

Власник документу:
Бевза Олег Миколайович

ID перевірки:
1004017894

Дата перевірки:
13.06.2020 14:42:54 EEST

Тип перевірки:
Doc vs Internet + Library

Дата звіту:
13.06.2020 16:31:33 EEST

ID користувача:
90740

Назва документу: 2020-bachelor-EDS_Zelinsky_pokryttya_fch

ID файлу: 1004030960 Кількість сторінок: 23 Кількість слів: 9478 Кількість символів: 69111 Розмір файлу: 97.46 KB

8.94% Схожість

Найбільша схожість: 1.71% з джерело <http://ua.z-pdf.ru/7tehnicheskie/880268-5-na-pravah-rukopisu-kucay-oleksandr-mi...>

7.74% Схожість з Інтернет джерелами 19 Page 25

3.09% Текстові збіги по Бібліотеці акаунту 126 Page 25

0% Цитат

Не знайдено жодних цитат

0% Вилучень

Вилучений текст відсутній

Підміна символів

Заміна символів 33

Зелінському Дмитру Володимировичу
Створення та дослідження покриттів для оптичних пристроїв на основі вуглецевих плівок

АНОТАЦІЯ

В дипломній роботі представлено огляд науково-технічної літератури по вуглецевих плівках, їх властивостях, структурі та методах їх отримання. Також представлено використання аморфних вуглецевих плівок в якості просвітлюючих покриттів для оптичних приладів.

В дипломній роботі представлено технологію отримання просвітлюючих покриттів на основі вуглецевих плівок за допомогою методу синтезу із вуглецевмісної газової суміші, активованої у плазмі ВЧ-розряду та наведено загальний опис плазмохімічної установки для осадження а-С:Н плівок. Використовуючи дану установку було осаджено дев'ять плівок з різними параметрами осадження та, відповідно, з різними фізичними та оптичними характеристиками.

Оптичні характеристики отриманих плівок визначались за допомогою двох методів: методом оптичної еліпсометрії та з аналізу краю оптичного поглинання в УФ-, видимому- та ІЧ- спектральному діапазоні, також було виконано розрахунки на основі отриманих залежностей з використанням матриць та рівнянь Френеля. Такі вимірювання можливі для визначення властивостей нанометрових шарів і підкладок у структурах з різними комбінаціями поглинаючих і малопоглинаючих матеріалів. Більше того, похибки вимірювання для аналізу кутових залежностей відбитого випромінювання близькі до похибок звичайних еліпсометричних методів вимірювання у встановлених умовах, але вони набагато більш інформативні та простіші в апаратному проектуванні.

На основі вимірювань залежності коефіцієнта відбиття від кута падіння монохроматичного випромінювання реалізуються можливості багатопараметричного, локального, експрес-неруйнівного визначення товщини, показників заломлення та поглинання шарів від кількох нанометрів до десятих частин мікрометра.

В дипломній роботі описано отримані результати вимірювань та представлено у вигляді графічних залежностей.

ANNOTATION

The thesis presents a review of scientific and technical literature on carbon films, their properties, structure and methods of obtaining them. The use of amorphous carbon films as translucent coatings for optical devices is also presented.

The thesis presents the production of brightening coatings based on carbon films using the method of synthesis from a carbon-containing gas mixture activated in the plasma of the RF discharge and provides a general description of the plasma chemical installation for the deposition of a-C: H films. Using this unit, nine films with different deposition parameters and, accordingly, with different physical and optical characteristics were deposited.

The optical characteristics of the obtained films were determined using two methods: optical ellipsometry and analysis of the optical absorption edge in the UV, visible and IR spectral range, and calculations were performed based on the obtained dependences using matrices and Fresnel equations. Such measurements are possible to determine the properties of nanometer layers and substrates in structures with various combinations of absorbing and low-absorbing materials. Moreover, the measurement errors for the

analysis of the angular dependences of the reflected radiation are close to the errors of conventional ellipsometric measurement methods under fixed conditions, but they are much more informative and simpler in hardware design.

Based on measurements of the dependence of the reflection coefficient on the angle of incidence of monochromatic radiation, the possibilities of multi-parameter, local, express, non-destructive determination of thickness, refractive indices and absorption of layers from a few nanometers to tenths of a micrometer are realized.

The thesis describes the obtained measurement results and is presented in the form of graphical dependences.

ВСТУП

Вуглецеві плівки, в тому числі плівки аморфного, наноструктурованого і алмазоподібного вуглецю, завдяки таким властивостям, як хімічна інертність, ІЧ-прозорість, твердість, зносостійкість, низький коефіцієнт тертя, біосумісність знаходять застосування в оптиці і електроніці, машинобудуванні, медицині, в якості зносостійких покриттів для жорстких дисків, оптичних пристроїв, а також в напівпровідникових технологіях і електрохімічних додатках. Універсальність вуглецевих матеріалів визначається їх структурою і характером міжатомних зв'язків, зокрема залежністю їх фізичних властивостей від співвідношення sp^2 - і sp^3 - гібридизованого вуглецю.

Серед практичних застосувань представляють інтерес тонкі вуглецеві плівки на металевих поверхнях, які можуть володіти рядом корисних функціональних властивостей в поєднанні з високими механічними характеристиками. Зокрема, прогнозується їх висока корозійна стійкість.

Механічні властивості а-С мотивували більшість досліджень у цій галузі за останні тридцять років. Хоча плівки а-С мають відмінні механічні властивості, інфрачервона прозорість, великий оптичний зазор та регульований показник заломлення (1,4-2,8) цих плівок також дуже цікаві для оптичних застосувань.

Висока інфрачервона прозорість у а-С також призвела до використання а-С як антивідбивного покриття для інфрачервоних детекторів Ge та ZnSe. Крім того, великий оптичний зазор та регульований показник заломлення а-С спонукали дослідників досліджувати потенціал таких покриттів, як антивідбивного покриття для сонячних панелей.

Існує багато методів осадження тонкоплівкових покриттів. Багато з них є досить добре вивченими, а спектр, одержуваних з їх допомогою плівок, дуже різноманітний. При цьому отримані результати, наприклад збільшення терміну служби виробу, можуть бути досить високі. Одним з матеріалів, тонкі плівки якого можуть бути використані в цьому напрямку, є вуглець [1].

Покриття на його основі володіють унікальними властивостями, які характеризуються низьким коефіцієнтом тертя, мають високу хімічну стійкість і зносостійкість робочих поверхонь деталей. Так само вони мають високу твердість, високу теплопровідність, хорошими електроізоляційними властивостями. У зв'язку з цим з'явилася велика кількість методів його осадження. Одним з них є метод хімічного осадження з газової фази.

Методи хімічного осадження з газової фази виявилися дуже перспективними для нанесення вуглецевих покриттів, що володіють низкою оптичних властивостей та мають досить високу твердість та зносостійкість. Вони здатні забезпечити досить високу швидкість осадження, рівномірність і повну відсутність крапельної фракції.

Однак, властивості осаджених за допомогою цього методу плівок сильно залежать від режимів осадження, електричного живлення і конфігурації газів в робочій камері. У зв'язку з цим виникла необхідність виконати дослідження з виявлення особливостей осадження, а також оцінити вплив режимів осадження на оптичні властивості вуглецевих покриттів. У зв'язку з цим мета роботи полягає в дослідженні впливу параметрів осадження на властивості вуглецевих плівок.

Завданнями дипломного проекту є:

- 1) отримати експериментальні зразки плівок при різних режимах роботи установки для плазмохімічного осадження вуглецю;
- 2) дослідити оптичні властивості отриманих покриттів: коефіцієнт заломлення, показник поглинання, оптична ширина забороненої зони ;
- 3) дослідити структуру покриттів методом спектральної еліпсометрії.
- 4) порівняти оптичні характеристики плівок та визначити, які умови напilenня найкраще підходять для обраного застосування.

1. ОГЛЯД НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Вуглецеві плівки, їх властивості та структура

Вуглецева плівка - це структура, що складається з комбінацій алмазних (sp^3) і графітоподібних (sp^2) зв'язків. Такі покриття зазвичай є аморфними, що говорить про наявність ближнього порядку і відсутності далекого атомарного порядку в структурі покриття. Як відомо, вуглець може утворювати безліч аллотропних форм через його валентності і має три гібридизації: sp^3 , sp^2 і sp^1 (рис.1.1).

Рисунок 1.1 Фази гібридизації вуглецю [1].

Найбільш відомі аллотропні форми вуглецю: алмаз, графіт і аморфний вуглець (рис.1.2) [2,3,4]. Алмаз має кубічну кристалічну структуру з чотирикратно з'єднаними sp^3 зв'язками (рис.1.2 а). Графіт має гексагональну решітку з sp^2 зв'язками в двовимірній площині структури, які з'єднані між собою слабкими силами (рис.1.2 б). Аморфний вуглець може мати будь-яку комбінацію sp^3 , sp^2 і навіть sp^1 зв'язків в структурі (рис.1.2 в), з можливою наявністю до 60% атомів водню [5].

Рисунок 1.2 Структура вуглецю в алмазах (а), графіті (б) і аморфного вуглецю (в) [2,3].

