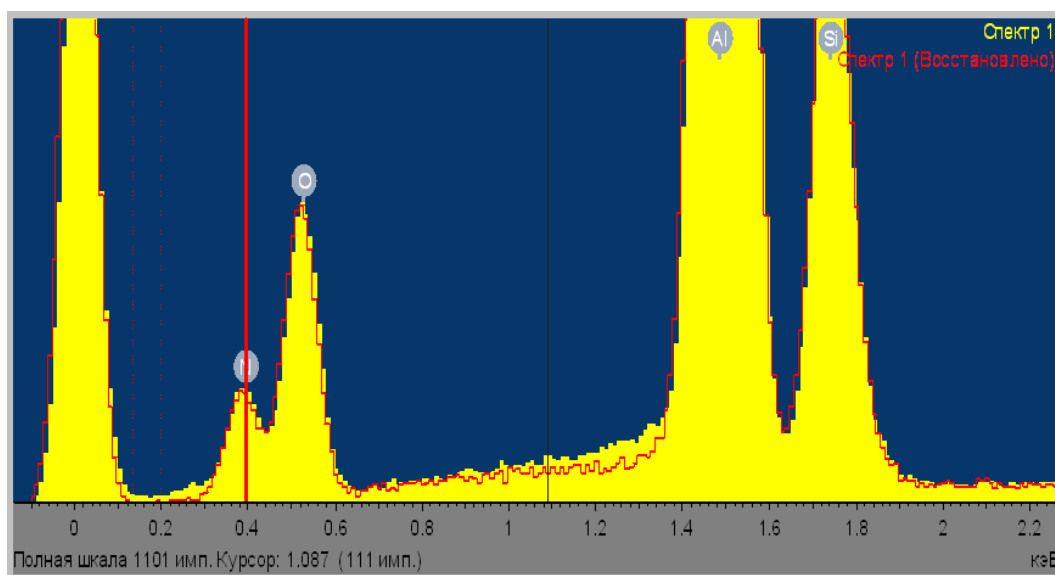


Рис. 4.12 Дані хімічного складу плівки зразка V31, отримані енергодисперсійним аналізом.

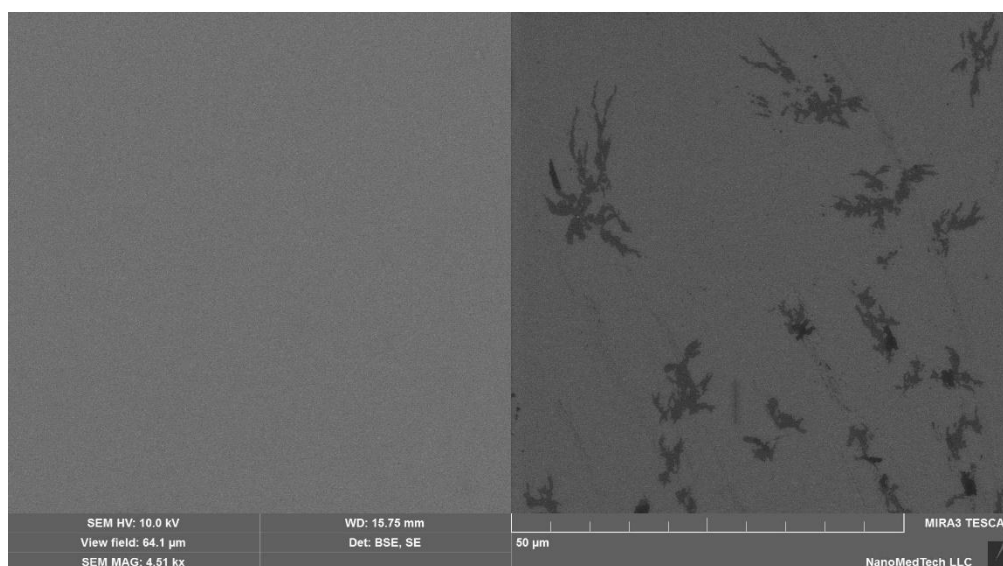


Рис. 4.13 Вигляд поверхні плівки AlN зразка V36, синтезованої при тиску робочого газу $P = 3 \cdot 10^{-3}$ Торр; місце розташування підкладки – С.

Таблиця 4.5 Хімічний склад зразка V36

Спектр	N	O	Al	Si	Підсумок
Спектр 10кВ	43.95	5.69	18.10	32.26	100.00

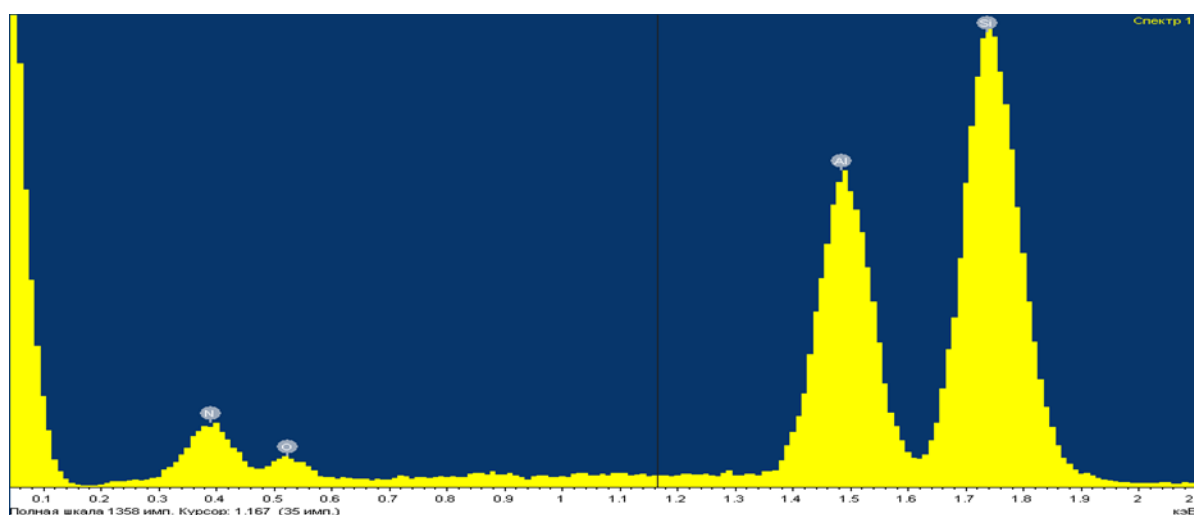


Рис. 4.14 Дані хімічного складу плівки зразка V36, отримані енергодисперсійним аналізом.

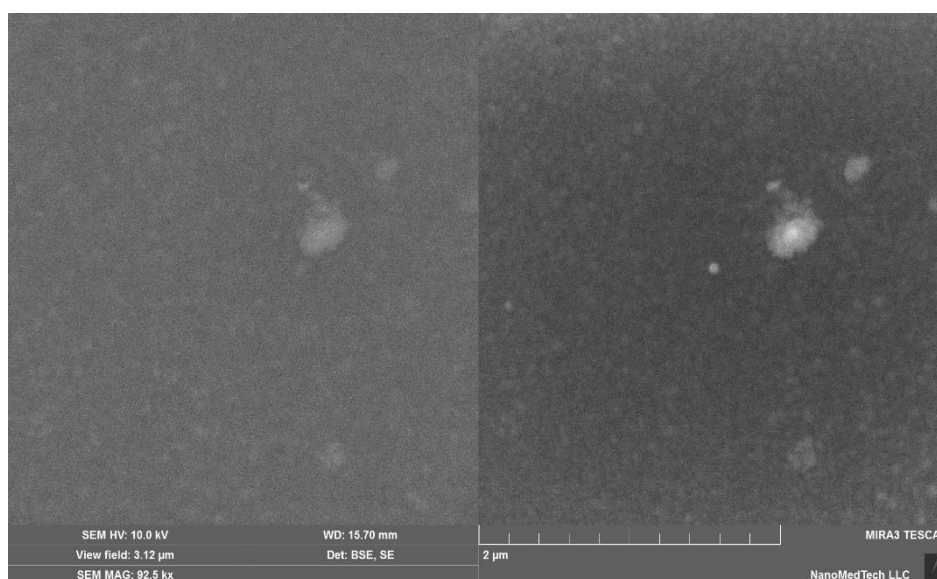


Рис. 4.15 Вигляд поверхні плівки AlN зразка V37, синтезованої при одночасному застосуванні геліконного та дугового джерел плазми при осадженні плівок при тиску робочого газу $P = 3 \cdot 10^{-3}$ Торр; місце розташування підкладки – С.

Таблиця 4.6 Хімічний склад зразка V37

Спектр	N	O	Al	Si	Підсумок
Спектр 10кВ	52.39	6.44	34.50	6.67	100.00

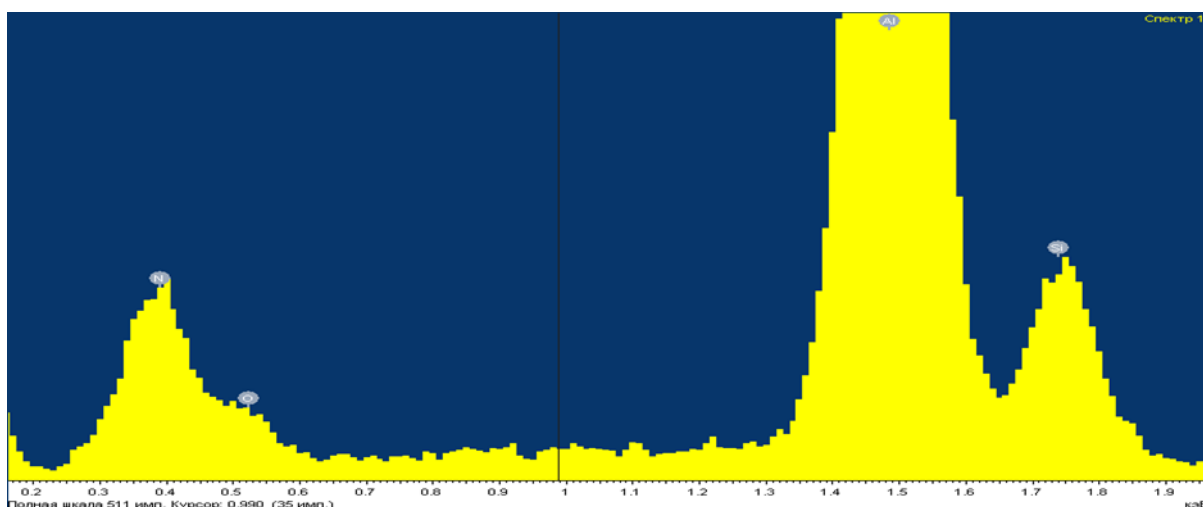


Рис. 4.16 Дані хімічного складу плівки зразка V37, отримані енергодисперсійним аналізом.

Якщо порівняти рельєф поверхні зразків V22, V24, V31 та V35, V36, V37, які були отримані в аналогічних технологічних умовах, слід відзначити суттєве покращення шорсткості поверхні, і, як наслідок, відсутність будь-якого контрасту на рис. 4.11 та 4.13. Саме відсутність мікрокапель в потоці часток на підкладку є головним чинником покращення рельєфу зразків. Тільки у випадку одночасного застосування геліконного та дугового джерел плазми при осадженні плівок на рис.4.15 можна побачити присутність тонкого рельєфу з розмірами 50 нм, який можна фіксувати як у вторинних електронах, так і у відбитих (ліва та права частина рис. 4.15).

Якщо проаналізувати дані хімічного аналізу, слід зазначити, що для аналізу тонких (товщиною меншою за 3 мкм) плівок краще використовувати низькоенергетичне збудження характеристичного випромінювання для покращення точності отриманих даних.

В усіх досліджених випадках ми маємо надстехіометричні сполуки алюмінію. Такі самі дані мають місце і в інших випадках застосувань високоенергетичних плазмових потоків при реакційних методах синтезу нітриду

алюмінію. Це пов'язане з можливістю утворення твердих розчинів азоту у нітриді за рахунок бомбування атомами та молекулами азоту поверхні конденсату плівки. Також слід зазначити, що вміст домішкового кисню за рахунок активації азоту при низьких тисках робочого газу зменшується, хоча в таких випадках його відносна концентрація є вищою. Тобто активність азоту є вирішальним фактором конкурентності хімічних реакцій в порівнянні з його відносною концентрацією.

Дослідження за допомогою сканівного зондового мікроскопа NanoScope IIIa Dimension 3000TM дозволило зробити оцінку дисперсності зерен структури плівок AlN в межах від 20 до 50 нм та зробити оцінку рівня шорсткості плівок, яка становить 1 – 1,5 нм (рис. 4.17), що узгоджується з результатами наших попередніх досліджень.

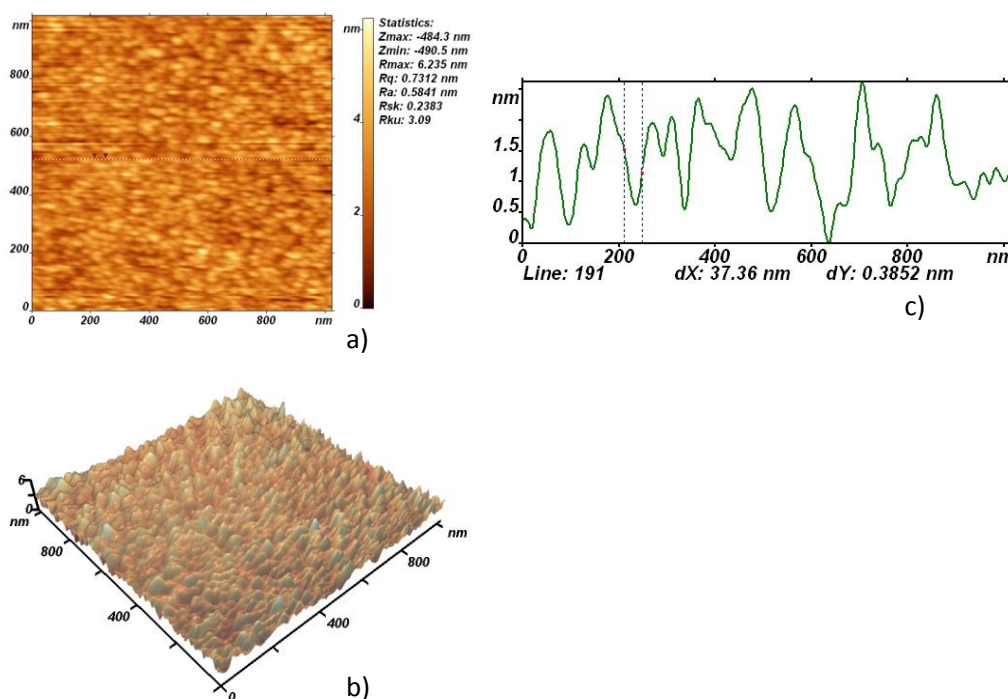


Рис. 4.17 Типове АСМ зображення поверхні плівки AlN, нанесеної на підкладку Si (111): а) топологія, б) тривимірне зображення, с) профіль вздовж лінії.

4.2.5 Морфологія поверхні плівок AlN на сапфірі

В нашому розпорядженні були підкладки сапфіру R типу Al_2O_3 (-1012), у яких було незначне відхилення площини зрізу підкладки від кристалографічного напрямку, так що на поверхні підкладки утворилась вініціальна поверхня з висотою терас $\sim 5 - 10$ нм та розмірами терас ~ 1 мкм. При цьому тераси були паралельні одна до одної. Така підкладка мала природню шкалу для оцінки шорсткості плівки, синтезованої на її поверхні, а саме: форму та висоту вініціальних терас. На рис. 4.18 наведено тривимірне зображення поверхні плівки AlN, синтезованої на підкладці Al_2O_3 (-1012) з вініціальною поверхнею.

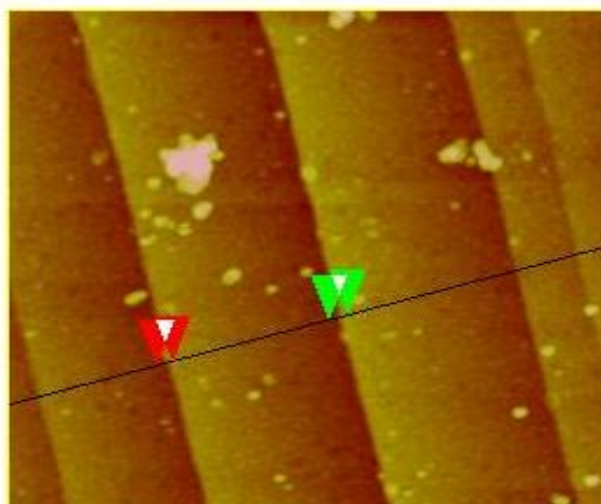


Рис. 4.18 Тривимірне зображення поверхні плівки AlN, синтезованої на підкладці Al_2O_3 (-1012) з вініціальною поверхнею.

Як можна побачити на рис. 4.19, при синтезі плівок AlN на підкладці Al_2O_3 (-1012) з вініціальною поверхнею, вихідний рельєф поверхні співпадає з рельєфом отриманої плівки AlN. Головною особливістю цього рельєфу є наявність на поверхні паралельних терас. Якщо проаналізувати вигляд профілю поперечного перетину плівки AlN на окремих терасах (рис. 4.19), то оцінка її шорсткості буде $1 - 1,5$ нм.

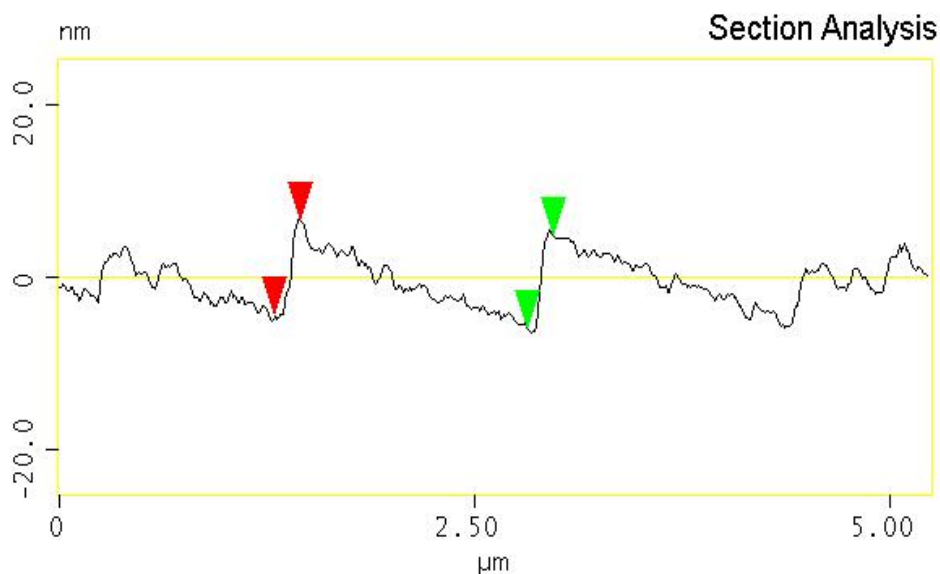


Рис. 4.19 Профіль поперечного перетину плівки AlN, синтезованої на підкладці Al₂O₃ (-1012) з вініціальною поверхнею.

Обробка в середовищі аргонної плазми геліконного розряду істотно не збільшує дефектний шар (~ 5 нм) на поверхні підкладки n-Si. Використання ВЧ плазми геліконного розряду дозволяє вести прецизійну обробку поверхні підкладки незалежно від рівня провідності підкладки.

Дифракційні методики дослідження плівок (рентгеноструктурний аналіз та електроннографічні дослідження) свідчать про аморфний або нанодисперсний стан отриманих плівок AlN.

Застосування фільтрації потоку плазми за допомогою магнітних систем відхилення дозволяє запобігти попаданню мікрокрапель на поверхню плівки і підкладки. Для того, щоб придушити процес переносу мікрокрапель на поверхню підкладки, ми змінили розташування підкладки з місця А на С. За рахунок цього для нейтральних часток став неможливим не тільки прямий пробіг між катодом та підкладкою, а й транспорт за рахунок одноразового відбиття перестав досягати цілі. За рахунок високої енергії частинок потоку плазми формується щільна структура плівки AlN.

4.2.6 Морфологія поверхні плівок AlN на гнучких полімерних підкладках майлара

За допомогою атомно-силової мікроскопії (АСМ) досліджено морфологію поверхні іонно-плазмових конденсатів на основі нітриду алюмінію. Для цих потреб використовувався сканівний зондовий мікроскоп “ФемтоСкан”, який призначений для візуалізації морфології поверхні і локальних властивостей зразків із субнанометровою просторовою роздільною здатністю на повітрі та в рідині.

Отримані АСМ-зображення, що відображають топографію поверхні підкладки майлар, представлені на рис. 4.20. Розмір сканування 5×5 мкм. Світлим кольором показані більш високі ділянки поверхні, темні тони відповідають нижчим областям рельєфу. Шкала висот приведена праворуч від 2D-зображення.

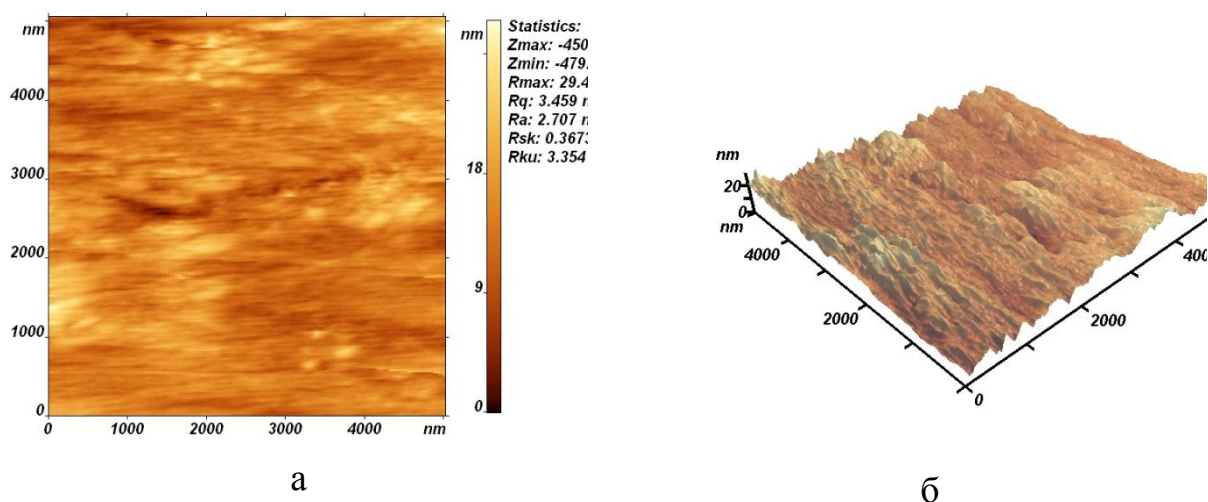


Рис. 4.20 АСМ зображення поверхні майлару (а) та її трьохвимірне зображення (б).

На підкладки майлару були нанесені плівкові структури іонно-плазмових конденсатів на основі нітриду алюмінію у гібридному геліконно-дуговому реакторі. Дослідження морфології поверхні методами АСМ показало, що сформованим плівкам притаманна густа розвинена поверхня, яка є типовою для

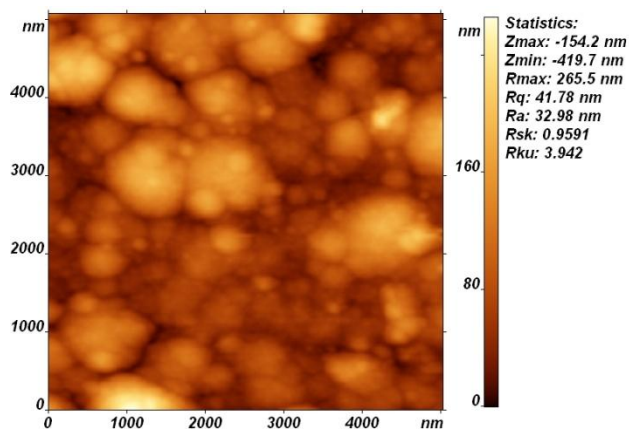
конденсації речовини в умовах сильного бомбардування високоенергетичними частинками плазми.

Морфологія поверхні всіх зразків характеризувалась наявністю двох рельєфів (рис. 4.21): мікрорельєфу та нанорельєфу, що розташований на мікрорельєфі. Обидва рельєфи мають елементи структури - зерна, круглої форми. Зерна рівномірно розподілені по поверхні підкладки і мають круглу форму. Розміри цих зерен змінювалися в залежності від робочого тиску газу в камері.

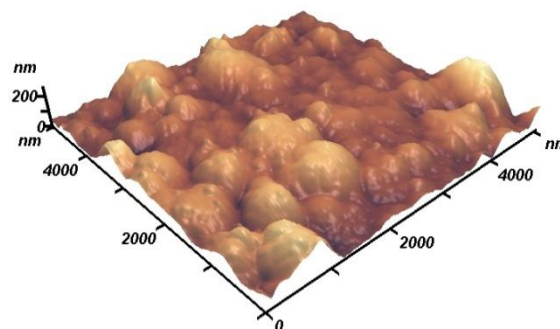
На рис. 4.21 представлена морфологія поверхні плівкових структур іонно-плазмових конденсатів на основі нітриду алюмінію на майларі та їх трьохвимірні зображення в залежності від зміни тиску робочого газу для зразків 2М, 4М, та 8М (таблиця 4.7) з однаковим часом експозиції. Тиск робочого газу в камері змінювався від $3 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-2}$ Торр. Як видно з рис. 4.21 (а) та (б), зменшення тиску робочого газу до $3 \cdot 10^{-3}$ Торр для зразків з однаковими іншими параметрами нанесення по-різному вплинуло на розміри кристалітів та їхню густину.

Таблиця 4.7 Технологічні режими росту іонно-плазмових конденсатів на основі AlN на полімерних діелектричних підкладках майлару.

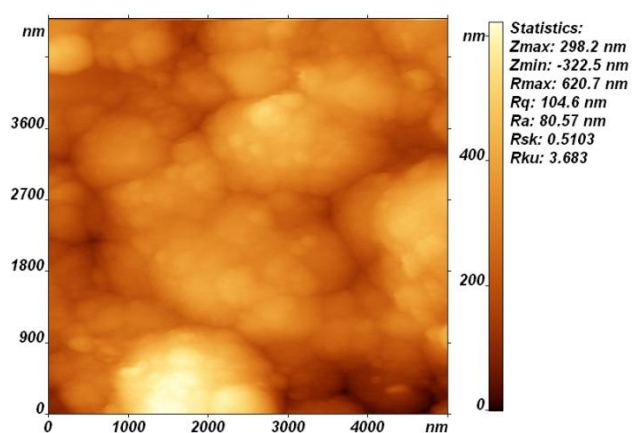
Номер зразка	Час чистки підкладки в геліконному розряді, хв.	Тиск у геліконній камері, Торр	Потужність генератора, Вт	Спосіб і час нанесення, хв.	Робочий тиск газу, Торр	Струм дуги, А
2М	5	10^{-2}	400	30, циклами по 3 хв. через 3 хв.	$3 \cdot 10^{-3}$	70
4М	5	10^{-2}	400		10^{-2}	70
8М	5	10^{-2}	400		$3 \cdot 10^{-2}$	70



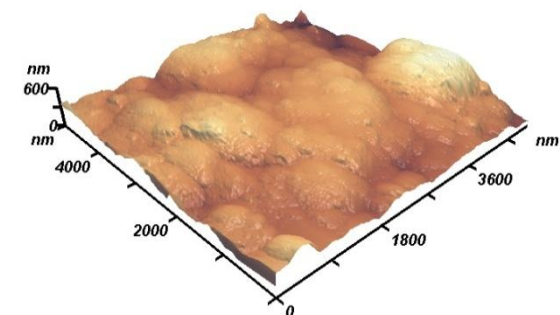
а



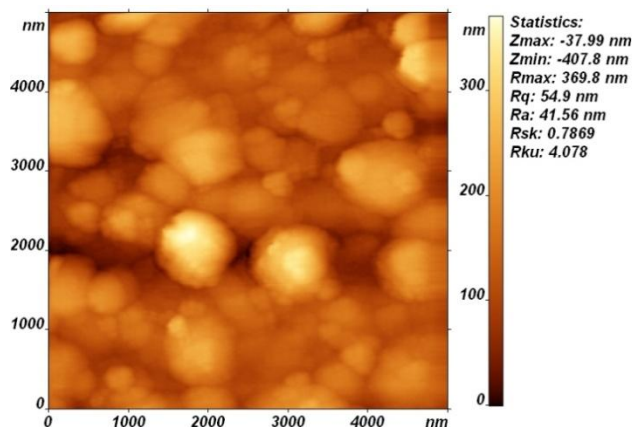
б



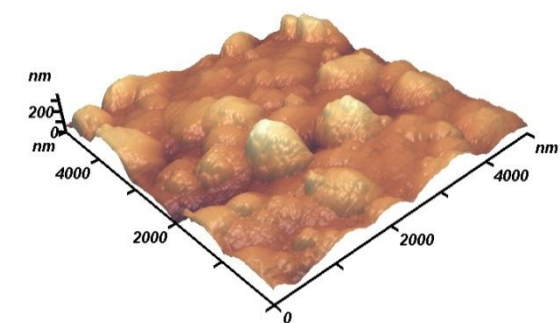
в



г



д



е

Рис. 4.21 АСМ зображення поверхні плівкових структур іонно-плазмових конденсатів AlN/майлар зразків 2М (а), 4М (в), 8М (д) та їх трьохвимірні зображення (б, г, е). Зразки синтезовані при тиску робочого газу $3 \cdot 10^{-3}$ Торр (а, б), 10^{-2} Торр (в, г), $3 \cdot 10^{-2}$ Торр (д, е).

При найнижчому тиску робочого газу спостерігається нерівномірний розподіл кристалітів як мікрорельєфу з розмірами зерен від 0,5 до 1,2 мкм при висоті 50 - 180 нм, так і нанорельєфу ($d \sim 20 - 40$ нм, $h \sim 10$ нм) (рис. 4.21, а, б).

При збільшенні тиску робочого газу до 10^{-2} Торр спостерігається злиття елементів мікрорельєфу, формується щільна структура з великим розкидом розмірів зерен до 1,5 мкм, але невеликими локальними переходами по висоті до 50 нм між зернами (рис. 4.21 в, г). Ця структура покрита однорідним нанорельєфом з зернами правильної сферичної форми розмірами 150-200 нм і висотою 30-40 нм.