1.1.1 Типи аморфного вуглецю

Аморфні плівки вуглецю можна умовно розділити на кілька типів [6]:

1. Полімероподібні вуглецеві плівки, що характеризуються високою часткою атомів вуглецю в sp^3 валентному стані гібридизації (до 60%) і високим вмістом водню (40-50%). Дані плівки характеризуються великим значенням оптичної ширини забороненої зони (2-4 еВ), низькою твердістю (<10 ГПа), великим електричним опором.

2. Алмазоподібні вуглецеві плівки, що характеризуються більшою кількістю C – C sp^3 зв'язків, ніж у полімероподібних плівок, і вмістом водню 20-40%. Такі плівки володіють великим електричним опором, шириною забороненої зони 1-2 еВ, високою твердістю (20-40 ГПа), та мають високу хімічну стійкість;

3. Плівки аморфного гідрогенізованого тетроїдального вуглецю (та – C : H), що характеризуються високою часткою атомів вуглецю в sp^3 валентних стані гібридизації (50-90%) і високим вмістом водню 20-30%. Дані плівки мають більшу, по відношенню до алмазоподібних вуглецевих плівок, щільність, високу твердість, високе значення модуля Юнга (вище 300 ГПа), оптичну ширину забороненої зони, що становить 1-2,5 еВ;

4. Графітоподібний плівки, які характеризуються переважанням частки атомів вуглецю в sp^2 валентних станів гібридизації і низькою концентрацією водню (<20%). Такі плівки мають малу ширину забороненої зони (менше 1 eV), низький електричний опір та низькі внутрішні механічні напруження.

Рисунок 1.3 - Фазова діаграма, що показує класифікацію вуглецевих покриттів в залежності від концентрації sp^2 , sp^3 фаз і наявності водню [7].

1.1.2 Порівняння основних властивостей різних аморфних і кристалічних форм вуглецю

Вміст водню в плівках з високою концентрацією sp^2 і sp^3 зв'язків дуже низька. Якщо sp^3 фаза є переважаючою, плівки є алмазоподібні, тоді як з переважаючим з'єднанням sp^2 плівки за властивостями схожі на графіт (рис. 1.3). Властивості вуглецевих покриттів можна змінювати в залежності від необхідної функціональності, додаючи в структуру інші матеріали такі, як Si - силіцій, N - нітроген, та атоми металу Fe - феруму [8].

Різні методи і режими роботи устаткування так само дозволяють отримувати різні за властивостями вуглецеві покриття. Структура може бути проміжною між алмазом, графітом і вуглеводневим полімером, з різними пропорціями вуглецю sp^3 , sp^2 і водню. Порівняння основних властивостей різних аморфних і кристалічних форм вуглецю можна побачити в таблиці 1.1 [6, 8-11].

Таблиця 1. Порівняння основних властивостей різних аморфних і кристалічних форм вуглецю

Як видно з таблиці 1.1, властивості вуглецевих покриттів можуть змінюватися в залежності від концентрації sp^3 фази. Такі покриття володіють декількома унікальними властивостями. Особливо важливими є механічні властивості, такі як висока твердість, високий модуль пружності, низький коефіцієнт тертя і низька зношуваність. Крім того вуглецеві покриття хімічно інертні, біологічно та хімічно сумісні [12,13]. Наявність всіх цих властивостей робить вуглецеві покриття привабливими для багатьох напрямків і дає широкий спектр застосувань в різних галузях промисловості (табл. 2) [6,14].

Таблиця 2. Застосування вуглецевих плівок в залежності від їх властивостей

1.2 Способи отримання вуглецевих плівок

Вуглецеві плівки можуть бути отримані з твердого вуглецю або вуглеводневих газів, таких як метан, ацетилен і бензол, і, як правило, процеси утворення протікають у вакуумній камері. Залежно від джерела вуглецю нанесення вуглецевих покриттів можна віднести до однієї з двох наступних категорій [9], описані далі.

1.2.1 Хімічне газофазне осадження (CVD - Chemical Vapor Deposition)

Метод хімічного осадження покриттів з газової фази, при якому підкладка поміщається в камеру і при температурі 950 - 1100 ° C. Газу реагують і наносять тонкий шар матеріалу на поверхню підкладки. Недоліки цього методу в тому, що застосовуються дуже дорогі хімічні реагенти ($TiCl_4$, NH_3) і потрібно робити постійний точний контроль реакцій в робочій камері [8]. Як правило, хімічними методами отримують вуглецеві покриття в поєднанні з воднем a-C: H.

Загальна схема процесу CVD показана на рис. 1.4. Як правило, під час осадження існує чотири стадії: компонування пару реагентів, транспортування цього пару, хімічна реакція між парою і нагрітої підкладкою та остаточне видалення побічних продуктів. Вони повинні виконуватися в замкнутій ємності або реакторі через мінливість характеру застосовуваних хімічних речовин. Тиск

всередині посудини є рівним або нижче атмосферного. Температура в реакторі може досягати 1500°C в залежності від конкретного процесу.

Рисунок 1.4 Процес технології CVD

Покриття із застосування CVD методу характерно товщі, ніж осадження з використанням PVD методу, від 10 мкм до 1 мм. Властивості покриття залежать від матеріалів, температури осадження, тиску всередині реактора, типу і витрати газу-носія. Дуже широкий спектр матеріалів може бути осаджений за допомогою цієї техніки, починаючи від нікелю і хрому з металами тугоплавких типу.

Останні, широко використовуються з цим процесом для поліпшення механічних, термодинамічних або електричних властивостей поверхні. TiN і TiC широко використовуються у виробництві ріжучих інструментів і можуть підвищити зносостійкість інструментальної сталі D3 на 24% [15]. У разі TiN CVD-покриттів твердість здійснюється в результаті високої температури осадження зі збільшенням твердості при більш високих температурах. Діапазон субстратів, які можуть бути відкладені, є великим, і покриття дуже гарне, тобто можна покривати компоненти неправильної форми через високу потужності кидання.

Однією з областей просування цієї технології було зосередження на зниженні робочої температури процесу, що дозволило використовувати різні субстрати. Одним з успішних прикладів є CVD, що підтримує плазму (PACVD). Існує значне зниження необхідних температур підкладки, однак також спостерігається значне зниження робочого тиску і, отже, швидкість осадження зменшується [16].

1.2.2 Фізичні методи (PVD - Physical Vapor Deposition)

Це технологія, яка використовується, зокрема, в аерокосмічній, ріжучій і енергетичній промисловості. В останні роки використання цієї технології значно зросло через високу якість вироблених покриттів. Крім того, цей процес не створює шкідливих побічних продуктів, які можуть пошкодити навколишнє середовище. Навіть процес хімічного осадження з парової фази створює токсичні пари, які можуть бути надзвичайно шкідливими; в поєднанні з цією проблемою стоять витрати, пов'язані з безпечним видаленням цих хімічних речовин і газів, що може бути значним і ускладнювати виробничу лінію.

В результаті PVD - дуже привабливий процес нанесення покриттів для широкого спектра застосувань, наприклад: зносостійкість, корозійна стійкість, електронне та оптичне використання. Іншими бажаними характеристиками є більш низька температура процесу і ширший діапазон матеріалів. Однак один з недоліків полягає в тому, що осадження являє собою лінію видимості, і тому дуже складні геометрії не можуть бути рівномірно покриті.

Існує безліч різних способів досягнення PVD, всі з яких діють шляхом випаровування матеріалу, переходу атомів до підкладки і подальшого осадження матеріалу. Одним з найстаріших і найбільш широко використовуваних способів є метод вакуумного випаровування. Для цього процесу струм пропускається через мішень, яку ми хочемо випарувати, і через нагрівання, матеріал випаровується.

Існують обмеження на матеріали, які можна осаджувати, осадження сплавів може бути проблематичним, а також на нанесення покриттів. Більш універсальною формою PVD є розпорошена форма осадження, як показано на рис. 1.5.

Для отримання пару, мішень матеріалу покриття бомбардується іонами. Кінетична енергія цих іонів така, що при ударі покриття атомів викидається з

мішені і направляється до субстрату. Загальні умови роботи PVD: низька робоча температура, що зазвичай становить від 200 до 300°C, дуже низький тиск в реакторі в діапазоні 0,5-1 Па, швидкість осадження знаходиться в діапазоні 0,1 мкм / хв. Ця повільна швидкість осадження значно покращилася з появою магнетронного джерела.

Існує три основні методи іонізації газу всередині реактора: діод постійного струму, РФ і магнетрон.

Було виявлено, що з цих трьох методів, магнетрон є найбільш ефективним і дає найкращі результати. Процес позначає групу методів напилення в вакуумі, при якому покриття виходить шляхом випаровування атомів мішені і доставки їх на підкладку через газову фазу [17]. PVD - методами можна отримувати як DLC та-C, так і аморфні а-C плівки вуглецю. На відміну від хімічних методів, фізичні методи є більш безпечними, дешевими та безвідходними.

Рисунок. 1.5 Схема PVD процесу

З фізичних (PVD) методів нанесення вуглецевих плівок можна виділити:

• **Лазерне випаровування (абляція):**

Випаровування мішені здійснюється під дією лазерного променя при тиску 10^{-5} - 10^{-3} Па. Тривалість імпульсу лазера лежить в діапазоні від 1 мкс до 1 фс (рис. 1.6.). Вуглецеві покриття, отримані цим методом, володіють хорошими характеристиками. Наприклад, в роботі [18] отримано покриття на поверхні підкладки з твердістю близько 35 ГПа.