При найвищому тиску робочого газу плівки іонно-плазмових конденсатів на основі нітриду алюмінію характеризуються, в основному, наявністю середніх кристалітів у мікрорельєфі (рис. 4.21 д, е). Поверхня являє собою розвинену структуру у формі зерен з розмірами 500-800 нм і висотою 40-250 нм. Необхідно відзначити, що між зернами спостерігаються різкі перепади висот.

Детальний аналіз скану 2×2 мкм рельєфу поверхні зразка 8М (рис. 4.22), синтезованого при тиску робочого газу $P = 3 \cdot 10^{-2}$ Торр, показує, що нанорельєф однорідний, покриває всю поверхню (рис. 4.22, в) і має латеральні розміри 45-50 нм при висоті 10 нм.

Отже, зміна робочого тиску газу при формуванні плівкових конденсатів вплинула на розміри кристалітів мікро і нанорельєфу, їхню густину та однорідність сформованих плівок. Найкращими за однорідністю є зразки 4М, синтезовані при тиску робочого газу $P = 10^{-2}$ Торр.

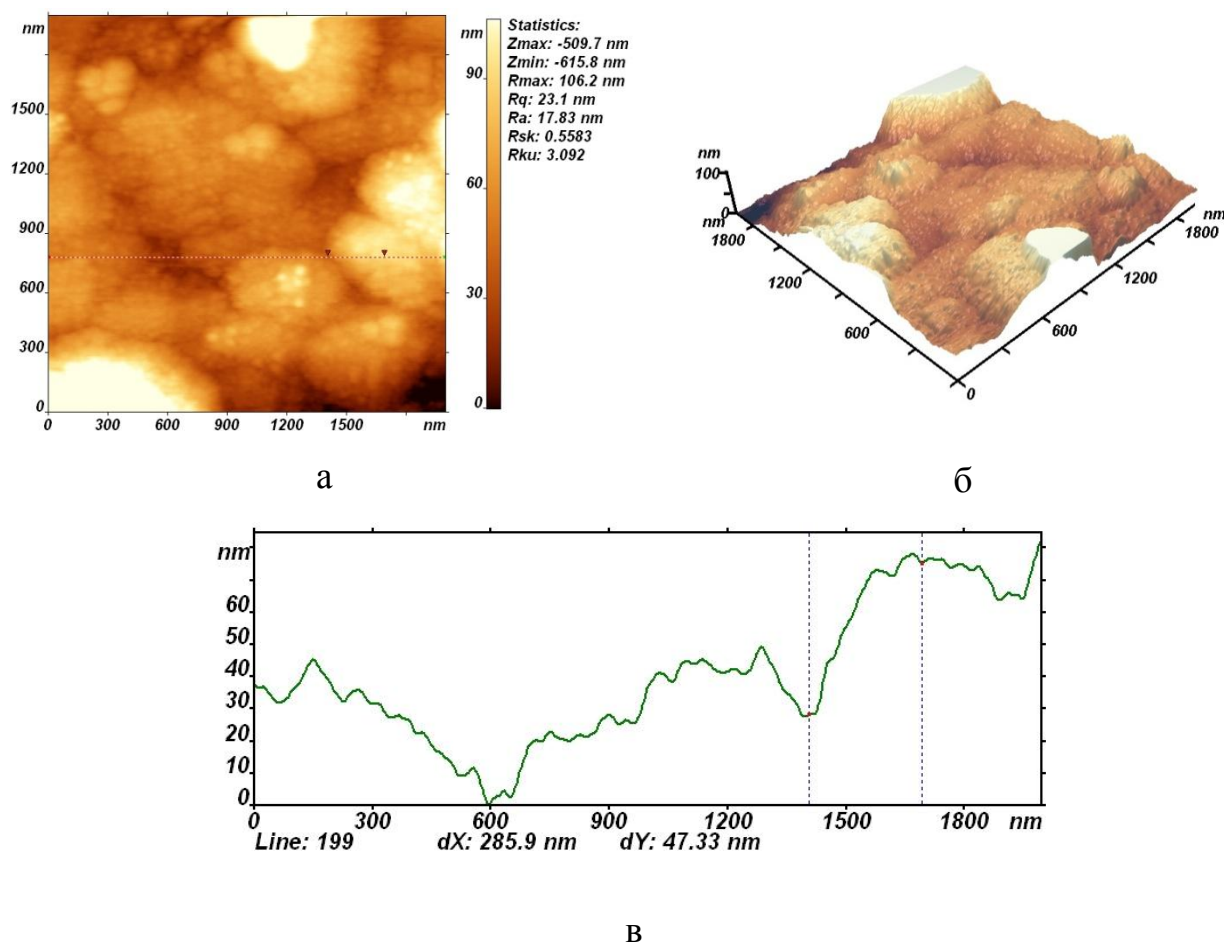


Рис. 4.22 АСМ зображення топології (а), профілю перетину вздовж лінії (в) та трьохвимірне зображення (б) поверхні плівки іонно-плазмового конденсату AlN/майлар (зразок 8М), синтезованого при тиску робочого газу $P = 3 \cdot 10^{-2}$ Торр.

4.3 Особливості оптичних спектрів в ІЧ діапазоні іонно-плазмових конденсатів AlN на підкладках монокристалічного кремнію і термолабільних гнучких підкладках тефлон і майлар

Інфрачервону (ІЧ) частину оптичного спектру умовно поділено на три частини:

а) короткохвильова область (або ближня частина ІЧ) - довжини хвилі (λ) від 0,75 мкм до 2, 5 мкм (хвильове число 13300 - 4000 cm^{-1});

б) середньохвильова область (або середня частина ІЧ) - довжини хвилі від 2, 5 мкм до 50 мкм (хвильове число 4000 - 200 cm^{-1});

в) довгохвильова область (або дальня частина ІЧ) - довжини хвилі від 50 мкм до 1000 мкм (хвильове число $200 - 10 \text{ см}^{-1}$);

В межах ближньої частини ІЧ діапазону розташовані смуги, які відповідають коливанням обертонів та складових частот коливання молекул, а також лінії і смуги спектрів атомів і молекул. В межах середньохвильового діапазон (2,5 - 50 мкм) локалізовані найважливіші смуги, що відповідають основним коливальним частотам легких молекул і окремих атомних груп. Тому цю частину ІЧ спектру іноді називають областю основних коливань.

Методики вимірювання спектрів в середній області ІЧ дозволяють отримати не тільки оптичні характеристики (спектральні значення поглинання та відбиття ІЧ випромінювання), а також, завдяки характерним значенням отриманих ІЧ спектрів, ідентифікувати фазовий склад зразків, а також і кристалографічні напрямки у випадку монокристалічних зразків.

Спектральні значення поглинання та відбиття ІЧ випромінювання в середній області ІЧ спектру для розроблюваних композиційних покриттів на основі структур плівок AlN на гнучких термолабільних підкладках отримані в ІФН НАН України за допомогою інфрачервоного Фур'є-спектрометра моделі Spectrum BX-II виробництва фірми Perkin Elmer, який базується на однопроменевому сканівному інтерферометрі Dynascan з Ge/KBr розподільником променя. Сигнал реєструвався за допомогою DTGS-детектора. Спектральна роздільна здатність приладу – не гірша, ніж 0.8 см^{-1} , відношення корисний сигнал/шум – більше, ніж 15000/1. Вбудована система Sure Scan перевірки приладу забезпечувала достовірність отримуваних вимірів.

4.3.1 Фононні спектри AlN

Структура вюрцита AlN має чотири атома в елементарній комірці та згідно теорії груп існує 6 оптичних мод - $2 E_2$, $2 B_1$, A_1 і один E_1 плюс та дві акустичні моди - A_1 і E_1 [145, 146]. На рис. 4.23 показані напрямки атомних

коливань для кожної моди вібрації для кожного режиму. Два типи коливань з симетрією B_1 заборонені для Рамонівської спектроскопії, в той час як інші типи симетрії (E_2 , A_1 і E_1) дозволені. Внаслідок анізотропії вюрцита виникає розщеплення мод A_1 і E_1 на поперечну TO та поздовжню LO.

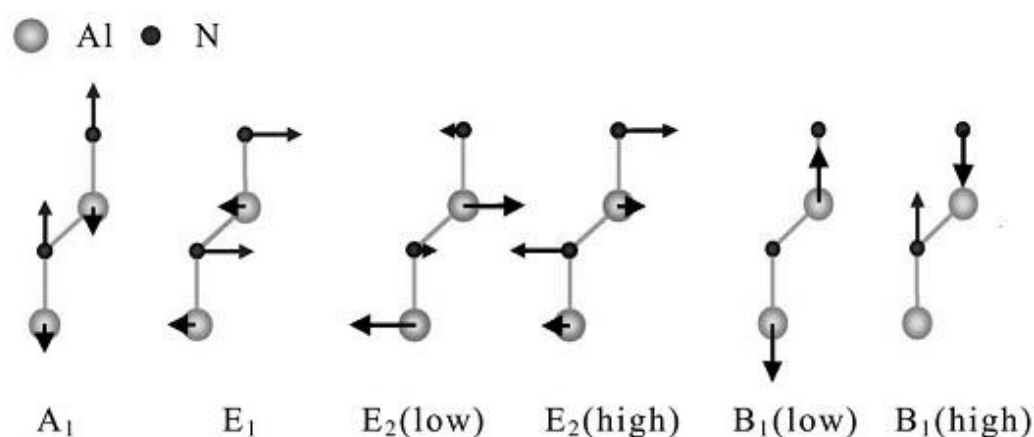


Рис. 4.23 Оптичні моди фононних коливань в AlN

В таблиці 4.8 наведені розраховані та експериментально визначені значення фононних коливань усіх типів [145]. Як зазначено в [146], дві моди коливань, а саме A_1 і E_1 , мають активність не тільки для Раманівських спектрів, а й для ІЧ Фур'є-спектрометрів. Так у спектрах відбиття та проходження були зафіксовані коливання E_1 (TO) 665 cm^{-1} з поляризацією $x(yz)\text{-}x$ та A_1 (LO) 884 cm^{-1} з поляризацією $z(yu)\text{-}z$. Для плівок AlN (001) з досконалою кристалічною структурою на підкладках Si (111) в спектрах проходження частоти цих коливань співпадали з максимальним поглинанням, причому при 665 cm^{-1} форма кривої більш виразна, в той час як на спектрах відбиття при 665 cm^{-1} для спектральної залежності відбиття спостерігався максимум, а при 884 cm^{-1} спостерігався мінімум [146].

В роботах [147, 148] були досліджені оптичні властивості плівок AlN із неупорядкованою кристалічною структурою на монокристалічних підкладках Si (111) та (100). Насамперед слід зазначити, що для аморфних плівок AlN спостерігали суттєвий зсув частот коливань E_1 (TO) від 665 cm^{-1} до 690 cm^{-1} та

розширення ліній. Смугу A_1 (LO) взагалі не ідентифікували. Також спостерігали суттєвий зсув положення фононних коливань при дослідженні аморфних шарів AlN на поверхні Al. При цьому зсув частот E_1 (TO) відбулося до 705 cm^{-1} [149]. В роботах [147, 148] такий суттєвий зсув частот було пояснено виникненням великих напруг при синтезі плівок. Дійсно, якщо проаналізувати дані роботи [150], які представлені на рис. 4.24, то можна побачити монотонну залежність спектрального зсуву оптичних коливань у структурі AlN в залежності від тиску, який прикладають до зразка. Так при тиску $\sim 10 \text{ ГПа}$ виникає зсув основних ліній на $\sim 40 - 60 \text{ cm}^{-1}$.

Таблиця 4.8 Розраховані та експериментально визначені значення фононних коливань усіх типів у AlN [145].

Моди AlN	Теорія	Виміри	
		$T = 300 \text{ K}$	$T = 6 \text{ K}$
E_2 (low)	252	248.6	248.4
B_1 (low)	571		
A_1 (TO)	615	611.0	613.8
E_1 (TO)	673	670.8	673.4
E_2 (high)	667	657.4	660.0
B_1 (high)	778		
A_1 (LO)	881	890.0	894.0
E_1 (LO)	922	912.0	917.0

Треба зазначити ще один важливий чинник, що впливає на оптичні спектри - це трансформація кристалічної ґратки AlN від гексагональної типу вюрцита до кубічної типу кам'яної солі.

Але не тільки при великих тисках можлива трансформація кристалічної ґратки AlN від гексагональної типу вюрцита до кубічної. Так у роботах [151, 152] наведені дані про стабілізацію кубічної структури AlN при синтезі багат шарових

плівок AlN/NiN з товщиною шарів $\sim 1-5$ нм за рахунок міжшарових взаємодій [151], а також за рахунок нанорозмірного рельєфу підкладки [152].

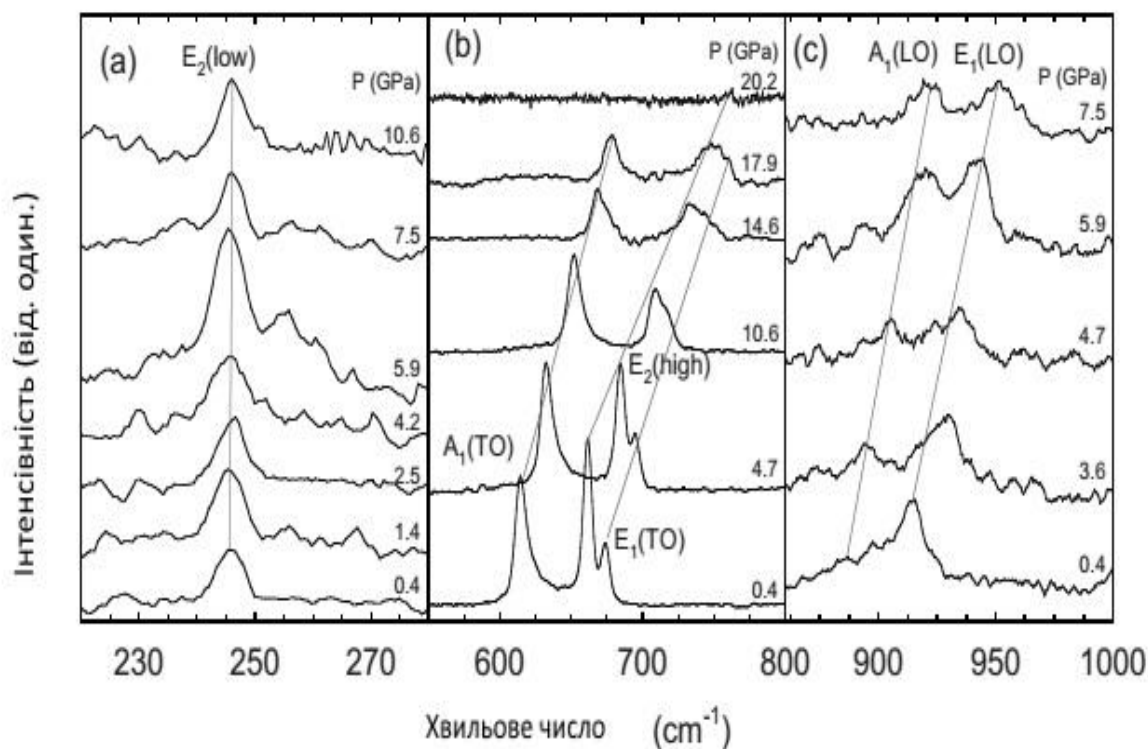


Рис. 4.24 Спектральні залежності мод фононних коливань AlN від тиску у трьох діапазонах: а) 200-300 cm^{-1} , б) 560-800 cm^{-1} с) 880-1000 cm^{-1} [150].