Переваги методу:

- 1) отримання покриттів складних з'єднань,
- 2) висока чистота покриттів (мінімум домішок).

Недоліки методу:

- 1) складність реалізації,
- 2) нерівномірність по товщині.

Рисунок. 1.6. Принцип імпульсного лазерного осадження матеріалів [19]

• **Вакуумно-дугове випаровування**

Являється фізичним методом для нанесення покриттів в вакуумі, шляхом конденсації на підкладку матеріалу з плазмових потоків, що генеруються на катоді-мішені в катодній плямі вакуумної дуги потужнострумового низьковольтного розряду, що розвивається виключно в парах матеріалу електрода.

Процес відбувається у вакуумі при тиску 10^{-3} - 10^{-2} Па. Схематично метод представлений на рис. 1.7. Процес можна реалізувати як при постійному струмі, так і при імпульсному з частотою 1-50 кГц. Даним методом отримують вуглецеві плівки з кращими властивостями в порівнянні з іншими методами.

Твердість таких покриттів може досягати 70-80 ГПа, як в роботі [20].

Переваги методу: висока швидкість осадження, відносна простота технічної реалізації, ефективна іонна очистка виробів перед нанесенням покриттів. Недоліки методу: наявність в структурі покриттів мікрокраплинної металевої фази, щодо високі температури осадження покриттів.

Рисунок 1.7 Схема вакуумно-дугового осадження.

• **Магнетронного розпилення**

Магнетронні розпилювальні системи (MPC) відносяться до систем розпилення діодного типу, в яких матеріал розпорошується за рахунок бомбардування поверхні мішені іонами робочого газу, що утворюються в плазмі аномально тліючого розряду [21].

Процес іонного розпилення (Рис. 1.8) відбувається при тисках 0,05 - 1 Па. В якості робочих газів використовують Ar, N₂, O₂, CH₄. Основні види покриттів: повний спектр металевих покриттів, керамічні покриття, нанокompозити, вуглецеві покриття. Основними елементами МРС є магнітна система, мішень - катод і анод (рис. 1.6).

Живлення системи проводиться від джерела постійного (DC) або імпульсного (AC) струму з певною частотою і коефіцієнтом заповнення імпульсу. Розпилення поверхні мішені відбувається між місцями входу і виходу силових ліній магнітного поля. Через це вона має вигляд замкнутої доріжки, геометрію якої визначають формою полюсів магнітної системи.

Рисунок 1.8 Принцип магнетронного нанесення покриттів. [22]

При запаленні розряду, перший електрон потрапляє в магнітну пастку, утворену схрещеними електричним і магнітним полями. Електрон починає рухатися по циклоїді, виробляючи акти іонізації газу. Внаслідок чого іони робочого газу бомбардують поверхню мішені, здійснюючи його розпорошення, а електрони, які покинули катод, прискорюються перпендикулярно йому електричним полем, потрапляють на анод і захоплюються ім.

Причому, збільшуючи щільність іонного струму, можна збільшити швидкість розпилення мішені, що безпосередньо пов'язано з локалізацією плазми у розпилюється поверхні.

Перевагами даного методу є: щільна мікро- (нано-) кристалічна структура покриттів при повній відсутності крапельної фази; можливість нанесення покриттів на термочутливі матеріали при низьких температурах; досить висока швидкість осадження.

Недоліки: відносна складність технічної реалізації методу при отриманні реактивних (або керамічних) покриттів – проблема «Зникаючого анода»; відносно висока вартість обладнання.

Слідом звичайної МРС була створена дуальна магнетрона розпилювальна система (ДМРС). Дуальний магнетрон (рис. 1.9.) – два магнетрона, електрично ізольовані один від одного, і встановлені в загальному корпусі. Магнетрони можуть мати як однакові, так і різні мішені і можуть розташовуватися як в одній площині, так і під кутом один до одного [23].

Створення ДМРС - спроба вирішити проблеми і усунути недоліки МРС [24]. Основними перевагами використання дуальної МРС перед використанням МРС є:

- збільшення швидкості напилення плівок (завдяки збільшенню швидкості іонізації атомів робочого газу і повторюваного процесу «Напилення + очищення»);
- велика енергетична ефективність по відношенню до МРС;
- вирішення проблеми «зникаючого» анода;
- відсутність небезпеки забруднення продуктами розпилення стінок камери і покриттів;
- відсутність небезпеки виникнення пробоїв.

Подвійне магнетронного розпилення здійснюється здвоєними магнетронами, які живляться ВЧ імпульсами. Найчастіше використовуються схема живлення дуальних середньочастотних магнетронів одним джерелом живлення. Живлення на магнетрони подається в протифазу ВЧ імпульсною біполярною напругою синусоїдальної або близькою до прямокутної формі. При роботі дуальної МРС перший напівперіод один магнетрон працює катодом, а інший анодом. Другий

напівперіод - навпаки. В один напівперіод мішень, що є катодом, очищається від зайвого діелектрика.

Рисунок. 1.9. - Схема ДМРС [25]: 1 - загальний корпус; 2 – планарні магнетрони; 3 - мішень; 4 - магнітопровід; 5 - магніти; 6 - ізолятори; 7 - шунт.

Крім того, вторинні електрони, вибиті з мішені-катода, прискорюються до другого магнетрону, мета якого є анодом. Ці електрони нейтралізують позитивний заряд на поверхні діелектрика, що запобігає появі пробоїв. Таким чином, мішені магнетронів по черзі перезаряджаються і очищаються, завдяки чому на їх поверхні не може вирости товстий шар діелектрика. Таким чином, вирішується проблема «зникаючого» анода [25].

Однією з особливостей дуальної магнетронної системи є можливість зміни полярностей будь-якого з магнетронів [23]. Це призводить до зміни конфігурації магнітного поля, що створюється магнетронами (рис. 1.10).

У разі якщо конфігурація магнітної системи (МС) є «Дзеркальної» (рис. 1.10 а), тобто полярність магнетронів однакова, відбувається відштовхування магнітних полів від центральної осі. Внаслідок цього іони починають рухатися в напрямку магнітних полів, і розташування плазми приймає «дзеркальний» характер. якщо полярність одного з магнетронів протилежна іншому (рис. 1.10 б), відбувається стягування магнітних полів до центральної осі. відбувається утворення додаткової магнітної пастки.

Рисунок 1.10 - «Замкнута» магнітна система (а) і «дзеркальна» магнітна система (б).

Розташування плазми в даному випадку приймає «замкнутий» характер. Це призводить до підвищеного впливу іонів на підкладку, але тільки в тому випадку, якщо підкладка знаходиться на достатній відстані від магнетронної системи. Використання різних систем і режимів роботи МРС при отриманні зразків може привести до зміни структури покриття і, як наслідок, до зміни властивостей зразка.

1.3 Просвітлюючі покриття

Покриття, що просвітлюють застосовуються для зменшення відбиття падаючого світла від поверхні оптичної деталі. Коефіцієнт відбиття від непоглинаючих покриттів визначається її показником заломлення і може досягати високих значень, наприклад, у кремнію і германію він досягає 32 - 40%. В результаті втрат випромінювання на відображення відбувається значне зниження інтенсивності проходить випромінювання.

Найбільш простий спосіб зменшення інтенсивності відбитого від поверхні світла - створення одношарової поверхневої плівки з показником заломлення меншим, ніж у підкладки. Створення покриттів такого типу за рахунок їх просвітлення особливо актуально при розробці пристроїв відображення інформації: електровакуумних моніторів, кінескопів, а також вхідних оптичних систем фото- і відеоапаратури. [26].

Одношарові покриття, також широко застосовуються для просвітлення сильно переломлюючих покриттів. Найбільш широке застосування одношарові покриття знайшли застосування в ІЧ-області спектра [27]. Принцип дії просвітлюють покриттів заснований на явищі інтерференції.

Так як показник заломлення плівки менше, ніж показник заломлення підкладки, то промінь, відбитий від поверхні плівки, і промінь, відбитий від поверхні підкладки когерентні. Можна підібрати таку товщину плівки, що при

інтерференції два цих промені будуть гасити один одного, при цьому посилюється інтенсивність світла, що проходить. Для цього амплітуди двох відбитих хвиль повинні бути рівні ($\rho_1 = \rho_2$) і їх фази повинні відрізнятись на половину періоду, щоб промені погасили один одного).

Для цього необхідно виконання даних умов [28]:

CVD-алмаз з показником заломлення близько 2 задовольняє умові: для просвітлення германію з показником заломлення 4. Залишається розрахувати оптимальну товщину просвітлюючого покриття з CVD- алмазу.

На рис. 1.11. наведені залежності обчисленого за формулою Френеля [29] коефіцієнта відбиття R на кордоні розділу середовищ повітря-речовина і коефіцієнта пропускання T плоско-паралельного пластинки з того ж речовини від показника заломлення речовини n. Цей малюнок показує, наскільки великі можуть бути втрати на відбиття оптичних систем з різних матеріалів, які в реальних випадках можуть бути набагато вище для більш ніж однієї пластини з різних речовин.

Рисунок 1.11. Залежність пропускання T плоско-паралельно пластини, обчисленого складанням інтенсивності, і відображення R однієї поверхні від показника заломлення пластини n.

1.3.1 Задача просвітлюючих покриттів

Необхідність використання в оптичних системах покриття, що просвітлюють викликана низкою причин, у тому числі:

- З-за відбиття світла на межі двох середовищ з різними показниками заломлення виникають втрати проходить світлового потоку. Особливо істотні втрати спостерігаються в разі, коли оптичні елементи виготовлені з матеріалів з високими показниками заломлення;

- Збільшення в оптичних системах кордонів розділів (оптичних системах) призводить до збільшення описаних вище втрати;

- Наявність відображення на кордоні розділу може привести до погіршення чіткості і контрастності переданого зображення через що виникає розсіяного світла (перевідбивання).

Основа теорії, пов'язаної з проясненням оптичних елементів вперше були викладені в літературі в 1946 [30]. В даний час існує широкий набір просвітлюють покриттів: для однієї довжиною хвилі, двох довжин хвиль, рознесених по спектру на задану відстань, широкосмугові покриття, що просвітлюють (ШПП) з відношенням $\lambda_2: \lambda_1$ більше двох [31], де λ_2 і λ_1 - довгохвильова і короткохвильова кордони просвітлюють покриттів, відповідно.

Багатозонні покриття, що просвітлюють (БПП) - це діелектричні системи, що наносяться на заломлюючі і відображають межі оптичних елементів з різними показниками заломлення. Покриття формуються на межі поділу повітря - матеріал, з якого виготовлений оптичний елемент, і можуть знижувати відображення на цьому кордоні в декількох діапазонах спектру.

Даний вид покриттів характеризуються діапазонами спектру, в яких енергетичний коефіцієнт відображення має значення менше ніж у оптичного матеріалу без просвітлюючого покриття; спектральної шириною цих діапазонів ($\Delta\lambda_i$, $i = 1, 2, 3, \dots$) і відстанню між ними (рис.1.12.).

Вибір конструкції покриттів (число шарів, оптична товщина кожного шару, показник заломлення плівко-утворюючих матеріалів, які формують кожен шар),

спектральна характеристика, яка задовольняла б заданим вимогам, є досить складним завданням, часто не має однозначного вирішення.

Залежно від конкретного завдання спектральні діапазони можуть бути різними. Ширина діапазонів і їх розташування в шкалі довжин хвиль визначається призначенням даного оптичного приладу. Спектральні діапазони, в яких коефіцієнт відображення повинен бути мінімальним можуть розташовуватися в різні області спектра: УФ, видима і ІЧ.

Рисунок 1.12. Багатозонні просвітлюючі покриття.

1.4 Елементи теорії проектування просвітлюючих покриттів

Будемо вважати, що розглянуті покриття, що просвітлюють і підкладки не поглинають світло у відповідній області спектра. Для розрахунку приймемо також систему позначень для багатошарової оптичної системи з показниками заломлення і коефіцієнтами відображення Френеля, як зображено на рис. 1.13.

Показники заломлення навколишнього середовища і підкладки позначені через n_0 і n_s , відповідно, а шари нумеруються по порядку від зовнішнього шару до підкладки. Величини r і p - дійсні числа, так як поглинанням ми знехтували. Не враховуємо поки і дисперсію оптичних постійних.

Рисунок 1.13. Позначення, прийняті для коефіцієнтів Френеля r і показників заломлення.

1.4.1 Одношарові покриття

Одношарові покриття, що просвітлюють є найпростішими як для розрахунку, так і при їх виготовленні, і в той же час найбільш використовувані на практиці [32]. Якщо світло падає нормально на прозоре середовище, покриття одним прозорим шаром, то амплітуда відбитого світла характеризується коефіцієнтом відбивання:

де, d_1 -геоматрична товщина шару.

Для просвітлюючого покриття $r \rightarrow 0$. Знаменник в (2) не може дорівнювати нескінченності. Прирівнюючи нулю дійсну і уявну частини чисельника, отримуємо систему рівнянь:

Ця система має два рішення. Якщо $2\varphi_1$ становить ціле число π , то $n_0 = n_s$. Це тривіальний випадок. Важливішим є випадок, коли $2\varphi_1$ становить непарне число π та $n_1^2 = n_0 n_s$. Таким чином, якщо $n_s \neq n_0$, необхідним і достатньо точним для одношарового покриття буде:

Зазвичай на практиці вибирають $m = 1$, і тоді оптична товщина шару. Залежність інтенсивності відбитого світла від φ_1 характеризується коефіцієнтом

Якщо (тобто), вираз (4) має вигляд:

при. Якщо (3а) не виконується, то вираз (6) дає значення функції (5) в її екстремуму. Значення R в екстремумі залежить від того, наскільки порушується умова (4а). Графічно вплив ступеня порушення умови (4а) на величину R можна проілюструвати рисунком 1.14.

Рисунок 1.14. Відображення від однієї прозорої підкладки, покритої одним шаром оптичної товщини $\lambda / 4$

1.4.2 Двошарові покриття

Щоб отримати амплітудний коефіцієнт відбиття двошарового покриття, звернемося знову до вирішення рівняння (2), а покриття буде виглядати, як на рис. 1.13., де $i = 3$, $n_i = n_s$. В цьому випадку отримаємо наступні два вирази:

де r - амплітудний коефіцієнт відбиття двошарового покриття на підкладці; r' - амплітудний коефіцієнт відбиття підкладки з одним лише внутрішнім шаром при

падінні світла з середовища з показником n_1 . Після підстановки (6б) в (6а) реальна і уявна частини чисельника прирівнюються нулю. В результаті отримуємо два рівняння:

Ці два рівняння мають набагато ширшу область рішень, ніж система рівнянь (3).

Нижче розглянемо окремий випадок, коли відношення ϕ_1 до ϕ_2 дорівнює цілому числу, а потім заберемо це обмеження.

Коефіцієнт відбиття $R=|r|^2$ з (7) має вигляд:

1.5 Плівкові матеріали для просвітлюючих покриттів

Залежно від конструкції просвітлюючого покриття і хвильового діапазону просвітлення вибираються покриття різних матеріалів. Оскільки ці покриття створюються методами напилення, то важливо, щоб якість оптичних плівкових матеріалів задовольняло ряду важливих критерій:

- 1) прозорість;
- 2) оптимальний показник заломлення;
- 3) оптична однорідність;
- 4) відносна щільність;
- 5) високі адгезія і твердість, низькі механічні напружки;
- 6) підходять до експлуатації хімічні властивості (розчинність, реактивність);
- 7) стабільність поведінки в умовах середовища експлуатації.

Розглянемо коротко деякі вимоги до плівкових матеріалів, детальна інформація про яких може бути знайдена в [33].

1.5.1 Прозорість

Світлові втрати в плівках повинні бути мінімальні, що особливо важливо при створенні багатошарових просвітлюючих покриттів з різних матеріалів. Зазвичай вважається, що повні втрати в багатошарових системах - це сума втрат на розсіювання і справжнє поглинання. Який з цих факторів є домінуючим, багато в чому залежить від конкретної ситуації.

Втрати, пов'язані з розсіюванням, зменшуються технологічно при отриманні плівок максимально оптично однорідних, що не містять на поверхні і в об'ємі пор, тріщини, бульбашок і інших подібних дефектів. Втрати, зумовлені справжнім, властивим даному матеріалу, поглинанням, можуть бути зменшені тільки правильним підбором сорту матеріалу до довжини хвилі. З огляду на дисперсію показника поглинання k матеріалу, що обирається, під $\lambda_{\text{раб}}$ використовується область дисперсії досить далека від краю поглинання матеріалу.

Щоб світлові втрати в багатошарових просвітлюючих покриттях залишалися незначними, втрати в плівках товщиною 100 нм повинні бути менше 0.01%. Це відповідає $k \approx 0.44 \cdot 10^{-4}$ або $\alpha \approx 10 \text{ см}^{-1}$.

1.5.2 Показник заломлення

Показник заломлення діелектричних і напівпровідникових плівок залежить від декількох факторів:

-від природи матеріалу або, точніше, від типу хімічного зв'язку в матеріалі [33]. Зазвичай показник заломлення зростає зі збільшенням атомної ваги елемента; наприклад, для вуглецю $n = 2.38$, для Si $n = 3.4$, для Ge $n = 4.0$ (на $\lambda = 4$ мкм). У з'єднань з переважно іонними зв'язками показник заломлення нижче, ніж у з'єднань з домінуючою ковалентним зв'язком. Так, для PbF_2 $n = 1.76$, для PbO $n = 2.6$, для PbTe $n = 3.9$;

- від кристалічної структури. Для плівок TiO_2 характерна сильна залежність n від температури підкладки (T_s), що визначає структуру плівок. Так, в інтервалі від 20 до 400 °С плівки можуть бути або аморфні, або зі структурою анатазу або рутилу, або представляти суміш аморфної і кристалічної фаз. При такому ΔT_s $n = 1.9 \div 2.6$ при $\lambda = 550$ нм; - від зміни розміру зернистості, густини, концентрації поглинених парів води та складу плівок [33].

1.5.3 Відносна щільність

Відносна щільність ρ – це відношення щільності плівки (ρ_f) до щільності масивного зразка (ρ_m). Відносна щільність і показник заломлення пов'язані співвідношенням:

де n_f і n_m - показники заломлення для плівки і масивного зразка, відповідно.