4.3.2 Оптичні спектри плівок AlN на монокристалічних підкладках n-Si та гнучких термолабільних підкладках тефлон і майлар в ІЧ діапазоні

Оскільки кремній є неактивним напівпровідником в ІЧ області спектру і слабо поглинає випромінювання в ній, то для дослідження оптичних властивостей плівок AlN спочатку досліджувались структури AlN на Si.

На рис. 4.25 представлено спектральні залежності ІЧ пропускання композиційних структур AlN/Si з різною товщиною нанесених шарів нітриду алюмінію. Як видно з короткохвильової частини спектра ІЧ пропускання, виміряного при нормальному падінні випромінювання, там чітко спостерігаються інтерференційні піки у плівках з товщиною $d > \sim 0,6$ мкм. Вони також помітні і у

товстіших плівках (аж до $d \sim 6,6$ мкм). При товщина плівок AlN менших за 0,6 мкм інтерференція не спостерігалась, оскільки для цього не було відповідних умов. Товщини нанесених шарів AlN визначались за положенням інтерференційних піків за стандартною формулою:

$$d = \frac{\lambda_{m-1} \cdot \lambda_m}{2n(\lambda_m - \lambda_{m-1})}, \quad (4.1)$$

де d - товщина плівки, n - коефіцієнт заломлення, довжини хвиль λ_m і λ_{m-1} відповідають сусіднім екстремумам у спектрі пропускання. Оцінені значення товщин плівок добре узгоджуються з прогнозованими за технологічними режимами їх вирощування.

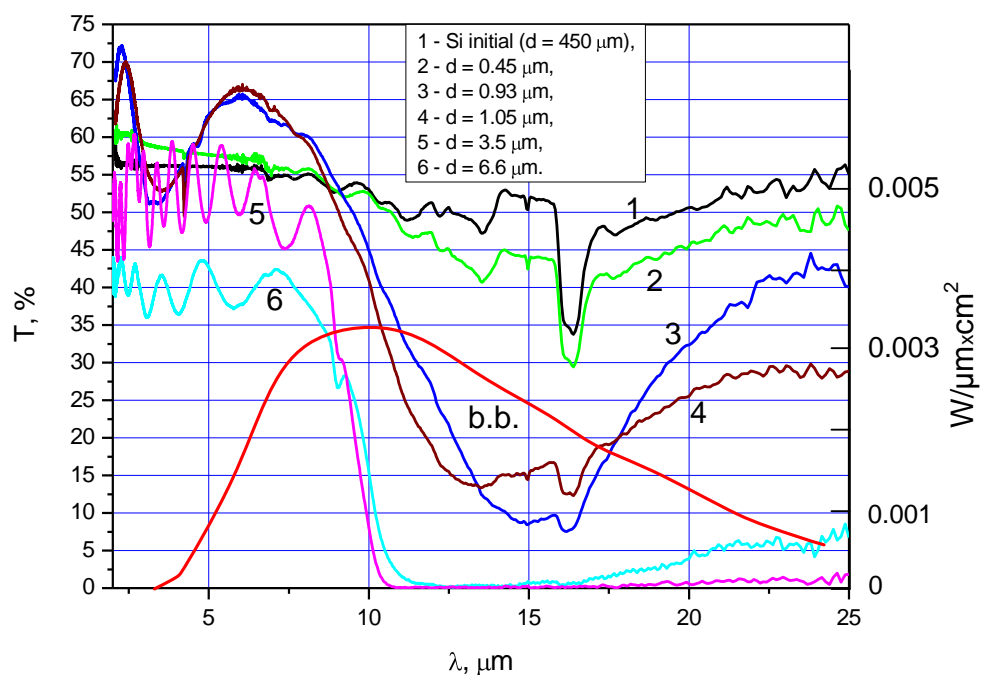


Рис. 4.25 Спектральні залежності ІЧ пропускання, виміряні при нормальному падінні випромінювання на підкладки (111) n-Si товщиною $d = 450$ мкм (крива 1) із різною товщиною наноструктурованих шарів AlN, нанесених на ці підкладки (криві 2-6). Товщини шарів приведені на вставці. Крива b.b. – спектральна випромінювальна здатність АЧТ при $T = 300$ К ($\text{Вт/мкм} \cdot \text{см}^2$).

У тонких плівках AlN смуга залишкових променів спостерігалась слабо, але при товщині плівок $d \geq 1,05$ мкм широка смуга ($\lambda \approx 11 - 18$ мкм) сильного поглинання, пов'язаного із смугою залишкових променів (між частотами повздовжніх та поперечних оптичних фононів) була більш вираженою. На спектральних залежностях ІЧ відбивання спостерігався короткохвильовий край смуги залишкових променів при $\lambda \sim 10,5$ мкм. Цей край у спектрах пропускання і відбивання не такий різко виражений у товстих кристалічних плівках AlN через наноструктурований характер цих низьокристалічних плівок [153].

Із зростанням товщини плівок AlN короткохвильовий край пропускання зсувається повільніше порівняно з довгохвильовим краєм (див. рис. 4.25). Довгохвильове поглинання, можливо, пов'язане з наноструктурованою будовою плівок AlN, вирощених на підкладках (111) Si, хоча зсув довгохвильового краю смуги залишкових променів із зростанням товщини плівок спостерігався в тонких плівках AlN/Si зі структурою вюрциту [154]. Зсув прозорості довгохвильового краю у товстих плівках AlN може бути спричинений довільною орієнтацією c -осей зерен, що мають структуру вюрциту. У цьому випадку можуть спостерігатися фононні піки $A_1(\text{TO})$, $A_1(\text{LO})$, $E_1(\text{TO})$, або $E_1(\text{LO})$ [155]. Смуга відносно сильного поглинання при $\lambda \approx 16,4$ мкм у тонких плівках AlN пов'язана з мультифононним поглинанням у підкладці Si [156]. Вимірювання спектральних залежностей пропускання і відбивання композиційних структур AlN, вирощених на гнучких полімерних підкладках тефлону і майлару проведені при $T=300$ К в спектральному діапазоні від 2 до 25 мкм. Спектральні залежності ІЧ пропускання тефлонових і майларових плівок, з нанесеними на них наноструктурованими шарами AlN, показані на рис. 4.26 – 4.28. Як видно з рисунків, існує чітка залежність прозорості композиційних структур AlN/тефлон (майлар) від товщини нанесеного покриття AlN – із зростанням товщини плівки нітриду алюмінію пропускання структур зменшується.

З аналізу кривих на рис. 4.27 при $T_{\text{АЧТ}} = 300$ К для тефлонової плівки (товщиною 220 мкм) частина густини потужності випромінювання, поглинутого

цією плівкою у спектральному діапазоні $\lambda \approx 5 - 25$ мкм, складає ~ 68 % порівняно із густиною потужності випромінювання в усьому спектральному діапазоні і ~ 83 % від густини потужності випромінювання в області $5 - 25$ мкм.

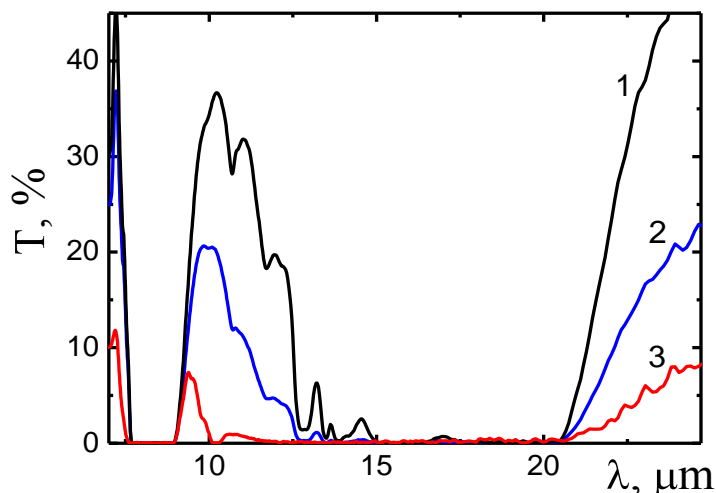


Рис. 4.26 Спектри ІЧ пропускання тефлонової підкладки товщиною $d \approx 220$ мкм (крива 1) і наноструктурованих плівок AlN з товщиною $d \sim 1$ мкм (крива 2) та з товщиною $d \sim 15$ мкм (крива 3), вирощених на такій підкладці.

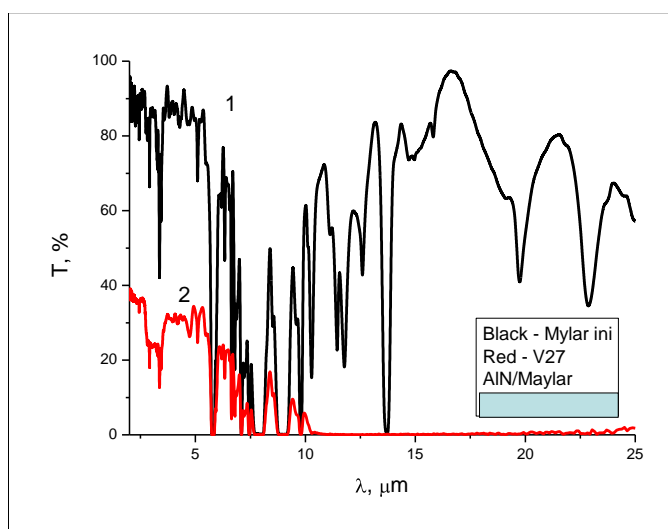


Рис. 4.27 Спектри ІЧ пропускання майларової підкладки товщиною $d \approx 40$ мкм (1) і наноструктурованої плівки AlN ($d \sim 15$ мкм) на цій підкладці (2).

Припустимо, що вся густина потужності від фону буде поглинута в тефлоновій плівці діаметром $\varnothing = 150$ мм в плоскому куті $\theta = 90^\circ$. Тоді на тефлонову плівку впаде $\sim 2,2$ Вт потужності випромінювання. З урахуванням

товщини плівки AlN отримаємо приблизно таке ж значення потужності, але AlN має майже в 1000 разів вищу теплопровідність і може більш ефективно відводити тепло на периферію (див. рис. 4.1), щоб знизити вторинне випромінювання від фільтра, розігрітого фоновим випромінюванням.

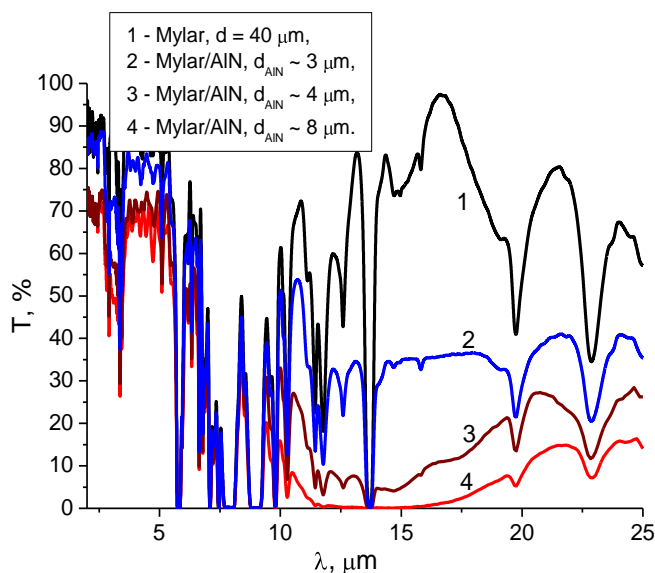


Рис. 4.28 Спектри ІЧ пропускання майларової підкладки товщиною $d \approx 40$ мкм (1) і композиційних структур AlN/майлар (2-4) з різною товщиною нанесених наноструктурованих шарів AlN (товщини вказані на вставці).

На спектрі пропускання T (рис. 4.29) наведені значення прозорості як для підкладки n-Si (100), так і зразка - AlN (3-Si) - плівка AlN товщиною 3,3 мкм на підкладці n-Si (100). В ІЧ спектрі отриманої структури AlN (3-Si) присутня характерна смуга поглинання, пов'язана з ТО-коливаннями Al-N зв'язків. Розширення цієї смуги і зсув ($\sim 720 \text{ cm}^{-1}$) порівняно з ($\sim 670 \text{ cm}^{-1}$) для кристалічного AlN вказують на аморфний стан або пов'язані із наявністю значних напруг у синтезованій плівці AlN. Відзначимо, що поза смугою поглинання в більш високоенергетичній частині спектру структури AlN (3-Si), можна спостерігати ефект просвітлення. Збільшення прозорості композиційної структури в середній частині в порівнянні з вихідним кремнієм можна пов'язати із збільшенням шорсткості плівки AlN у порівнянні з вихідною поверхнею кремнію.

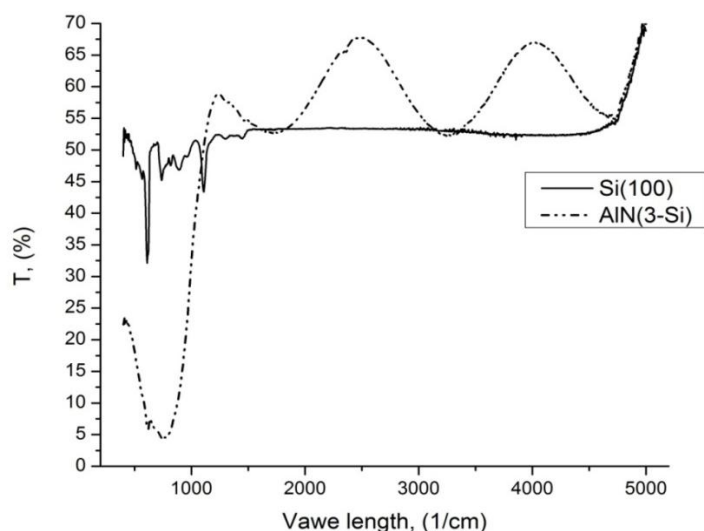


Рис. 4.29 Спектр пропускання T в середньому ІЧ діапазоні для довжин хвиль від 2 до 25 мкм для підкладки кремнію n-Si (100) і зразка AlN (3-Si) - плівка AlN товщиною 3,3 мкм на підкладці n-Si (100).

Спектри ІЧ відбивання плівкових іонно-плазмових конденсатів AlN/Si та AlN/майлар були досліджені при куті падаючого випромінювання 15° і представлені на рис. 4.30.

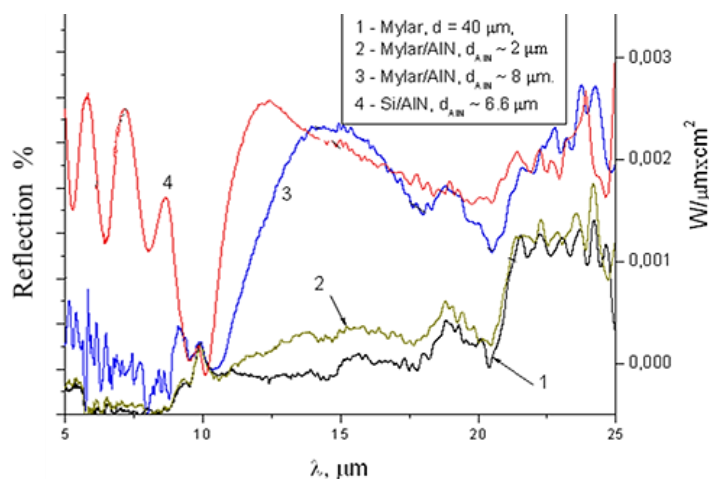


Рис. 4.30 Спектральні залежності ІЧ відбивання майларової підкладки (крива 1), майларової плівки з нанесеним іонно-плазмовим конденсатом AlN різної товщини ($d \sim 4$ мкм – крива 2, $d \sim 8$ мкм – крива 3) та структури AlN/Si з товщиною полікристалічного шару AlN $d \sim 6,6$ мкм при $T = 300$ К. Крива bb – спектральна енергетична світимість АЧТ при $T = 300$ К.