Зменшення ρ може бути пов'язано зі структурними дефектами, зумовленими впровадженням в плівку молекул газу, повторним випаровуванням впроваджених молекул, наявністю мікропор. Збільшення T_s зазвичай призводить до зростання ρ .

Розглянутим вимогам до плівковим матеріалам багат шарових інтерференційних просвітлюють покриттів задовольняють діелектричні і напівпровідникові матеріали. Серед діелектриків найчастіше застосовуються оксиди, фториди, деякі хлориди, сульфіді і селеніді. Серед напівпровідників - кремній, германій і телур.

У таблиці нижче наведені значення оптичних постійних найбільш поширених діелектричних і напівпровідникових плівкових матеріалів, отриманих різними методами. Таблиця складена за даними вітчизняних і зарубіжних робіт [35]. Слід зазначити, що оптичні постійні істотно залежать як від способу отримання плівок, так і від технологічних режимів.

Отже, їх слід розглядати як орієнтовні. Подібні дані по представленим і деяким іншим матеріалам з технологічними тонкощами їх отримання можна знайти в [28, 35] та інших довідкових виданнях.

Таблиця 3. Параметри та методи отримання плівкових матеріалів оптичних покриттів

Означення. ТВ - термічне випаровування; ТРВ - термічне реактивне випаровування; ЕПВ - електронно-променево випаровування; КР - катодного розпилення; ВР - височастотне розпорошення; МР - магнетронного розпилення; ОР - осадження з розчинів.

1.6 Алмазоподібні вуглецеві плівки, як оптичні покриття

Інфрачервона прозорість, великий оптичний зазор та регульований показник заломлення (1.4-2.8) вуглецева плівок також дуже цікаві для оптичних застосувань. Крім того, хоча дослідження механічних властивостей а-С були глибокими і досягли рівня зрілості, дослідження оптичних властивостей а-С були рідкісними та специфічними для застосування.

Висока інфрачервона прозорість у а-С призвела до використання а-С як анти-відбивного покриття для інфрачервоних детекторів Ge та ZnSe. Крім того, великий оптичний зазор та регульований показник заломлення а-С спонукали дослідників досліджувати потенціал таких покриттів, як анти-відбивного покриття для сонячних батарей Si.

Так було проведено певну роботу з вивчення фотолюмінесцентних (PL) властивостей а-С та розгляду можливості використання а-С в якості заміни ZnS в електро-люмінесцентних пристроях. Хоча ці дослідження вивчали потенціал а-С як оптичного покриття, вони розкидані в залежності від застосування. Бракує

фундаментальних досліджень, які вивчають взаємозв'язок оптичних властивостей та структурних властивостей та їх кореляцію з умовами росту а-С. Цей тип фундаментального дослідження необхідний для досягнення повного потенціалу а-С як оптичного покриття.

Оптичне покриття є необхідним функціональним елементом спектральних і лазерних систем, здатних управляти потоками випромінювання різної інтенсивності, з урахуванням процесів відображення, поглинання, інтерференції, заломлення і обмеження світлових пучків в реальному масштабі часу [36]. Характеристики оптичного покриття визначаються спектральними параметрами, адгезією до поверхні підкладки, геометричними розмірами, рельєфом поверхні, коефіцієнтами заломлення, лазерної міцністю, а також залежать від узгодженого вибору типу підкладки, на яку наноситься покриття, її показника заломлення, шорсткості поверхні підкладки.

Також, слід відзначити, що відома конструкція оптичного тонкоплівкового покриття, обрана в якості аналога [36] де покриття з мінімальним поглинанням і розсіюванням випромінювання створювалося за рахунок отримання ненапружених шарів покриття з аморфною або монокристалічною структурою. Таке покриття утворювалося при використанні багаторазового осадження шарів на підкладку, нагріту до температури, що не перевищує температуру руйнування і зміни матеріалу підкладки і попередніх шарів покриття.

Покриття створювалося шляхом конденсації пари плівкоутворювального матеріалу і осадженням їх на підкладку. В експерименті авторів публікації [37] підкладка нагрівалася до температури 50-100 ° С, яка визначається верхньою межею конденсації матеріалу, що осаджується при цьому максимальна температура становила 150-200 ° С, що визначалося нижньою межею конденсації.

Недоліком відомої конструкції покриття є: вузький температурний діапазон нагрівання підкладки, недостатня однорідність рельєфу поверхні покриття і наявність розсіяного випромінювання, що говорить про істотну шорсткість поверхні і ускладнює застосування цього покриття в системах з високим світлопропусканням в УФ, видимій та ближній ІЧ-областях спектра.

Слід відзначити, конструкцію тонкоплівкового покриття і оптичного елемента, що обрана в якості прототипу [37], де оптичний елемент складається з виступів і поглиблень, причому виступи мають неправильну форму, опуклості і виїмки яких утворюють світлові пастки, а на отриманій таким чином великомасштабної поверхні сформований другий шар з дрібних неоднорідностей.

Характерний розмір виступів і виїмок великомасштабних неоднорідностей в 10-100 разів перевищує довжину хвилі випромінювання лінії Лайман-альфа, а розмір дрібномасштабних неоднорідностей в середньому дорівнює цій довжині (менше 200 нм). Недоліком даної конструкції стало недостатній спектральний діапазон роботи оптичного елемента (даний діапазон обмежений тільки синьою і УФ-областю спектра), а також використання двошарового покриття, що створює чітку межу розділу фаз: тверда підкладка-покриття, а значить, знижує пропускання світла, знижує однорідність покриття, збільшує розсіювання світла на шорстких поверхнях.

Висновки до розділу 1

При огляді науково-технічної літератури було проаналізовано будову, структуру та властивості вуглецю в алмазах, графіті та аморфного вуглецю, відмінності між типами утворених аллотропних форм та типами гібридації, а

також порівняно основні властивості різних форм аморфних та кристалічних форм вуглецю.

Особливу увагу приділено способам отримання вуглецевих плівок, адже одні з головних чинників, що впливають на будову, структуру та властивості плівки, являються саме спосіб отримання та тип використаного джерела вуглецю при осадженні плівки.

Проаналізовано основні способи осадження вуглецю, а саме хімічне та фізичне газофазні осадження, один з яких використовувався при осадженні зразків, використаних для виконання дипломної роботи.

Зроблено огляд використання покриттів даного типу, в якості просвітлюючих покриттів, проаналізована їх типи та задача, а також елементи теорії проектування даних покриттів.

2. ЕКСПЕРИМЕНТ

2.1 Обґрунтування вибору методу осадження

Згідно з вимогами до властивостей оптичних покриттів, для осадження аморфних гідрогенізованих вуглецевих плівок обрано метод хімічного газофазного осадження із вуглецевої суміші. Установка для осадження а-С:Н плівок виготовлена за конструкцією планарного типу.

Такий метод дає змогу отримання покриттів великих геометричних розмірів та різної товщини. Слід зауважити, що конструкція даної установки дає можливість отримувати покриття, що однорідні за товщиною та фізичними властивостями.

2.2 Загальний опис та вигляд плазмохімічної установки для осадження а-С:Н плівок

Блок-схема установки приведена на рис.2.1.[38] В склад установки входять:

1 - вакуумна камера з плазмохімічним реактором;

2 - джерело енергії;

3 - система створення вакууму;

4 - система подачі газів;

5 - пристрій для створення робочої газової суміші;

6 - контрольно-вимірювальна апаратура для стеження та регулювання параметрів синтезу.

Рисунок 2.1. Блок-схема пілотної установки: 1 - вакуумна камера з плазмохімічним реактором, 2 - джерело енергії, 3 - система створення вакууму, 4 - система подачі газів, 5 - пристрій для створення робочої газової суміші, 6 - контрольно-вимірювальна апаратура.

Загальна функціональна схема електричної та вакуумної системи установки надана на рис.2.2.

ч

Рисунок 2.2. Принципова схема установки для синтезу із газової фази, що активована в плазмі ВЧ-розряду: 1 – вакуумна камера з плазмохімічним реактором, 2 – ВЧ – генератор, 3 – ємність для створення робочої суміші, 4 – вакуумний насос, 5 – фільтр для очищення відпрацьованої суміші, 6 – газові балони, 7 – манометри, 8 – газові редуктори, 9 – вакуумні крани, 10 – регулятор розходу газу РРГ-1, вакуумметри: 11- тепловий і 12 зразковий, 13 – пристрій контролю за процесом синтезу.

На рис. 2.3., рис 2.4., рис 2.5. зображено плазмохімічний реактор для осадження плівок аморфного гідрогенізованого вуглецю з вуглеце-водневої плазми ВЧ-розряду.

Рисунок 2.3. Загальний вигляд плазмохімічного реактору для осадження плівок аморфного гідрогенізованого вуглецю.

Рисунок 2.4. Вигляд плазмового розряду в реакційній камері установки.

Рисунок 2.5. Вигляд реакційної камери зі зразком на підкладці.

2.3 Осаджені плівки та умови їх осадження

Було осаджено три серії по три аморфних гідрогенізованих вуглецевих плівки за допомогою вищеописаної установки. На рисунках 2.6., 2.7., та 2.8., представлено загальний вигляд осаджених плівок. Параметри осадження представлені в таблиці 4.

Таблиця 4. Параметри осадження плівок

Рисунок 2.6. Загальний вигляд першої серії з трьох плівок.

Рисунок 2.7. Загальний вигляд другої серії з трьох плівок.

Рисунок 2.8. Загальний вигляд третьої серії з трьох плівок.

Висновки до розділу 2

1. Данна плазмохімічна установка найкраще підходить для осадження а-С:Н плівок, що будуть використовуватись в якості функціональних покриттів виробів оптики та електроніки. Слід зауважити, що підкладки реактору виготовлені за конструкцією планарного типу, це дає змогу отримати покриття різної товщини та досить великих розмірів.

2. Наведено загальний опис плазмохімічної установки для осадження а-С:Н плівок, а також блок схему та принципову схему даної установки.

3. Описано принцип роботи установки, а також наведено будову та характеристики плазмохімічної установки для осадження а-С:Н плівок.

4. Наведено параметри осадження плівок та їх загальний вигляд.

3. ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОСАДЖЕНИХ ПЛІВОК

3.1 Спектрофотометрія

Спектрофотометрія - це неруйнівний метод вимірювання поглинання хімічною речовиною світла, шляхом вимірювання інтенсивності світла променю, що проходить через зразок речовини. Основний принцип полягає в тому, що кожна сполука поглинає або пропускає світло протягом певного діапазону довжини хвилі.

Спектрофотометрія - це один із найкорисніших методів кількісного аналізу в різних галузях, таких як хімія, фізика, біохімія, та матеріально-хімічна інженерія.

Реєстрація спектрів відбивання та прозорості в УФ-, видимій- та ІЧ- частині спектру відбувалась на приладі "Thermo Scientific Thermo Evolution 600" рис 3.1. Для обробки результатів вимірювання була використана програма Microsoft Excel.

Рисунок 3.1. Загальний вигляд спектрофотометра «Thermo Scientific Thermo Evolution 600».

Даний прилад використовується вимірювання коефіцієнта пропускання і оптичної щільності твердих і рідких проб різного походження. Область застосування - хімічні, біохімічні, оптичні, еколого-аналітичні лабораторії промислових підприємств і науково-дослідних інститутів. Перевагами даного

спектрофотометру є: двопроменева система, змінна ширина щілини, широкий фотометричний діапазон та висока спектральна роздільна здатність.

Рисунок 3.2. Залежність коефіцієнта прозорості від довжини хвилі для зразка №1

Рисунок 3.3. Залежність коефіцієнта прозорості від довжини хвилі для зразка №2

Рисунок 3.4. Залежність коефіцієнта прозорості від довжини хвилі для зразка №3

Рисунок 3.5. Залежність коефіцієнта прозорості від довжини хвилі для зразка №4

Рисунок 3.6. Залежність коефіцієнта прозорості від довжини хвилі для зразка №5

Рисунок 3.7. Залежність коефіцієнта прозорості від довжини хвилі для зразка №6

Рисунок 3.8. Залежність коефіцієнта прозорості від довжини хвилі для зразка №7

Рисунок 3.9. Залежність коефіцієнта прозорості від довжини хвилі для зразка №8

Рисунок 3.10. Залежність коефіцієнта прозорості від довжини хвилі для зразка №9

3.2 Еліпсометрія

Суть еліпсометричного методу вимірювання полягає у вивченні зміни стану поляризації світлового пучка в результаті його відбиття від досліджуваного об'єкта, що представлено на рисунку 3.11.

Рисунок 3.11. Схема змін поляризації падаючого світла при взаємодії зі світловідбивною поверхнею.

Для еліпсометричного методу використовувався еліпсометр «Semilab SE-2000» (рис 3.12).

Дослідження проводилися на плівках а-С: Н, нанесених на скляні підкладки пара ацетилену та водню при температурі навколишнього середовища. Співвідношення амплітуд p і s компонентів падаючого пучка світла та зсув фаз між ними вимірювали з кутами падіння випромінювання 50° , 55° , 60° , 65° і 70° . Результати оброблені за допомогою фірмового програмного забезпечення Semilab та представлені у вигляді графічних залежностей.

Далі, за моделлю однорідної ізотропної плівки на скляній підкладці з відомими оптичними константами ($n_s = 1.457$, $k_s = 0$) були обрані невідомі параметри n , k і d в заданих межах до встановлення мінімальної різниці між обчисленими і виміряними значеннями фаз зсуву та відношення амплітуд p і s компонентів.

Рисунок 3.12. Загальний вигляд еліпсометра «Semilab SE-2000».

Знайдені значення фіксували як визначені оптичні константи та товщину плівок. Вимірені значення еліпсометричних кутів ψ і Δ , обчислені значення в моделі показані суцільними лініями.

Збіг рядків з результатами вимірювань (крапками) вказує на те, що отримані дані про значення n , k і d є правильними. Що отримане низьке значення для показника заломлення в діапазоні 1,448 - 1,623 збігається з даними з [41-43]. У роботі показано, що шари а-С: Н, прозорі у видимій спектральній області та мають низькі показники заломлення, можуть бути використані для формування однорідної орієнтації рідких кристалів.

Еліпсометрія не є прямим методом вимірювання. Для отримання значень оптичних констант плівки (n і k) необхідно використовувати модель, що включає початкові та граничні значення бажаних параметрів. Всі плівки DLC вимірювали спектроскопічним еліпсометром Semilab SE-2000. Кут Брюстера (2,0) визначається матеріальним показником заломлення, що дозволило визначити показник заломлення під час вимірювань.

Результати вимірювань представлені в таблиці 5 та зображені на рисунках 3.13. та 3.14.

Рисунок 3.13. Залежність еліпсометричного кута ψ від ϕ .

Рисунок 3.14. Залежність еліпсометричного кута Δ від φ .

Висновки до розділу 3

Оптичні характеристики a-C:H плівок, що осаджувались із плазми ВЧ-розряду, визначались за допомогою двох методів:

- 1) методом оптичної еліпсометрії.
- 2) аналізом краю оптичного поглинання в УФ-, видимому- та ІЧ- спектральному діапазоні.

4.АНАЛІЗ ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

Багато факторів, такі як: температура підкладки, енергія розряду та іонізованих частинок, склад газової суміші, робочий тиск та інші, впливають на структурний склад осадженої плівки. Такі особливості будови можуть бути визначені за допомогою низки оптичних методів, використаних в роботі, а саме: спектрофотометрія, тобто аналізу краю оптичного поглинання в УФ-, видимому- та ІЧ- спектральному діапазоні та еліпсометрія.

В результаті вимірювань осаджених плівок за допомогою двох методів були отримані значення оптичних коефіцієнтів.

Користуючись наведеними формулами (15,16), зроблено відповідні перетворення та побудовано графіки (рис.4.1 – рис.4.9) залежності $(\alpha E)^{1/2}$ від E та визначено значення ширини забороненої зони E_g для дев'яти зразків (табл.5).

де λ – довжина хвилі, $T_{\text{вим}}$ – вимірне значення прозорості, d – геометрична товщина шару.

Рисунок 4.1. Залежність $(\alpha E)^{1/2}$ від E та значення ширини забороненої зони E_g для зразку № 1.

Рисунок 4.2. Залежність $(\alpha E)^{1/2}$ від E та значення ширини забороненої зони E_g для зразку № 2.

Рисунок 4.3. Залежність $(\alpha E)^{1/2}$ від E та значення ширини забороненої зони E_g для зразку № 3.

Рисунок 4.4. Залежність $(\alpha E)^{1/2}$ від E та значення ширини забороненої зони E_g для зразку № 4.

Рисунок 4.5. Залежність $(\alpha E)^{1/2}$ від E та значення ширини забороненої зони E_g для зразку № 5.

Рисунок 4.6. Залежність $(\alpha E)^{1/2}$ від E та значення ширини забороненої зони E_g для зразку № 6.

Рисунок 4.7. Залежність $(\alpha E)^{1/2}$ від E та значення ширини забороненої зони E_g для зразку № 7.

Рисунок 4.8. Залежність $(\alpha E)^{1/2}$ від E та значення ширини забороненої зони E_g для зразку № 8.

Рисунок 4.9. Залежність $(\alpha E)^{1/2}$ від E та значення ширини забороненої зони E_g для зразку № 9.

Таблиця 5. Результати вимірювань спектрофотометрії.

Вимірювання оптичних характеристик на спектрофотометрії показали, що характер оптичних переходів між енергетичними рівнями відповідає непрямим переходам, оскільки графіки оптичного пропускання перебудовані в координатах $(\alpha E)^{1/2}$ від E і $(\alpha E)^2$ від E показали наявність прямих ділянок в разі $(\alpha E)^{1/2}$, що відповідає непрямим переходам.

Слід зауважити, що найбільша величина ширини забороненої зони (2,3; 2,45; 2,5), розрахована з цих вимірів спостерігається в разі найменших напруг автозміщення. Як правило, ширина забороненої зони з великим значенням близько

3 eВ говорить про те, що структура плівки найбільш впорядкована і близька до структури алмазної плівки.