Незважаючи на полікристалічну структуру AlN, ІЧ спектри відбивання демонструють характеристики смуги залишкових променів (криві 3 та 4, рис. 4.30). Це стосується відносно товстих шарів нітриду алюмінію, де спостерігається доволі широка смуга з високим відбиванням. Така ж картина спостерігається і для іонно-плазмового конденсату AlN/Si, для якого короткохвильовий край смуги залишкових променів у спектрі ІЧ відбивання спостерігався при $\lambda \sim 10,3$ мкм (рис. 4.30 крива 4).

Як видно з рис. 4.30 довгохвильовий край смуги залишкових променів є зсунений в область більших довжин хвиль, порівняно з монокристалічними структурами [143], через можливий вплив 2-х факторів: полікристалічності структур AlN з розупорядкованими зернами нанометрових та мікронних розмірів та вкладу підкладки у спектри відбивання. Якщо порівняти спектральні залежності відбивання іонно-плазмових конденсатів AlN/майлар (криві 2 і 3, рис. 4.30), то чітко видно, що для структур з малим часом синтезу ($d \sim 4$ мкм – крива 2) смуга залишкових променів проявляється слабо, тоді як для структур з більшим часом синтезу ($d \sim 8$ мкм – крива 3) чітко спостерігається смуга залишкових променів. Також з рис. 4.30 видно розширення смуги залишкових променів у діапазоні $\lambda \approx 10,6 - 20$ мкм у порівнянні з монокристалічним AlN, що надає перевагу таким наноструктурованим іонно-плазмовим конденсатам, оскільки в цьому випадку можливо ефективно блокувати ІЧ випромінювання у спектральному діапазоні $\sim 10 - 20$ мкм, використовуючи лише одне покриття для функціонального фільтра.

Для оцінки ефективності отриманих покриттів введемо інтегральний коефіцієнт пропускання $T_{7,5-25}$ для вихідних підкладок - плівок майлару (товщина 40 мкм) і тефлону (товщина 100 мкм) та синтезованих композиційних структур AlN (4-Mayl) - плівка AlN товщиною 4,2 мкм на підкладці майлару; AlN (8-Mayl) - плівка AlN товщиною 8,5 мкм на підкладці майлару; AlN (8-Tefl) - плівка AlN товщиною 8,5 мкм на підкладці тефлону в діапазоні 7,5 - 25 мкм. Також введемо коефіцієнт послаблення $K_{\text{полс}}$, рівний відношенню інтегральних коефіцієнтів

пропускання $T_{7,5-25}$ отриманих композиційних структур і підкладок (див. таблицю 4.9). Враховуючи високу теплопровідність AlN плівок, отримані результати свідчать про перспективність використання отриманих композиційних структури (покриття AlN на гнучких підкладках тефлон і майлар), як пасивних загороджувальних фільтрів в ІЧ діапазоні [157, 158].

Таблиця 4.9 Інтегральний коефіцієнт пропускання $T_{7,5-25}$ і коефіцієнт послаблення $K_{\text{посл.}}$ синтезованих композиційних структур

	Майлар	AlN(4-Mayl)	AlN(8-Mayl)	Тефлон	(AlN(8-Tefl)
$T_{7,5-25}, (\%)$	63,40	12,46	4,42	7,31	2,89
$K_{\text{посл.}}$	1,00	0,20	0,07	1,00	0,40

4.4 Характеристики функціональних елементів з покриттям на основі іонно-плазмових конденсатів AlN у субтерагерцовому діапазоні спектра

Функціональні елементи, які демонструють характеристики бар'єрних фільтрів в інфрачервоному спектральному діапазоні ($\lambda = 5 \div 25$ мкм), можуть бути ефективними для блокування випромінювання з високим рівнем фонового шуму. Такі фільтри можуть покращити параметри високочутливих охолоджуваних ТГц детекторів (зокрема, співвідношення сигнал/шум), підвищити продуктивність системи, наприклад, для радіоастрономічних та космічних застосувань. При цьому, фільтри мають добре пропускати корисний сигнал ТГц випромінювання, блокуючи паразитне фонове ІЧ випромінювання.

Досліджені нами іонно-плазмові конденсати нітриду алюмінію на гнучких полімерних підкладках значно зменшують рівень пропускання випромінювання в середньому ІЧ діапазоні спектра. Тому важливим було вивчити прозорість створених функціональних елементів у субтерагерцовому діапазоні спектра.

Вимірювання пропускання зразків AlN/майлар проводилися за допомогою оптичної системи, яка складалася з джерела випромінювання на 270 ГГц (генератор зворотної хвилі Clinotron) потужністю ~ 100 мВт, механічного модулятора сигналу, розташованого на оптичній осі системи, та піроелектричного детектора МГ-30, приєднаного до синхронного детектора (Stanford Research SR 830). Досліджувані зразки плівкових конденсатів фіксувалися у спеціальному тримачі перед входом детектора. За допомогою синхронного детектора фіксувались виміряні значення напруги, які пропорційні до інтенсивності випромінювання. Результати дослідження пропускання T випромінювання з частотою 270 ГГц плівковими конденсатами AlN/майлар представлені у таблиці 4.10.

Таблиця 4.10 Пропускання випромінювання з частотою 270 ГГц функціональними елементами AlN/майлар.

№ зразка	$U_{\text{сигн.}}$ без фільтра, мкВ	$U_{\text{сигн.}}$ з фільтром, мкВ	T , %
AlN/Mylar 2M	0,45	0,4	89
AlN/Mylar 4M	0,44	0,35	80
AlN/Mylar 5M	0,44	0,42	95
AlN/Mylar 6M	0,43	0,42	98
AlN/Mylar 7M	0,47	0,45	93
AlN/Mylar 8M	0,49	0,39	80

Отримані величини внесених втрат у структурі AlN/майлар вказують на можливість їх використання у субтерагерцовому діапазоні спектра для створення різних квазіоптичних пристроїв.

Висновки до розділу 4

1. Розроблено технологічні основи формування плівок нітриду алюмінію на термолабільних полімерних підкладки з застосуванням гібридного геліконно-дугового плазмового реактора. Вперше синтезовані наноструктуровані плівки AlN на гнучких термолабільних полімерних підкладках тефлон і майлар. На плівкових (товщина від 40 до 220 мкм) підкладках з фторопласту і майлару були сформовані плівки нітриду алюмінію товщиною до 15 мкм.

2. Дослідження морфології поверхні плівок AlN, отриманих при різних тисках робочого газу із застосуванням геліконного джерела плазми в процесі осадження плівок і без нього, показали, що при одночасна робота геліконного та дугового джерел плазми, при зменшенні тиску робочого газу до $3 \cdot 10^{-3}$ Торр, є ефективним методом зменшення негативного впливу мікрокрапельної компоненти матеріалу катода.

3. Данні хімічного аналізу свідчать про те, що при отриманні плівкових структур AlN важливо, щоб алюміній і азот були в активному атомарному стані, так як інакше ефективно йде окислення алюмінію навіть при незначних парціальних тисках залишкового кисню і синтез нітриду алюмінію уповільнюється.

4. Встановлено, що поверхня отриманих плівок AlN на полімерних підкладках характеризується наявністю двох рельєфів: мікрорельєфа і нанорельєфа. Структура рельєфів залежить від робочих параметрів – тиску і часу нанесення.

5. Аналіз даних АСМ для плівок AlN на підкладках майлару показав, що зміна робочого тиску газу при формуванні плазмових конденсатів впливає на розміри кристалітів мікро - і нанорельєфу, їхню густоту та однорідність сформованих плівок. Найкращими за однорідністю є зразки 4М, синтезовані при тиску робочого газу $P = 10^{-2}$ Торр.

6. В наноструктурованих плівках AlN, синтезованих на полімерних підкладках з тефлону та майлару, вперше виявлено смугу залишкових променів

(діапазон $\lambda \approx 10\text{-}20$ мкм), що приводить до ефективного блокування ІЧ-випромінювання. Для отриманих композитів AlN/майлар і AlN/тефлон виявлено розширення смуги залишкових променів у порівнянні із монокристалічним AlN.

Створені мультиспектральні ІЧ-фільтри на основі іонно-плазмових конденсатів AlN на гнучких полімерних підкладках з майлару та тефлону необхідні для новітніх надчутливих кріогенних приймальних систем передачі інформації, телекомунікацій, нової генерації систем навігації і позиціювання.

Результати досліджень відображені у публікаціях [131, 133, 142, 146].

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

У дисертації вирішена наукова проблема створення в геліконно-дугових іонно-плазмових процесах гібридних гетеросистем TiN/Fe, TiN/Fe/C та AlN, з'ясовані особливості їх електронних, магнітних й оптичних властивостей та мікроструктури; встановлені закономірності і зв'язок між їх фізичними властивостями та мікро- і наноструктурою.

У результаті виконання дисертаційної роботи при використанні ГГДПР отримано наступні основні наукові результати:

1. Вперше виявлено явище високоенергетичного режиму геліконного розряду «Плазмова колона», при якому плазма високої густини розповсюджується із розрядної камери в технологічну зону (камеру обробки), де досягнуто значення густини плазми $\sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$, що на 2-3 порядки вище, ніж у відомих джерел плазми, а густина іонного струму в $\sim 2,5$ рази вища, ніж для відомого об'ємного геліконного розряду.

2. Вперше отримана регулярна структура нанорельєфу розміром 2-10 нм на плівці нітриду титану (TiN) на монокристалічному кремнії, на якій синтезовані магнітні монодоменні нанокластери заліза (Fe).

3. Вперше виявлено суперпарамагнітний ефект в наноструктурах TiN/Fe з температурою блокування $T_B = 42,2 \text{ К}$ і температурою суперпарамагнітної межі $\approx 150 \text{ К}$.

4. Вперше встановлено, що наноструктурований вуглець, синтезований на нанокластерах заліза (наноструктура TiN/Fe/C), в декілька разів підвищує величину магнітної сприйнятливості порівняно із зразком без вуглецю (наноструктура TiN/Fe), суттєво підвищує суперпарамагнітну температуру блокування T_B до $\sim 180 - 270 \text{ К}$ для $H = 100 \text{ Е}$ і до $\sim 90-120 \text{ К}$ для $H = 1 \text{ кЕ}$ та підвищує до кімнатних температур температуру суперпарамагнітної межі.

5. Вперше виявлено, що при кімнатних температурах ВАХ гетероструктур TiN/Fe/C демонструють виникнення станів з нульовим диференціальним опором і

гігантською провідністю, що може бути обумовленим тунельним резонансно-перколяційним транспортом у наноструктурованому С.

6. Вперше виявлено ефекти перемикання мемристорного типу у гетероструктурі TiN/Fe/C між високоомним ($1,3 \cdot 10^{-2}$ Ом) і низькоомним ($3 \cdot 10^{-4}$ Ом) станами.

7. Вперше синтезовані наноструктуровані плівки AlN на гнучких термолабільних полімерних підкладках тефлон і майлар.

8. Встановлено, що поверхня отриманих плівок AlN характеризується наявністю двох рельєфів: мікрорельєфа і нанорельєфа. Структура рельєфів залежить від робочих параметрів – тиску і часу нанесення.

9. В наноструктурованих плівках AlN, синтезованих на полімерних підкладках з тефлону та майлару, вперше виявлено смугу залишкових променів (діапазон $\lambda \approx 10\text{-}20$ мкм), що приводить до ефективного блокування ІЧ-випромінювання.

Одержані фундаментальні наукові результати мають важливе практичне значення.

На основі геліконно-дугових джерел плазмових потоків високої густини розроблено фізичні засади формування іонно-плазмових конденсатів для створення функціональних гібридних гетеросистем TiN/Fe, TiN/Fe/C та AlN.

Результати дослідження магнітних і релаксаційних явищ у наноструктурованих гетероструктурах TiN/Fe вказують на можливість суттєвого збільшення щільності магнітного запису за рахунок істотного зростання коефіцієнта анізотропії заліза в наноструктурованому стані. Синтез на поверхні наноструктурованого заліза вуглецевих наноструктур (TiN/Fe/C) дозволяє наблизитися до вирішення проблеми подолання суперпарамагнітної межі.

Виявлена асиметрична гістерезисна поведінка ВАХ гетероструктур TiN/Fe/C дозволяє реалізувати на їх основі нові пристрої для запису інформації – мемристори.

Створені мультиспектральні ГЧ-фільтри на основі іонно-плазмових конденсатів AlN на гнучких полімерних підкладках з майлару та тефлону необхідні для новітніх надчутливих кріогенних приймальних систем передачі інформації, телекомунікацій, нової генерації систем навігації і позиціювання.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Pogrebnjak A.D., Shpak A. P., Azarenkov N. A., Beresnev V. M. Structures and properties of hard and superhard nanocomposite coatings // *Phys.-Usp.*, - 2009. - No52. - p. 29 - 54.
2. Kelly P.J., Arnell R.D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and application // *Vacuum.*- 2000. - Vol. 56. - p. 159 - 172.
3. Rossnagel S.M. Sputter Deposition // *Opportunities for Innovation: Advanced Surface Engineering*. Switzerland: Technomic Publishing Co. - 1995. – с. 186.
4. Дермель И. В., Шашкеев К. А. Особенности магнетронного распыления металлов в присутствии реактивных газов // *Электронный научный журнал "ТРУДЫ ВИАМ"*. - URL: http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=1182, - 2017. - № 11.
5. Данилин Б.С., Сырчин В.К. Магнетронные распылительные системы. // - М.: Радио и связь. - 1982 г. - с. 72.
6. Жуков В.В., Кривобоков В.П., Янин С.Н. Распыление мишени магнетронного диода в присутствии внешнего ионного пучка // М: Радио и связь. - 2006 г. - с. 140.
7. Bassett G.A. Continuous observation of the growth of vacuum evaporated metal films // *Proceeding of the European Regional Conference on Electron Microscopy*. - 1960. - Vol. 1. - p. 270–275.
8. Берлин Е.В., Сейдман Л.А. Получение тонких пленок реактивным магнетронным напылением. // М.: Техносфера. - 2014. - с. 256.
9. Sellers J. Asymmetric bipolar pulsed DC: the enabling technology for reactive PVD // *Surface and Coatings Technol.* - Elsevier Science SA. - 1998. - V. 98. - с. 1245 - 1250.
10. Достанко А.П. Технологические процессы и системы в микроэлектронике: плазменные, электронно - ионно - лучевые, ультразвуковые // Минск : Белорусь. – 2009. - №. 199. - с.34

11. Рогов А.В., Капустин Ю.В., Мартыненко Ю.В. Факторы, определяющие эффективность магнетронного распыления. Критерии оптимизации // Журнал технической физики. - 2015. - том 85, вып. 2. - с. 12
12. Edison T.A. Art of plating one material with another // US Patent 526147. - Sept. 18, 1894.
13. Boxman R.L., Sanders D.M., Martin Ph.J. Handbook of Vacuum Arc Science and Technology // Noyes Publications, Park Ridge, NJ, USA. – 1995 – p. 742.
14. Anders A. (Ed.). Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition, John Wiley & Sons, Inc., NY / Chichester / Weinheim / Brisbane/Singapore / Toronto, USA. - 2000. - p. 736.
15. Андреев А.А., Саблев Л.П., Шулаев В.М., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия // Харьков: ННЦ ХФТИ. - 2005. - с. 236.
16. Хороших В.М. Стационарный дуговой разряд низкого давления в системах плазменной обработки поверхностей // Дис. докт. физ.-мат. наук. Харьков: ННЦ ХФТИ. - 2002. – с. 313.
17. Аксёнов И.И. Вакуумная дуга в эрозионных источниках плазмы // Харьков: ННЦ ХФТИ. - 2002. – с. 212.
18. Druz B., Yevtukhov Y., Zaritskiy I. Diamond-like carbon overcoat for TFMH using filtered cathodic arc system with Ar-assisted arc discharge //Diamond and Related Materials. - 2005. - 14. - p. 1508 - 1516.
19. Anders A. Ion charge state distribution of vacuum arc plasmas: The origin of species // Phys. Rev. E. - 1997. – 55. No 1. - p. 969 - 981
20. Byon E., Anders A. Ion energy distribution functions of vacuum arc plasmas // J. Appl. Phys. - 2003. - 93. No 4. - p. 1899-1906.
21. Фурсей Г.Н., Воронцов-Вельяминов П.Н. Качественная модель инициирования вакуумной дуги. II. Автоэмиссионный механизм инициирования вакуумной дуги // Журнал технической физики. - 1967. - 37. Вып. 10. - с. 1880 – 1888.

22. Boxman R.L., Goldsmith S. Macroparticle contamination in cathodic arc coatings: generation, transport and control // Surf. Coat. Technol. - 1992. - 52. - p. 39 - 50.
23. Boxman R.L., Sanders D.M., Martin P.J. (Eds). Handbook of Vacuum Arc Science and Technology: Fundamentals and Applications // Park Ridge, NJ: Noyes Publ. - 1995. – p. 742.
24. Раховский В.И. Физические основы коммутации электронного тока в вакууме. // М.: «Наука». - 1970. - с. 536.
25. Аксёнов И.И., Хороших В.М.. Потоки частиц и массоперенос в вакуумной дуге // Обзор. М.: «ЦНИИАтоминформ». - 1984. - с. 57.
26. Любимов Г.А., Раховский В.И. Катодное пятно вакуумной дуги // УФН. - 1978. - Т. 125. - с. 665-706.
27. Кобайн Дж., Эккер Г., Фаррелл Дж., Гринвуд А., Харрис Л. Вакуумные дуги // Пер. с англ. под ред. Дж. Лафферти- М.: Мир. - 1982. - с. 432.
28. Литвинов Е.А., Месяц Г.А., Проскуровский Д.И. Автоэмиссионные и взрывоэмиссионные процессы при вакуумном разряде // УФН. - 1983. - Т. 139. - с. 265-302.
29. Месяц Г. А., Проскуровский Д.И. Импульсный электрический разряд в вакууме // Новосибирск: Наука. - 1984. - с. 256.
30. Mesyats G.A. and Proskurovsky D.I. Pulsed electrical discharge in vacuum. // Berlin: Springer. – 1989. – p. 372 .
31. Jüttner B. Cathode spots of electric arcs // J. Phys. D: Appl. Phys. - 2001. - V. 34. - p. R103-R123.
32. Месяц Г.А. Эктоны в вакуумном разряде: пробой, искра, дуга // М.: Наука. - 2000. - с. 424.
33. Daalder J.E. Components of cathode erosion in vacuum arcs // J. Phys. D: Appl.Phys. - 1976.- V.9. - p. 2379-2395.
34. Daalder J.E. Cathode spots and vacuum arcs // Physica C. - 1981. - V.104C. - p. 91-106.

35. Utsumi T. and English J.H. Study of electrode products emitted by vacuum arcs in form of molten metal particles // J. Appl. Phys. - 1975. - V.46 - p.126-131.
36. Tuma D.T., Chen C.L., and Davis D.K. Erosion products from the cathode spot region of a copper vacuum arc // J. Appl. Phys. - 1978. - V.49. - p.3821-3831.
37. Disatnik G., Boxman R.L. and Goldsmith S. Characteristics of macroparticle emission from a high-current-density multi-cathode spot vacuum arc // IEEE Trans. Plasma Sci. - 1987. - V. PS-15. - p. 520-523.
38. Shalev S., Goldsmith S., Boxman R.L., Einav S., and Avidor J.M. Laser Doppler anemometry: a tool for studying macroparticle dynamics in a vacuum arc // J. Phys. E: Sci. Instrum. - 1984. - V.17. - p. 56-61.
39. Аксенов Д. С., Аксенов И. И., Стрельницкий В. Е. Подавление эмиссии макрочастиц в вакуумно-дуговых источниках плазмы // Вопросы атомной науки и техники. - 2007. - №. 6. - с. 106-115.
40. Бизюков А.А., Ромащенко Е.В., Середя К.Н, Чибисов А.Д., Кашаба А.Е. Динамика капельной фазы в плазме дугового разряда низкого давления // Вісник Харківського університету. Серія фізична «Ядра, частинки, поля». Г. - 2004. - №. 642. - с. 42-46.
41. Bizyukov A. A., Chibisov A. D., Sereda K. N., Romashchenko E. V., Dimitrova V. Charging processes and phase states of macroparticles in low-pressure arc discharge // Problems of atomic science and technology. - 2013. - №. 4. - с. 176-178.
42. Аксёнов И.И., Падалка В.Г., Хороших В.М. Формирование потоков металлической плазмы: Обзор // М.: «ЦНИИАтоминформ». - 1984. - с.83.
43. Аксёнов И.И., Андреев А.А. О движении катодного пятна вакуумной дуги в неоднородном магнитном поле // Письма в ЖТФ. - 1977. - т. 3, №23. - с. 1272 - 1275.
44. Axenov I., Bren V.G., Padalka V.G., Sablev L.P., Stupak R.I., Khoroshikh V.M. Vacuum-arc plasma apparatus // US Patent № 4,551,221.- Nov. 5, 1985.

45. Аксёнов И.И., Падалка В.Г., Толоч В.Т., Хороших В.М. Исследование движения потоков плазмы вакуумной дуги в линейной протяжённой плазмооптической системе // Физика плазмы. - 1980. - т. 6, №4. - с. 918 - 924.

46. Hiroshi Tamagaki. Apparatus and method of cathodic arc deposition // US Patent № 5,126,030. - June 30, 1992.

47. Sathrum P., Coll B.F. Plasma and deposition enhancement by modified arc evaporation source // Surf. Coat. Technol. - 1992. - v. 50. - p. 103-109.

48. Coll B.F. Plasma Deposition Interaction with an Enhanced Arc // Thin Films Proc. of the joint 4th Int. Symp. TATF'94 and the 11th Conf. HVITF'94, Dresden. - march 7 - 11, 1994. - p. 3-17.

49. Coll B.F., Sanders D.M. Design of vacuum arc based sources // Surf. Coat. Technol. - 1996. - v. 81. - p. 42-51.

50. Семенюк В.Ф., Осипов Л.С. Спосіб вакуумно – дугового нанесення покриттів та пристрій для його здійснення // Пат. України № 10775. - 19.04.96

51. Khominich V.N. Cathode arc vapor deposition method and apparatus // US Patent № 6,103,074. - Aug. 15, 2000.

52. Аксенов И.И. Вакуумная дуга в эрозионных источниках плазмы. - Харьков: ННЦ ХФТИ. - 2005. – 212 С.

53. Aksenov I.I., Belokhvostikov A.N., Padalka V.G., Repalov N.S. and Khoroshikh V.M., Plasma flux motion in a toroidal plasma guide // Plasma Phys. Controlled Fusion. - 1986. - V.28. - p.761-770.

54. Treglio, J.R., 'Magnetically filtered cathodic arc plasma apparatus // US Patent № 5,317,235 - March 22, 1993

55. Lossy R., Pappas D.L., Roy R.A., Cuomo J.J. and Sura V.H. Filtered arc deposition of amorphous diamond // Appl. Phys. Lett. - 1992. - V. 61- p. 171-173.

56. Vyskocil J. and Musil J. Cathodic arc evaporation in thin film technology // J. Vac.Sci. Technol. - 1992. - V. A 10. - p. 1740-1748.

57. Martin P.J., Falabella S. and Karpov D.M. Coatings from the vacuum arc deposition // in Handbook of Vacuum Arc Science and Technology, Boxman, R.L., Martin, P.J., and Sanders, D.M., (Eds.). Noyes, Park Ridge, - 1995. - p. 367–551.

58. Martin P.J., Bendavid A. and Kinder T.J. The deposition of TiN thin films by filtered cathodic arc techniques // IEEE Trans. Plasma Sci. - 1997 - V.25. - p. 675-679.

59. Boxman R.L. and Goldsmith S., Principles and applications of vacuum arc coatings, // IEEE Trans. Plasma Sci. - 1989. - V.17. - p. 705-712.

60. Zhitomirsky V.N., Boxman R.L. and Goldsmith, S. Influence of an external magnetic field on cathode spot motion and coating deposition using filtered vacuum arc evaporation // Surf. Coat. Technol. - 1994. - V.68/69. - p. 146-151.

61. Aksenov I.I., Vakula S.I., Padalka V.G., Strel'nitskii V.E. and Khoroshikh V.M. High-efficiency source of pure carbon plasma // Sov. Phys. Techn. Phys. - 1980. - V.25. - p. 1164-1166.

62. Witke T., Schuelke T., Schultrich B., Siemroth P. and Vetter J. Comparison of filtered high current pulsed arc deposition (f-HCA) with conventional vacuum arc methods // Surf. Coat. Technol. - 2000. - V.126. - p. 81-88.

63. Witke T. and Siemroth P. Deposition of droplet-free films by vacuum arc evaporation results and applications // IEEE Trans. Plasma Sci. - 1999. - V.27.- p.1039-1044.

64. Falabella, S. and Sanders, D.M. Filtered cathodic arc source // US Patent № 5,279,723. - February 14, 1998.

65. Tay B. K., Zhao Z. W. and Chua D. H. C. Review of metal oxide films deposited by filtered cathodic vacuum arc technique // Materials Science and Engineering: R: Reports. - 2006. - 52. - №. 1. - p. 1-48.

66. Zhao, Z. W., Tay, B. K., Lau, S. P., and Yu, G. Q. Optical properties of filtered cathodic vacuum arc-deposited zirconium oxide thin films // Journal of Physics: Condensed Matter. - 2003. - 15. - №. 45. - p. 7707.

67. Bendavid A., Martin P. J., Jamting Å, Takikawa H. Structural and optical properties of titanium oxide thin films deposited by filtered arc deposition // *Thin Solid Films*. - 1999. - 355. - p. 6-11.

68. Martin P., Netterfield R., Kinder T. and Bendavid A. Optical properties and stress of ion-assisted aluminum nitride thin films // *Appl. Opt.* – 1992. - 31. - p. 6734.

69. Bendavid A., Martin P.J., Netterfield R.P., Sloggett G.J., Kinder T.J. and Andrikidis C. The deposition of niobium, NbN and Nb₂O₅ films by filtered arc evaporation // *J. Mat. Sci. Lett.* - 1993. - 12. - p. 322-323.

70. Bendavid A., Martin P.J., Jamting A. and Takikawa H. Structural and optical properties of titanium oxide thin films deposited by filtered arc deposition // *Thin Solid Films*. - 1999. - 356. - p. 6-11.

71. Martin P.J., Bendavid A., Netterfield R.P., Kinder T.J., Jahan, F. and Smith G. Plasma deposition of tribological and optical thin film materials with a filtered cathodic arc source // *Surf. Coat. Technol.* - 1999. - 112. - p. 257–260.

72. E.A. Mazurenko, A.I. Gerasimchuk. Volatile Metal Coordination Compounds as Precursors for Functional Materials Synthesis by CVD-Method // *Journal de physique*. – 1995. – IV, C-5. - p. 547-551.

73. Shahidi S, Wiener J, Ghoranneviss M. Plasma-Enhanced Vapor Deposition Process for the Modification of Textile // *Materials By Submitted: May 22nd 2015 Reviewed: March 3rd 2016 Published: April 20th 2016*. - p. 5-10.

74. Bäuerle D. Laser-CVD of Microstructures // *Laser Processing and Chemistry*. – 2011. - p 337-360.

75. Мазуренко Е.А., Гурко А.Ф., Овсянников В.П., Герасимчук А.И. Лазерохимическое осаждение оксида алюминия из газовой фазы β-дикетонатных комплексов // *Укр. Хим. Журн.* - 1992. - 58(2). - с. 230-235.

76. Gerasimchuk A.I, Mazurenko Y.A., Ovsyannikov V.P., Tabenskaya T.V. Laser stimulated drawing on hard substrate // *Electrochem.Soc.Proc.* – 1997. - 97(25) p. 304-307.

77. Мазуренко Є.А., Герасимчук А.І., Овсянников В.П. Хімічне осадження з газової фази, синтез функціональних матеріалів (огляд) // Фізика і хімія твердого тіла. - 2001. - Т.2, №. 3 - с. 339-349.

78. Keller J.H. New and possible future trends in inductively coupled plasmas (ICPs) for semiconductor processing. // Plasma Phys. Control. Fusion. - 1997. - V. 39. - №. 5A. - p. A437-A444.

79. Shamrai K.P., Shinohara S., Virko V.F., Slobodyan V.M., Virko Yu.V. and Kirichenko G.S. Wave stimulated phenomena in inductively coupled magnetized plasmas. // Plasma Phys. Control. Fusion. – 2005. - V. 47. - №. 5A. - p. A307-A315.

80. Shamrai K.P., Pavlenko V.P., and Taranov V.B. Excitation, conversion and damping of waves in a helicon plasma source driven by an $m = 0$ antenna. // Plasma Phys. Control. Fusion. – 1997. - V. 39. - №. 3. - p. 505-529.

81. Boswell R.W. Very efficient plasma generation by whistler waves near the lower hybrid frequency. // Plasma Phys. Control. Fusion. - 1984. - V. 26. - No. 10. - p. 1147-1162.

82. Stevens J.E., Sowa M.J. and Cecchi J.L. Helicon plasma source excited by a flat spiral coil. // J. Vac. Sci. Technol. A. - 1995. - V. 13. - №. 5. - p. 2476-2482.

83. Virko V.F., Kirichenko G.S. and Shamrai K.P. Geometrical resonances of helicon waves in an axially bounded plasma. // Plasma Sources Sci. Technol. - 2002. - V. 11. - №. 1. - p. 10-26.

84. Virko V.F., Shamrai K.P., Kirichenko G.S. and Virko Yu.V. Wave phenomena, hot electrons and enhanced plasma production in a helicon discharge in a converging magnetic field. // Phys. Plasmas. - 2004. - V. 11. - №. 8. - p. 3888-3897.

85. Слободян В.М., Вирко В.Ф., Кириченко Г.С., Шамрай К.П. Геликонный разряд, возбуждаемый плоской антенной вдоль магнитного поля. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Плазменная электроника и новые методы ускорения. - 2003. - № 4. - с. 235-240.

86. Slobodyan V.M., Virko V.F., Shamrai K.P. and Kirichenko G.S. Distributions of plasma parameters, electron energy characteristics and LF wave activity in a

magnetized ICP. // 13th Int. Congress on Plasma Phys. (Kiev, Ukraine). - 2006, May. – p. D123. (4 p., on CD ROM).