Зменшення значення ширини забороненої зони вказує на розупорядкування структури, і, отже, погіршення механічної міцності і оптичної прозорості. З отриманих даних видно, що збільшення напруги автозміщення вело до зменшення значення ширини забороненої зони, і отже отримання плівок з гіршими властивостями. Аналіз газів на величину ширини забороненої зони показує, що найбільші значення E_g отримані при використанні HCH_4N_2 в порівнянні з іншими газами.

Таким чином, на підставі отриманих результатів, для продовження подальших досліджень можна рекомендувати використовувати напругу автозміщення порядку -100 В та газ HCH_4N_2 .

Еліпсометричні параметри Δ і ψ пов'язані основним рівнянням [44]:

де r_p і r_s - загальні комплексні коефіцієнти відбиття амплітуди для поляризації р- і s-. Таким чином, $\text{tg } \psi$ - відношення амплітуд і Δ є різницею фаз компонентів відбитого світла. Оскільки вимірюється співвідношення двох величин, а не їх абсолютна величина, на результат не впливає зміна інтенсивності джерела світла та поглинання повітря.

Користуючись рівняннями Френеля (17 - 20) еліпсометричні вимірювання були проаналізовані та змодельовані. Ідентифіковано три параметри: показник заломлення, індекс згасання та товщина, як представлено у таблиці 6.

Таблиця 6. Результати вимірювань еліпсометрії

Висновки до розділу 4

Багато факторів, такі як: температура підкладки, енергія розряду та іонізованих частинок, склад газової суміші, робочий тиск та інші, впливають на структурний склад осажденої плівки. Такі особливості будови можуть бути визначені за допомогою низки оптичних методів, використаних в роботі, а саме: спектрофотометрія, тобто аналізу краю оптичного поглинання в УФ-, видимому- та ІЧ- спектральному діапазоні та еліпсометрія.

В результаті вимірювань осаждених плівок за допомогою двох методів були отримані значення оптичних коефіцієнтів.

Користуючись відповідними формулами, зроблено перетворення та побудовано графіки залежності $(\alpha E)^{1/2}$ від E та визначено значення ширини забороненої зони E_g для дев'яти зразків. Отримано, що найбільша величина ширини забороненої зони (2,3; 2,45; 2,5), розрахована з цих вимірів спостерігається в разі найменших напруг автозміщення. З отриманих даних видно, що збільшення напруги автозміщення вело до зменшення значення ширини забороненої зони, і отже отримання плівок з гіршими властивостями.

Користуючись рівняннями Френеля еліпсометричні вимірювання були проаналізовані та змодельовані. Ідентифіковано три параметри: показник заломлення, індекс згасання та товщина, як представлено у таблиці 6.

ВИСНОВКИ

При огляді науково-технічної літератури було проаналізовано будову, структуру та властивості вуглецю в алмазах, графіті та аморфного вуглецю, відмінності між типами утворених аллотропних форм та типами гібридизації, а також порівняно основні властивості різних форм аморфних та кристалічних форм вуглецю.

Особливу увагу приділено способам отримання вуглецевих плівок, адже одні з головних чинників, що впливають на будову, структуру та властивості плівки, являються саме спосіб отримання та тип використаного джерела вуглецю при осадженні плівки.

Проаналізовано основні способи осадження вуглецю, а саме хімічне та фізичне газофазні осадження, один з яких використовувався при осадженні зразків, використаних для виконання дипломної роботи.

Зроблено огляд використання покриттів даного типу, в якості просвітлюючих покриттів, проаналізована їх типи та задача, а також елементи теорії проектування даних покриттів.

Плазмохімічна установка, використана для осадження плівок, найкраще підходить для осадження а-С:Н плівок, що будуть використовуватись в якості функціональних покриттів виробів оптики та електроніки. Слід зауважити, що підкладки реактору виготовлені за конструкцією планарного типу, це дає змогу отримати покриття різної товщини та досить великих розмірів.

Наведено загальний опис плазмохімічної установки для осадження а-С:Н плівок, а також блок схему та принципову схему даної установки.

Описано принцип роботи установки, а також наведено будову, характеристики плазмохімічної установки для осадження а-С:Н плівок та параметри осадження плівок та їх загальний вигляд.

Особливості структурної будови осаджуваних плівок визначаються значенням показника заломлення та показника (або коефіцієнта) поглинання. Практичне застосування а-С:Н плівок як багатофункціональних оптичних покриттів вимагає не тільки встановлення залежності між параметрами синтезу та структурою осаджуваних плівок, а й дослідження впливу на структуру і, відповідно, оптичні властивості плівок зовнішніх деструктивних факторів.

Оптичні характеристики а-С:Н плівок, що осаджувались із плазми ВЧ-розряду, визначались за допомогою двох методів:

- 1) методом оптичної еліпсометрії
- 2) аналізом краю оптичного поглинання в УФ-, видимому- та ІЧ- спектральному діапазоні.

Багато факторів, такі як: температура підкладки, енергія розряду та іонізованих частинок, склад газової суміші, робочий тиск та інші, впливають на структурний склад осадженої плівки. Такі особливості будови можуть бути визначені за допомогою низки оптичних методів, використаних в роботі, а саме: спектрофотометрія, тобто аналізу краю оптичного поглинання в УФ-, видимому- та ІЧ- спектральному діапазоні та еліпсометрія.

В результаті вимірювань осаджених плівок за допомогою двох методів були отримані значення оптичних коефіцієнтів.

Користуючись відповідними формулами, зроблено перетворення та побудовано графіки залежності $(\alpha E)^{1/2}$ від E та визначено значення ширини забороненої зони E_g для дев'яти зразків.

Вимірювання оптичних характеристик на спектрофотометрії показали, що характер оптичних переходів між енергетичними рівнями відповідає непрямим переходам, оскільки графіки оптичного пропускання перебудовані в координатах $(\alpha E)^{1/2}$ від E і $(\alpha E)^2$ від E показали наявність прямих ділянок в разі $(\alpha E)^{1/2}$, що відповідає непрямим переходам.

Слід зауважити, що найбільша величина ширини забороненої зони (2,3; 2,45; 2,5), розрахована з цих вимірів спостерігається в разі найменших напруг автозміщення. Як правило, ширина забороненої зони з великим значенням близько 3 eВ говорить про те, що структура плівки найбільш впорядкована і близька до структури алмазної плівки.

Зменшення значення ширини забороненої зони вказує на розупорядкування структури, і, отже, погіршення механічної міцності і оптичної прозорості. З отриманих даних видно, що збільшення напруги автозміщення вело до зменшення значення ширини забороненої зони, і отже отримання плівок з гіршими властивостями. Аналіз газів на величину ширини забороненої зони показує, що найбільші значення E_g отримані при використанні NCH_4N_2 в порівнянні з іншими газами.

Таким чином, на підставі отриманих результатів, для продовження подальших досліджень можна рекомендувати використовувати напругу автозміщення порядку -100 В та газ NCH_4N_2 .

Користуючись рівняннями Френеля еліпсометричні вимірювання були проаналізовані та змодельовані. Ідентифіковано три параметри: показник заломлення, індекс згасання та товщина, як представлено у таблиці 6.

S U M M A R Y

Creation and research of coatings for optical devices based on carbon films

The diploma project of first educational level "Bachelor" by specialty 171 Electronics, specialization Electronic Devices and Systems. National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute». Faculty of Electronics, Department of Electronic Devices and Systems. Academic group DE - 61. - Kyiv: Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, 2020. - 82 p., Ill. 44, tables 6.

Carbon films, including films of amorphous, nanostructured and diamond-like carbon, due to such properties as chemical inertness, IR - transparency, hardness, wear resistance, low coefficient of friction, biocompatibility are used in optics and electronics, in mechanical engineering, for hard drives, optical devices, as well as in semiconductor technologies and electrochemical applications. The universality of carbon materials is determined by their structure and the nature of interatomic bonds, in particular the dependence of their physical properties on the ratio of sp²- and sp³-hybridized carbon.

The mechanical properties of a-C have motivated most research in this field over the past thirty years. Although α -C films have excellent mechanical properties, infrared transparency, a large optical gap and an adjustable refractive index (1.4-2.8) of these films are also very interesting for optical applications. In addition, although studies of the mechanical properties of a-C were deep and reached the level of maturity, studies of the optical properties of a-C were rare and specific for application.

The high infrared transparency in a-C has led to the use of a-C as an anti-reflective coating for infrared detectors Ge and ZnSe. In addition, the large optical gap and adjustable refractive index a-C prompted researchers to investigate the potential of coatings such as anti-reflective coating for solar cells Si.

Thus, some work was done to study the photoluminescent (PL) properties of a-C and to consider the possibility of using a-C as a replacement for ZnS in electro-luminescent devices. Although these studies have examined the potential of AC as an optical coating, they are scattered depending on the application. There is a lack of basic research that

studies the relationship between optical properties and structural properties and their correlation with the growth conditions a-C. This type of basic research is necessary to achieve the full potential of a-C as an optical coating.

Optical coating is a necessary functional element of spectral and laser systems capable of controlling the fluxes of radiation of different intensities, taking into account the processes of reflection, absorption, interference, refraction and limitation of light beams in real time. The characteristics of the optical coating are determined by spectral parameters, adhesion to the substrate surface, geometric dimensions, surface relief, refractive indices, laser strength, and also depend on the agreed choice of substrate on which the coating is applied, its refractive index, surface roughness.