87. Shamrai K.P., Virko Y.V., Virko V.F. and Yakimenko A.I. Compact helicon plasma source with permanent magnets for electric propulsion application. // 42nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conf. (Sacramento, USA). - 2006, July. - p. AIAA2006-4845.

88. Ellingboe A.R. and Boswell R.W. Capacitive, inductive and helicon-wave modes of operation of a helicon plasma source. // Phys. Plasmas. - 1996. - V. 3. - №. 7. - p. 2797-2804.

89. Semenyuk V.F., Virko V.F., Korotash I.V., Osipov L.S., Polotsky D.Yu., Rudenko E.M., Slobodyan V.M., Shamrai K.P. Controlling Parameters Determining Technological Properties of a Helicon Discharge System // Problems of Atomic Science and Technology, Series “Plasma Electronics and New Methods of Acceleration”. – 2013. - №. 4 (86). - p. 179-182.

90. Короташ И.В., Одинокое В.В., Павлов Г.Я., Полоцкий Д.Ю., Руденко Е.М., Семенюк В.Ф., Сологуб В.А., Шамрай К.П. Плазменно-стимулированное формирование ориентированных углеродных наноструктур в едином технологическом цикле // Наноинженерия. – 2012. - №. 4, с. 3-8.

91. Короташ И., Одинокое В., Павлов Г., Полоцкий Д., Руденко Е., Семенюк В., Сологуб В. Формирование углеродных наноструктур в едином технологическом цикле // Наноиндустрия. – 2011. - №. 1. - с. 10-14.

92. Семенюк В.Ф., Руденко Э.М., Короташ И.В., Осипов Л.С., Полоцкий Д.Ю., Шамрай К.П., Одинокое В.В., Павлов Г.Я., Сологуб В.А.. Унифицированное технологическое ионно-плазменное оборудование формирования наноструктур // Металлофизика и новейшие технологии. - 2011. - 33, №. 2. - с. 223-231.

93. Короташ И., Одинокое В., Павлов Г., Полоцкий Д., Руденко Е., Семенюк В., Сологуб В. Установка для формирования наноструктур // Наноиндустрия. - 2010. - №. 4. - с. 14-18.

94. Колесник О., Одиноків В., Павлов Г., Полоцкий Д., Руденко Э., Семенюк В., Сологуб В. Наноструктурированные многокомпонентные покрытия на термолабильных материалах // Наноиндустрия. - 2012. - №. 31. – с. 28-30.

95. Шпак А., Руденко Е., Короташ И., Семенюк В., Одиноків В., Павлов Г., Сологуб В. Плазменный источник низкотемпературного формирования нанокластеров металла-катализатора // Наноиндустрия. - 2009. - №. 4. - с. 12-15.

96. Осипов Л.С., Полоцкий Д.Ю., Беспалов С.А., Сницар М.С., Невмержицкий В.И. Ионно-плазменное нанесение наноструктурированных многокомпонентных покрытий на термолабильные материалы // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. - 2014. - Т.12, №. 1. - с. 73-80.

97. Семенюк В.Ф., Руденко Э. М., Короташ И. В., Осипов Л. С., Полоцкий Д. Ю., Шамрай К.П., Одиноків В. В., Павлов Г. Я., Сологуб В. А. Гибридная ионно – плазменная разрядная система для многофункциональной установки формирования наноструктур // 4-та міжнародна наукова конференція «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур». 6-8 жовтня 2010 р. - Збірка тез конференції. - Харків, Україна. - Т.1. - с. 144-149.

98. Веремейченко Г.О., Короташ І.В., Руденко Е.М., Семенюк В.Ф. Плазмовий пристрій нанесення багаточарових покриттів // Патент Российской Федерации на изобретение №2482216 (Регистр. 20.05. 2013) і патент України №. а201015237 від 17.12.2010р.

99. Короташ І.В., Руденко Е.М., Семенюк В.Ф. та інші. Плазмовий реактор з магнітною системою // Патент Российской Федерации на изобретение №2483561 і Патент України на корисну модель №87747 (бюл. №4 від 25.02.2014 р.).

100. Shamrai K.P., Shinohara S., Virko V.F., Slobodyan V.M., Virko Yu.V., Kirichenko G.S. Wave stimulated phenomena in inductively coupled magnetized plasmas. // Plasma Phys. Control. Fusion. - 2005. - V. 47, №. 5A. - p. A307-A315.

101. Virko V.F., Shamrai K.P., Kirichenko G.S. and Virko Yu.V. Wave phenomena, hot electrons and enhanced plasma production in a helicon discharge in a converging magnetic field. // Phys. Plasmas. - 2004. - V. 11, №. 8. - p. 3888-3897.

102. Virko V.F., Kirichenko G.S. and Shamrai K.P. Geometrical resonances of helicon waves in an axially bounded plasma. // Plasma Sources Sci. Technol. - 2002. - V. 11, №. 1. - p. 10-26.

103. Virko V.F., Shamrai K.P., Kirichenko G.S. and Virko Yu.V. Wave phenomena, hot electrons and enhanced plasma production in a helicon discharge in a converging magnetic field. // Phys. Plasmas. - 2004. - V. 11, №. 8. - p. 3888-3897.

104. Слободян В.М., Вирко В.Ф., Кириченко Г.С., Шамрай К.П. Геликонный разряд, возбуждаемый плоской антенной вдоль магнитного поля. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Плазменная электроника и новые методы ускорения (3). - 2003. - № 4. - с. 235-240.

105. Шамрай К.П. Коллективные механизмы поглощения ВЧ мощности в геликонных источниках плазмы // Физика плазмы. - 1999. - Т. 25, Вып. 11. - с. 934-940.

106. Ellingboe A.R. and Boswell R.W. Capacitive, inductive and helicon-wave modes of operation of a helicon plasma source // Phys. Plasmas. - 1996. - V. 3, №. 7. - с. 2797-2804.

107. Шамрай К.П. О скачках плотности в геликонных источниках плазмы // Прикладная физика. - 1999. - Вып. 4. - с. 18-27.

108. Слободян В.М., Вирко В.Ф., Шамрай К.П., Короташ І.В., Осипов Л.С., Полоцкий Д.Ю., Руденко Е.М., Семенюк В.Ф. Властивості розряду в метані та в його сумішах з воднем у плазмовому джерелі геліконного типу з планарною антеною // XXI Щорічна наукова конференція ІЯД НАН України. 27–31 січня 2014 р. - Збірка тез конференції. - Київ, Україна. - с. 167.

109. Семенюк В.Ф., Слободян В.М., Короташ И. В., Полоцкий Д. Ю., Руденко Э. М., Вирко В.Ф., Шамрай К.П. Управление параметрами плазмы в технологической геликонной разрядной системе // 8-ма міжнародна науково-технічна конференція «Вакуумная техника, материалы и технологии». 16 – 18 квітня 2013 г. – Тезисы. - Москва, РФ, М.: НОВЕЛЛА. - с. 19 – 24.

110. Слободян В.М., Вірко В.Ф., Шамрай К.П., Короташ І.В., Осипов Л.С., Полоцький Д.Ю., Руденко Е.М., Семенюк В.Ф. Характеристики геліконного розряду у вуглеводневих газах та їх сумішах з воднем // «Українська конференція з фізики плазми та керованого термоядерного синтезу». 24-25 вересня 2013 р. - Збірка тез конференції. - Київ, Україна. - с. 51.

111. Слободян В.М., Романюк Л.І., Вірко В.Ф., Шамрай К.П., Короташ І.В., Осипов Л.С., Полоцький Д.Ю., Руденко Е.М., Семенюк В.Ф. Керування параметрами геліконного джерела з планарною антеною потенціалами зміщення металевих електродів // «Українська конференція з фізики плазми та керованого термоядерного синтезу». 24-25 вересня 2013 р. - Збірка тез конференції. - Київ, Україна. - с. 50.

112. Sanders D.M. Review of ion based coating processes derived from the cathodic arc // J. Vac. Sci. Technol. A7 (3). - May/Jun. 1989. - p. 2339 - 2345.

113. Полоцький Д. Ю., Осипов Л.С., Невмержицкий В.И., Сницар М. С. Ионно – плазменное нанесение наноструктурированных многокомпонентных покрытий на термолабильные материалы // IV International Scientific Conference "Nanoscale Systems: structure, properties, technology" NANSYS-2013. 19-22 November 2013. - Тезисы. - Киев, Украина. - с. 404.

114. Fodchuk I.M., Tkach V.M., Ralchenko V.G. et all Distribution in angular mismatch between crystallites in diamond films // Diamond and Related Materials - 2010. - 19. - p. 409-412.

115. Goehner R.P., Michael J.R. Phase identification in a scanning electron microscope using backscattered electron Kikuchi patterns // Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology. -1996. - 101. - p. 301-308.

116. Борча М.Д., Баловсяк С.В., Гарабазив Я.Д., Ткач В.М., Фодчук И.М. Определение структурной однородности искусственных алмазов методом Кикучи - дифракции // Металлофизика и новейшие технологии. - 2009. - 31, №. 2. - с. 52-65.

117. Zuo J.M. Quantitative convergent beam electron diffraction // *Electron Crystallography. Determination of Nanosized Materials. Novel Approaches for Structure* (Eds. T.E.Weirich, J.L. Labar and X. Zou). Dordrecht, Netherlands: Springer, Series II: Mathematics, Physics and Chemistry. - 2006. - 211. - p. 143-168.

118. Javey A., Kong J. Carbon nanotube electronics // Springer US, - 2009. - p 246.

119. Семенюк В.Ф., Руденко Э. М., Короташ И. В., Осипов Л. С., Полоцкий Д. Ю., Шамрай К.П., Вирко В. Ф., Слободян В. М., Прихна Т.А., Ткач В. Н., Шаповалов А. П. Управление формированием нанокластеров метала – катализатора изменением энергетических характеристик геликонной плазмы // IV International Scientific Conference "Nanoscale Systems: structure, properties, technology" NANSYS-2013. 19-22 November 2013. - Тезисы. - Киев, Украина. - с. 410.

120. Короташ И. В., Одинокое В. В., Павлов Г. Я., Полоцкий Д. Ю., Руденко Э. М., Семенюк В.Ф., Сологуб В. А., Шамрай К.П. Плазменно – стимулированное формирование ориентированных углеродных наноструктур в едином вакуумно – технологическом цикле // 6-та міжнародна науково-технічна конференція «Вакуумная техника, материалы и технологии». 13-15 квітня 2011. - Тезисы. - Москва, РФ. - 1С. - с.198-202.

121. Rudenko E.M., Korotash I.V., Polotsky D.Yu., Osipov L.S., Prichna T.A., Shapovalov A.P. Formation of TiN Nanostructured Relief Heterostructures in hybrid Helicon-Arc Plasma Reactor // *Металлофизика и новейшие технологии*. - 2015. - Т.37, №4. - с. 499–508.

122. Toth L. E. Transition Metal Carbides and Nitrides // New York: Academic Press. - 1971.

123. Руденко Э.М., Зубов Э.Е., Белоголовский М.А., Короташ И.В., Шаповалов А.П., Полоцкий Д.Ю., Бондаренко С.И., Савина Ю.А. Магнитные и релаксационные явления в плёночных гетероструктурах Si-TiN-Fe с углеродными

нанотрубками // Металлофизика и новейшие технологии. – 2015. - Т. 37, №. 10, - с. 1369-1376.

124. Meilikhov. E., Farzetdinova R. Ferromagnetism of Nanostructures Consisting of Ferromagnetic Granules with Dipolar Magnetic Interaction (Advanced in Nanoscale Magnetism) // Berlin—Heidelberg. Springer. - 2009. - p. 269-318.

125. Бозорт. Р. Ферромагнетизм // Иностранная литература: Москва. - 1956. - с. 784.

126. Bean C., Livingston P J. D. Superparamagnetism // J. Appl. Phys. - 1959. - 30, №. 4. - p. S120.

127. Bozorth R. M. Directional Ferromagnetic Properties of Metals // J. Appl. Phys. - 1937. - 8, №. 9. - p. 575.

128. Bonder M.J., Huang Yu., Hadjipanayis G.C. edited by D. Sellmyer, R. Skomski. Advanced Magnetic Nanostructures // Springer:Lincoln. - 2006. – p. 183.

129. Короташ И. В., Руденко Э. М., Краковный А. А, Семенюк В.Ф., Осипов Л. С., Полоцкий Д. Ю. Экстремальная проводимость и эффекты электронной неустойчивости в углеродных нанотрубках в структурах nanoC(Fe)/TiN // IV International Scientific Conference "Nanoscale Systems: structure, properties, technology" NANSYS-2013. 19-22 November 2013. - Тезисы. - Киев, Украина. – с. 333.

130. Rudenko E., Korotash I., Krakovny A., Polotskiy D., Belogolovskii M., Perepelytsia V. Ultra-Low Resistance in Carbon Nanostructures // Proc. XI International Scientific and Practical Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT-2019). - September 16 – 18, 2019. - abstracts. – Lviv, Ukraine. - p. 257-260.

131. Руденко Е.М., Короташ І.В., Полоцький Д.Ю., Краковний А.О. Гістерезисні ефекти в провідності вуглецевих наноструктурованих систем // Міжнародна конференція "Функціональні матеріали для інноваційної енергетики — ФМІЕ-2019". 13–15 травня 2019 р. Збірка тез конференції. - м. Київ, Україна. - с. 55.

132. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. Квантовая механика // (Мир, Москва). - 1967.

133. Blonder G.E., Tinkham M., Klapwijk T.M. Transition from metallic to tunneling regimes in superconducting microconstrictions: Excess current, charge imbalance, and supercurrent conversion // Phys. Rev. B. - 1982. - V. 25. - p. 4515–4532.

134. Лифшиц И.М., Кирпиченков В.Я. Туннельная прозрачность разупорядоченных систем // ЖЭТФ. -1979.- Т. 77, № 3, с. 989-1016.

135. Chua L.O. Memristor – the missing circuit element // IEEE Trans. Circuit Theory 18. - 1971. - p. 507-519.

136. Sineglazov V.M., Zelenkov A.A., Askerov Sh.I. Memristors and nonvolatile random access memory (NVRAM) in nanoelectronics: training book // Osvita Ukrainy. - 2017. - с. 244 – 248.

137. Matsumoto T., Saito S. First-principles study of current-voltage characteristics of two-terminal carbon nanostructures // Physica E. 2005. - vol. 29. - p. 560-563.

138. Chai Y., Wu Y., Takei K., Chen H.-Y., Yu S., Chan P. C. H., Javey A., Wong H. P. Nanoscale bipolar and complementary resistive switching memory based on amorphous carbon // IEEE Trans. Electron. Dev. - 2011. - vol. 58. - p. 3933-3939.

139. Plecenik T., Tomášek M., Belogolovskii M., Truchly M., Gregor M., Noskovič J., Zahoran M., Roch T., Boylo I., Špankova M., Chromik Š., Kúš P., Plecenik A. Effect of crystallographic anisotropy on the resistance switching phenomenon in perovskites // J. Appl. Phys. - 2012. - vol. 111. - p. 056106-1–056106-3.

140. Руденко Э.М., Белоголовский М.А., Короташ И.В., Полоцкий Д.Ю., Краковный А.А., Житлухина Е.С. Мемристорные эффекты в твёрдотельных гетероструктурах // Металлофизика и новейшие технологии. - 2016. - т. 38, № 8. - с. 995-1008.

141. Ma C., Behrend D., NVI Inc. The Development of the VLBI2010 Global Observing System (VGOS) // Solar System Exploration Seminar for the Director of Science and Exploration. - 2012. - p. 7.

142. Руденко Е.М., Короташ І.В., Шаповалов А.П., Цибрій З.Ф., Білоголовський М.О., Полоцький Д.Ю., Шлапак Ю.В., Чміль В.М., Глушеченко Е.М., Чміль В.В., Пилипенко А.М., Сизов Ф.Ф. Теплофізичні та спектральні характеристики квазіоптичних фільтруючих пристроїв для кріоелектронних приймальних систем // Доповіді НАН України. – 2015.- №. 12 - с. 49-56.

143. Akasaki, Infrared lattice vibration of vapour-grown AlN, // Solid State Communications. - 1967. - 5. - p. 851-853.

144. Shapovalov A.P., Korotash I.V., Rudenko E.M., Sizov F.F., Dubyna D.S., Osipov L.S., Polotskiy D. Yu., Tsybrii Z.F., Korchovyi A.A. Structure and optical properties of AlN films obtained using the cathodic arc plasma deposition technique // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. - 2015. - V. 18, №. 2 - с. 117-122.

145. Davydov V. Y., Kitaev Y. E., Goncharuk I. N., Smirnov A. N., Graul J., Semchinova O., Smirnov M. B. , Mirgorodsky A. P., Evarestov R. A. Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN // Physical Review B. - 1998. - 58, №. 19. - p. 12899-12907.

146. Prokofyeva T., Seon M., Vanbuskirk J., Holtz M., Nikishin S., Faleev N.N., Temkin H, Zollner S. Vibrational properties of AlN grown on (111)-oriented silicon // Physical Review B. - 2001. - 63, №. 12. - p. 125313.

147. Zayats M. S., Boiko V. G., Gentsar P. O., Vuichyk M. V., Lytvyn O. S., Stronski A. V. Optical properties of AlN/n-Si (111) films obtained by method of HF reactive magnetron sputtering // Functional materials. - 2010. - 17, №. 2. - p. 209.

148. Zayats, N. S. Boiko V. G., Gentsar P. A., Litvin O. S., Papusha V. P., Sopinskiĭ N. V. Optical studies of AlN/n-Si (100) films obtained by the method of high-frequency magnetron sputtering // Semiconductors. - 2008. – 42, №. 2. - p. 195-198.

149. Акашев Л. А., Попов Н. А., Кочедыков В. А., Шевченко В. Синтез наноразмерных слоев нитрида алюминия // Письма в ЖТФ. - 2013. - Т. 39, №. 3. – с. 26-32.

150. Manjón F. J., Errandonea D., Romero A. H., Garro N., Serrano J., Kuball M. Lattice dynamics of wurtzite and rocksalt AlN under high pressure: Effect of compression on the crystal anisotropy of wurtzite-type semiconductors // Physical Review B. - 2008. – 77, №. 20. - p. 205204.

151. Pankov V., Evstigneev M., Prince R. H. Role of substrate in the pseudomorphic stabilization of rocksalt-type AlN phase in AlN/TiN superlattices // Applied physics letters. - 2002. – 80, №. 22. - p. 4142-4144.

152. Sumitani K., Ohtani R., Yoshida T., Mohri S., Yoshitake T. X-ray diffraction study of cubic-phase AlN thin films grown on sapphire (0001) substrates by pulsed laser deposition // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing. - 2011. – 24, №. 1. - p. 012017.

153. Rudenko E., Tsybrii Z., Sizov F., Korotash I., Polotskiy D., Skoryk M., Vuichyk M., Svezhentsova K. Infrared blocking, microwave and terahertz low-loss transmission AlN films grown on flexible polymeric substrates // Journal of Applied Physics. - 2017. - v. 121, №. 13. - ASN 135304.

154. Ibáñez J., Hernández S., Alarcón-Lladó E., Cuscó R., Artús L., Novikov S. V., Foxon C. T., Calleja E. Far-infrared transmission in GaN, AlN, and AlGaIn thin films grown by molecular beam epitaxy // J. Appl. Phys. – 2008. – 104. – p. 033544.

155. Sciacca M.D., Mayur A.J., Oh E., Ramdas A.K., Rodriguez S., Furdyna J.K., Melloch M.R., Beetz C.P., Yoo W.S. Infrared observation of transverse and longitudinal polar optical modes of semiconductor films: Normal and oblique incidence // Phys. Rev. - 1995. - B 51. - p. 7744-7752 .

156. High transmission silicon for infrared optical applications // Application Note. HiTran. - 1-9 October, 2013.

157. Tsybrii Z., Vuichyk M., Svezhentsova K., Sizov F., Korotash I., Rudenko E., Polotskiy D. Nanostructured Functional Film Coatings Formed by Helicon-Arc Ion-

Plasma Method on the Polymeric Substrates // Proceeding of the 2018 IEEE 8th International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties” (NAP-2018)., September 9-14 2018. Zatoka, Odesa Region, Ukraine, Part. 3. - p. 179-182.

158. Sizov F., Tsybrii Z., Vuichyk M., Svezhentsova K., Rudenko E., Korotash I., Polotskiy D. Functional Selective Nanostructured Coatings Synthesized by Low-Temperature Ion-Plasma Method on Polymeric Substrates // Chapter in: «Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings». Editors A. D. Pogrebnjak, V. Novosad. Springer. Singapore. - 2019. - p. 235-247.

Додаток А Список публікацій здобувача за темою дисертації

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Sizov F., Tsybrii Z., Vuichyk M., Svezhentsova K., Rudenko E., Korotash I., Polotskiy D. Functional Selective Nanostructured Coatings Synthesized by Low-Temperature Ion-Plasma Method on Polymeric Substrates // Chapter in: «Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings». Editors A. D. Pogrebnjak, V. Novosad. Springer. Singapore. - 2019. - p. 235-247.

2. Rudenko E., Tsybrii Z., Sizov F., Korotash I., Polotskiy D., Skoryk M., Vuichyk M., Svezhentsova K. Infrared blocking, microwave and terahertz low-loss transmission AlN films grown on flexible polymeric substrates // Journal of Applied Physics. - 2017. - v. 121, №. 13. – p. ASN 135304.

3. Руденко Э.М., Белоголовский М.А., Короташ И.В., Полоцкий Д.Ю., Краковный А.А., Житлухина Е.С. Мемристорные эффекты в твёрдотельных гетероструктурах // Металлофизика и новейшие технологии. - 2016. - т. 38, № 8. - с. 995-1008.

4. Руденко Э.М., Зубов Э.Е., Белоголовский М.А., Короташ И.В., Шаповалов А.П., Полоцкий Д.Ю., Бондаренко С.И., Савина Ю.А. Магнитные и релаксационные явления в плёночных гетероструктурах Si-TiN-Fe с углеродными нанотрубками // Металлофизика и новейшие технологии. – 2015. - Т. 37, №. 10, - с. 1369-1376.

5. Rudenko E.M., Korotash I.V., Polotsky D.Yu., Osipov L.S., Prichna T.A., Shapovalov A.P. Formation of TiN Nanostructured Relief Heterostructures in hybrid Helicon-Arc Plasma Reactor // Металлофизика и новейшие технологии. - 2015. - Т.37, №4, - с.499 – 508.

6. Руденко Е.М., Короташ І.В., Шаповалов А.П., Цибрій З.Ф., Білоголовський М.О., Полоцький Д.Ю., Шлапак Ю.В., Чміль В.М., Глушеченко Е.М., Чміль В.В., Пилипенко А.М., Сизов Ф.Ф. Теплофізичні та спектральні

характеристики квазіоптичних фільтруючих пристроїв для кріоелектронних приймальних систем // Доповіді НАН України. - 2015. - №. 12. - с. 49-56.

7. Shapovalov A.P., Korotash I.V., Rudenko E.M., Sizov F.F., Dubyna D.S., Osipov L.S., Polotskiy D. Yu., Tsybrii Z.F., Korchovyi A.A. Structure and optical properties of AlN films obtained using the cathodic arc plasma deposition technique // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. - 2015. - V. 18, №. 2 - с. 117-122.

8. Осипов Л.С., Полоцкий Д.Ю., Беспалов С.А., Сницар М.С., Невмержицкий В.И. Ионно-плазменное нанесение наноструктурированных многокомпонентных покрытий на термолабильные материалы // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології. - 2014. - Т.12, №. 1. - с. 73-80.

9. Semenyuk V.F., Virko V.F., Korotash I.V., Osipov L.S., Polotsky D.Yu., Rudenko E.M., Slobodyan V.M., Shamrai K.P. Controlling Parameters Determining Technological Properties of a Helicon Discharge System // Problems of Atomic Science and Technology, Series "Plasma Electronics and New Methods of Acceleration". – 2013. - №. 4 (86). - p. 179-182.

10. Семенюк В.Ф., Руденко Э.М., Короташ И.В., Осипов Л.С., Полоцкий Д.Ю., Шамрай К.П., Одинокое В.В., Павлов Г.Я., Сологуб В.А.. Унифицированное технологическое ионно-плазменное оборудование формирования наноструктур // Металлофизика и новейшие технологии. - 2011. - 33, №. 2. - с. 223-231.

11. Колесник О., Одинокое В., Павлов Г., Полоцкий Д., Руденко Э., Семенюк В., Сологуб В. Наноструктурированные многокомпонентные покрытия на термолабильных материалах // Наноиндустрия. - 2012. - №. 31. – с. 28-30.

12. Короташ И.В., Одинокое В.В., Павлов Г.Я., Полоцкий Д.Ю., Руденко Е.М., Семенюк В.Ф., Сологуб В.А., Шамрай К.П. Плазменно-стимулированное формирование ориентированных углеродных наноструктур в едином технологическом цикле // Наноинженерия. – 2012. - №. 4, с. 3-8.

13. Короташ И., Одинок В., Павлов Г., Полоцкий Д., Руденко Е., Семенюк В., Сологуб В. Формирование углеродных наноструктур в едином технологическом цикле // Наноиндустрия. – 2011. - №. 1. - с. 10-14.

14. Короташ И., Одинок В., Павлов Г., Полоцкий Д., Руденко Е., Семенюк В., Сологуб В. Установка для формирования наноструктур // Наноиндустрия. - 2010. - №. 4. - с. 14-18.

Праці апробаційного характеру

15. Rudenko E., Korotash I., Krakovny A., Polotskiy D., Belogolovskii M., Perepelytsia V. Ultra-Low Resistance in Carbon Nanostructures // Proc. XI International Scientific and Practical Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT-2019). - September 16 – 18, 2019. - abstracts. – Lviv, Ukraine. - p. 257-260.

16. Руденко Е.М., Короташ І.В., Полоцький Д.Ю., Краковний А.О. Гістерезисні ефекти в провідності вуглецевих наноструктурованих систем // Міжнародна конференція "Функціональні матеріали для інноваційної енергетики — ФМІЕ-2019". 13–15 травня 2019 р. Збірка тез конференції. - м. Київ, Україна. - с. 55.

17. Tsybrii Z., Vuichyk M., Svezhentsova K., Sizov F., Korotash I., Rudenko E., Polotskiy D. Nanostructured Functional Film Coatings Formed by Helicon-Arc Ion-Plasma Method on the Polymeric Substrates // Proceeding of the 2018 IEEE 8th International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties” (NAP-2018)., September 9-14 2018. Zatoka, Odesa Region, Ukraine, Part. 3. - p. 179-182

18. Слободян В.М., Вірко В.Ф., Шамрай К.П., Короташ І.В., Осипов Л.С., Полоцький Д.Ю., Руденко Е.М., Семенюк В.Ф. Властивості розряду в метані та в його сумішах з воднем у плазмовому джерелі геліконного типу з планарною антеною // XXI Щорічна наукова конференція ІЯД НАН України. 27–31 січня 2014 р. - Збірка тез конференції. - Київ, Україна. - с. 167.

19. Слободян В.М., Романюк Л.І., Вірко В.Ф., Шамрай К.П., Короташ І.В., Осипов Л.С., Полоцький Д.Ю., Руденко Е.М., Семенюк В.Ф. Керування параметрами геліконного джерела з планарною антеною потенціалами зміщення металевих електродів // «Українська конференція з фізики плазми та керованого термоядерного синтезу». 24-25 вересня 2013 р. - Збірка тез конференції. - Київ, Україна. - с. 50.

20. Слободян В.М., Вірко В.Ф., Шамрай К.П., Короташ І.В., Осипов Л.С., Полоцький Д.Ю., Руденко Е.М., Семенюк В.Ф. Характеристики геліконного розряду у вуглеводневих газах та їх сумішах з воднем // «Українська конференція з фізики плазми та керованого термоядерного синтезу». 24-25 вересня 2013 р. - Збірка тез конференції. - Київ, Україна. - с. 51.

21. Семенюк В.Ф., Руденко Э. М., Короташ И. В., Осипов Л. С., Полоцкий Д. Ю., Шамрай К.П., Вирко В. Ф., Слободян В. М., Прихна Т.А., Ткач В. Н., Шаповалов А. П. Управление формированием нанокластеров металла – катализатора изменением энергетических характеристик геликонной плазмы // IV International Scientific Conference "Nanoscale Systems: structure, properties, technology" NANSYS-2013. 19-22 November 2013. - Тезисы. - Киев, Украина. - с. 410.

22. Полоцкий Д. Ю., Осипов Л.С., Невмержицкий В.И., Сницар М. С. Ионно – плазменное нанесение наноструктурированных многокомпонентных покрытий на термолабильные материалы // IV International Scientific Conference "Nanoscale Systems: structure, properties, technology" NANSYS-2013. 19-22 November 2013. - Тезисы. - Киев, Украина. - с. 404.

23. Короташ И. В., Руденко Э. М., Краковный А. А, Семенюк В.Ф., Осипов Л. С., Полоцкий Д. Ю. Экстремальная проводимость и эффекты электронной неустойчивости в углеродных нанотрубках в структурах nanoC(Fe)/TiN // IV International Scientific Conference "Nanoscale Systems: structure, properties, technology" NANSYS-2013. 19-22 November 2013. - Тезисы. - Киев, Украина. – с. 333.

24. Семенюк В.Ф., Слободян В.М., Короташ И. В., Полоцкий Д. Ю., Руденко Э. М., Вирко В.Ф., Шамрай К.П. Управление параметрами плазмы в технологической геликонной разрядной системе // 8-ма міжнародна науково-технічна конференція «Вакуумная техника, материалы и технологии». 16 – 18 квітня 2013 г. – Тезисы. - Москва, РФ, М.: НОВЕЛЛА. - с. 19 – 24.

25. Короташ И. В., Одинокое В. В., Павлов Г. Я., Полоцкий Д. Ю., Руденко Э. М., Семенюк В.Ф., Сологуб В. А., Шамрай К.П. Плазменно – стимулированное формирование ориентированных углеродных наноструктур в едином вакуумно – технологическом цикле // 6-та міжнародна науково-технічна конференція «Вакуумная техника, материалы и технологии». 13-15 квітня 2011. - Тезисы. - Москва, РФ. - 1С. - с.198-202.

26. Семенюк В.Ф., Руденко Э. М., Короташ И. В., Осипов Л. С., Полоцкий Д. Ю., Шамрай К.П., Одинокое В. В., Павлов Г. Я., Сологуб В. А. Гибридная ионно – плазменная разрядная система для многофункциональной установки формирования наноструктур // 4-та міжнародна наукова конференція «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур». 6-8 жовтня 2010 р. - Збірка тез конференції. - Харків, Україна. - Т.1. - с. 144-149.