Also, it should be noted that the known design of the optical thin-film coating selected as an analogue [36] where the coating with minimal absorption and scattering of radiation was created by obtaining unstressed coating layers with an amorphous or single-crystal structure. This coating was formed using repeated deposition of layers on a substrate heated to a temperature not exceeding the temperature of destruction and change of the substrate material and the previous layers of the coating.

Several researchers have investigated the potential of using a-C as a substitute for SiO₂ for power grids used for very large-scale integrated circuits (VLSI) and ultra-large-scale integrated circuits (ULSI).

The high infrared transparency in a-C has also led to the use of a-C as an anti-reflective coating for infrared Ge and ZnSe detectors. In addition, the large optical gap and adjustable refractive index a-C have prompted researchers to investigate the potential of coatings such as anti-reflective coatings for solar panels.

There are many methods of deposition of thin film coatings. Many of them are quite well studied, and the range of films obtained with their help is very diverse. The results obtained, such as increasing the service life of the product, can be quite high. One of the materials whose thin films can be used in this direction is carbon [1].

Coatings based on it have unique properties, which are characterized by a low coefficient of friction, have high chemical resistance and wear resistance of the working surfaces of parts. Those films also have high hardness, high thermal conductivity, good electrical insulating properties. In this regard, there are a large number of methods of its deposition. One of them is the method of chemical deposition from the gas phase.

Methods of chemical deposition from the gas phase have proved to be very promising for the application of carbon coatings, which have a number of optical properties and have a fairly high hardness and wear resistance. These films are able to provide a fairly high deposition rate, uniformity and complete absence of the droplet fraction.

However, the properties of the films deposited by this method strongly depend on the deposition modes, power supply and gas configuration in the working chamber.

In this regard, there is a need to perform research to identify the features of deposition, as well as to assess the impact of deposition modes on the optical properties of carbon coatings. In this regard, the aim of the work is to study the influence of deposition parameters on the properties of carbon films.

To do this, the following tasks should be solved:

- 1) to obtain experimental samples of films at different modes of operation of the installation for plasma chemical deposition of carbon;
- 2) to investigate the optical properties of the obtained coatings: refractive index, absorption rate, optical width of the band gap;

3) to investigate the structure of coatings by spectral ellipsometry.

The thesis presents a review of scientific and technical literature on carbon films, their properties, structure and methods of obtaining them. The use of amorphous carbon films as translucent coatings for optical devices is also presented.

The review describes the main methods of obtaining carbon films. Namely: CVD - Chemical Vapor Deposition, PVD - Physical Vapor Deposition, Laser Evaporation, Vacuum Arc Evaporation, and Magnetron Spray.

Describes how deposition methods affect the structure and properties of the deposited film. Also, the advantages and disadvantages of these methods are described.

The main task in the thesis was the creation and study of carbon films as optical coatings. The review of scientific and technical literature describes the structure of translucent coatings, their types and designs, as well as describes the use of carbon films as such coatings.

As a solution to the main problem in the diploma project it was proposed to create coatings for optical devices based on carbon films. Based on the necessary requirements for the properties of functional coatings of optical and electronics products, the method of synthesis from a carbon-containing gas mixture activated in the RF discharge plasma was chosen for the deposition of a-C: H films. In the manufacture of a plasma chemical reactor, a planar-type structure with the placement of substrates on the RF electrode was used. It is by this method that it is possible to obtain coatings of different thicknesses on metal and dielectric substrates of fairly large geometric dimensions. The design of the plasma chemical reactor allows to obtain coatings homogeneous in thickness and physical properties when applied to substrates of significant geometric dimensions due to the high homogeneity of the RF plasma. The films were created with the help of a plasma-chemical installation for the deposition of films from the gas phase, in compliance with all technological norms.

The design of the vacuum chamber and the plasma chemical reactor allow the use of optical control devices for the synthesis processes and the parameters of the deposited coatings. Due to the design features, it is possible to deposit the coatings at a substrate temperature of up to 400°C. If necessary, it is possible to install a RF electrode with forced water cooling to deposit the films at a temperature close to 30°C.

The plasma chemical reactor is structurally placed inside the vacuum chamber. The developed plasma chemical reactor belongs to planar type reactors with "cold walls" with plane-parallel disk electrodes.

RF energy is supplied to the lower electrode, which houses the substrates (samples) for the deposition of films.

The optical characteristics of the obtained films were determined using two methods: the method of optical ellipsometry and the analysis of the edge of optical absorption in the UV, visible and IR spectral range. A series of three diamond-like carbon films was analyzed with a Semilab SE-2000 spectroscopic ellipsometer, which is a unique modular optical platform that includes a spectroscopic ellipsometer with a rotating compensator.

Spectral ellipsometer allows non-contact, non-destructive optical analysis of single and multilayer structures on silicon, glass, film carrier, as well as to determine the thickness of thin film samples and their optical properties such as refractive index, absorption rate, optical band gap. The dependences of the obtained ellipsometric coefficients are given in the work.

Based on the obtained dependences, calculations were performed using matrices and Fresnel equations. Based on measurements of the dependence of the reflection coefficient on the angle of incidence of monochromatic radiation, local, express non-destructive determination of thickness, refractive indices and absorption of layers from several nanometers to tenths of a micrometer are realized. The obtained values for n , k and d are in the ranges: for n - 1,448 - 1,621, for k - 0,345 - 0,062, and for d from 136.20 nm to 74.66 nm. To use carbon films as anti-reflective coatings, it is necessary that its refractive index was about 2.0. The obtained values of the refractive index are smaller, which does not meet the requirements for anti-reflective coatings. But the value of n - 1,448 - 1,621 satisfies the requirements for the use of films for the formation of a uniform orientation of liquid crystals in devices based on them.

Схожість

Схожість із джерелами з Інтернету

19

1	http://ua.z-pdf.ru/7tehnicheskie/880268-5-na-pravah-rukopisu-kucay-oleksandr-mihaylovich-udk-621793-54626-naukovi-osnovi...	1.71%
2	https://ukrbukva.net/page,8,100950-Elektronno-luchevoiy-sintez-interferencionnyh-pokrytiiy-opticheskogo-naznacheniya.html	1.68%
3	https://ukrbukva.net/page,7,100950-Elektronno-luchevoiy-sintez-interferencionnyh-pokrytiiy-opticheskogo-naznacheniya.html	1.67%
5	http://ua.z-pdf.ru/7tehnicheskie/880268-6-na-pravah-rukopisu-kucay-oleksandr-mihaylovich-udk-621793-54626-naukovi-osnovi...	1.26%
8	http://www.ism.kiev.ua/images/AVTOREFERAT_KUTSAY_ISM_NASU.pdf	0.35%
9	https://www.turkaramamotoru.com/ru/%D0%92%D0%B0%D0%BA%D1%83%D1%83%D0%BC%D0%BD%D0%BE-%D0%B4%D1...	0.25%
10	https://zfft.kpi.ua/images/Anotations/Diploma/dipMiteliiov.pdf	0.19%
12	https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/28342/1/Petrenko_bakalavr.pdf	0.16%
18	https://www.hindawi.com/journals/jnt/2015/130674	0.12%
19	https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/tetrahedral-amorphous-carbon	0.12%
20	https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/23201/1/Yermolenko_magistr.pdf	0.12%
22	https://www.stud24.ru/technology/visokochastotne-magnetrone-rozpilennya/140288-412344-page1.html	2 Джерело 0.11%
23	https://otherreferats.allbest.ru/manufacture/01072360_0.html	0.09%
25	http://web.cs.ucla.edu/~rennels/article98.pdf	0.08%
27	https://revolution.allbest.ru/management/00945178_0.html	4 Джерело 0.08%

Схожість по Бібліотеці акаунту

126

4	Венгер ID файлу: 5936638 Institution: National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute"	1.58%
6	2020-bachelor-EDS_Kyvhylo_n-p_prystroyii_fch ID файлу: 1004030973 Institution: National Technical Univer	26 Джерело 0.76%
7	2020-bachelor-EDS_Tymchyk_sonyachni_elementy_fch ID файлу: 1004030969 Institution: National Technical	29 Джерело 0.61%
11	Диплом Мителёв ID файлу: 5700292 Institution: National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic	6 Джерело 0.19%

13	Диплом Стрижеус А.І	ID файлу: 1000032450	Institution: National Technical University of Ukraine "Kyiv Pol	30 Джерело	0.15%
14	Студентська робота	ID файлу: 2054220	Institution: Lviv Polytechnic National University		0.13%
15	Чуб Є	ID файлу: 1000769021	Institution: National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute"		0.13%
16	Студентська робота	ID файлу: 1001397571	Institution: National Aviation University		0.12%
17	Шакун А.С., ХД-81мн	ID файлу: 1003086794	Institution: National Technical University of Ukraine "Kyiv Pol	8 Джерело	0.12%
21	Дисертація_02_11_Порева_версія 3	ID файлу: 1000489557	Institution: National Technical University of U	6 Джерело	0.11%
24	Студентська робота	ID файлу: 8607816	Institution: Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University		0.08%
26	Бугайов_стаття_виправлена!	ID файлу: 4077652	Institution: National Technical University of Ukraine "	15 Джерело	0.08%
28	plagiat volosan	ID файлу: 6004245	Institution: National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute"		0.08%