

UNIVERSITATEA BUCUREȘTI
FACULTATEA DE FIZICĂ

INSTITUTUL NAȚIONAL PENTRU
FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI RADIAȚIEI

Sinteza și analiza filmelor DLC obținute în
plasma arcului termoionic în vid (TVA)

Rezumat TEZĂ DE DOCTORAT

DOCTORAND:

BĂDULESCU MARIUS

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC:

PROF.UNIV. DR. TIBERIU TUDOR

BUCUREȘTI 2012

CUPRINSUL TEZEI

CAPITOLUL I. Materiale carbonice - generalități. Principalele metode de sinteză, proprietăți și aplicații ale filmelor DLC	7
1.1 Carbonul.....	7
1.2 Materiale carbonice -Tipuri	7
1.2.1 Filme Diamond Like Carbon- Clasificare.....	7
1.3 Filme DLC –Sinteză, proprietăți și aplicații	7
1.3.1 Sinteză - Metode.....	8
1.3.2 Proprietățile filmelor DLC	8
1.3.3 Aplicații ale filmelor DLC	8
2 CAPITOLUL II. Plasma TVA - generalități.....	9
2.1 Principiul de funcționare a plasmei TVA	9
2.2 Configurații de electrozi	10
3 CAPITOLUL III. Materiale și metode experimentale.....	11
3.1 Aplicarea metodei TVA pentru depunerea filmelor subțiri DLC.	11
3.2 Aranjamentul experimental.....	11
3.3 Metode de analiză folosite pentru studiul filmelor subțiri DLC	13
3.3.1 Analiza compozițională	13
3.3.2 Analiza morfologică	14
3.3.3 Analiza durității	14
3.3.4 Analiza parametrilor optici	15
3.4 Caracteristica volt-amperică a plasmei TVA generată în vapori de carbon	16
3.5 Analiza ionilor.....	17
3.6 Spectrometria de masă- plasma de carbon.....	18
3.7 Sinteză controlată a filmelor subțiri DLC.....	18
3.7.1 Controlul raportului sp^3/sp^2	18
3.7.2 Controlul nucleației	18
3.8 Analiza filmelor DLC obținute în plasma TVA.....	21
3.8.1 Analiza compozițională a filmelor DLC.....	21
3.8.2 Analiza morfologică și topografică a filmelor DLC.....	26
3.8.3 Analiza proprietăților mecanice.	27
3.8.4 Analiza filmelor DLC din punct de vedere optic	28
CAPITOLUL V. Discuții și concluzii	31
Bibliografie selectivă.....	34
Lista de lucrări	

INVITAȚIE

.....

Vă invităm să participați marți, **09 Octombrie 2012**, ora 13⁰⁰, în Amfiteatrul 4 al Facultății de Fizică, Universitatea din București, la susținerea publică a Tezei de doctorat intitulată:

***Sinteza și analiza filmelor DLC obținute în plasma Arcului Termoionic
în Vid (TVA)***

elaborată de domnul:

BĂDULESCU MARIUS

în vederea obținerii titlului de Doctor în fizică.

Comisia de doctorat este formată din:

Președinte:	Prof. Dr. Daniela Dragoman	Facultatea de Fizică, Universitatea din București.
-------------	----------------------------	---

Conducător Științific:	Prof. Dr. Tiberiu Tudor	Facultatea de Fizică, Universitatea din București.
------------------------	-------------------------	---

Membri:

Prof. Dr. Ștefan Antohe	Facultatea de Fizică, Universitatea din București.
-------------------------	---

CS I Dr. Gheorghe Dinescu	Institutul Național de Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației
---------------------------	--

CS I. Dr. Nicolae Mandache	Institutul Național de Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației
----------------------------	--

MULȚUMIRI

Cu prilejul definitivării acestei teze, ce reprezintă esența activității mele de cercetare, doresc să mulțumesc din toată inima celor care m-au îndrumat și mi-au împărtășit din cunoștințele profesionale și abilitățile lor experimentale.

Doresc să adresez sincere mulțumiri conducătorului științific al acestei teze, domnului Prof.Univ. Dr. TIBERIU TUDOR, pentru grija, atenția cât și pentru nenumăratele sfaturi de bine pe care mi le-a adresat pe parcursul acestei perioade de desfășurare a doctoratului.

Exprim numeroase cuvinte de laudă și mulțumiri doamnei Dr. CRISTINA SURDU-BOB, care a avut un rol decisiv în formarea mea pe plan științific și profesional, cât și pentru sprijinul și îndrumarea științifică competentă. Doresc să-i mulțumesc pe această cale pentru sprijinul acordat în îndrumarea, structurarea și corectarea acestei lucrări. De asemenea, vreau să-i mulțumesc pentru înțelegerea și încrederea pe care mi-a acordat-o pe parcursul acestei perioade în care am lucrat sub îndrumarea sa, precum și pentru numeroasele sfaturi de viață primite pe plan uman.

Totodată, doresc să adresez mulțumiri și gânduri pline de recunoștință și admirație colegilor mei de laborator din cadrul Institutului Național pentru Fizica Plasmei, Laserilor și Radiației.

Calde mulțumiri și gânduri pline de recunoștință familiei mele pentru căldura și ajutorul susținut acordat de-a lungul anilor.

Prefață

Tema prezentei teze de doctorat abordează studiul proprietăților unor filme tip DLC obținute cu Plasma Arcului Termoionic în Vid (TVA) precum și aplicabilitatea acestora în diverse domenii. Acest studiu are la bază analiza proprietăților fizice și chimice ale filmelor DLC și corelarea acestora cu parametrii de depunere. Scopul studiului de față reprezintă obținerea sintezei controlate a acestor filme în vederea identificării celor mai potrivite aplicații tehnice.

Filmele de tip DLC (Diamond-Like Carbon - carbon cu structură asemănătoare diamantului) sunt obiectul unor studii intense pentru întreaga comunitate științifică din lume. În ultima perioadă de timp filmele DLC au fost studiate intens cu scopul exploatării acestora pentru diverse aplicații tehnice: în industria auto datorită proprietăților tribologice (filme dure), îmbunătățind lubrifierea componentelor mecanice, în aplicații de stocare și transport ale fluidelor datorită hidrofobității crescute, în aplicații optice datorită transparenței în domeniul spectral UV-VIS și protecție antizgâriere, în aplicații de stocare magnetică (capetele de citire a hard-disk-urilor) datorită protecției anticorozive și rezistența la uzură, în aplicații electronice (dispozitive cu emisie de câmp) și aplicații în biologie și medicină datorită proprietății de biocompatibilitate, fiind inert din punct de vedere chimic [2, 3].

Au fost dezvoltate și îmbunătățite diverse metode de sinteză care să permită obținerea de filme cu proprietăți controlate pentru satisfacerea cerințelor diverselor aplicații. În prezent există numeroase metode de sinteză a filmelor DLC hidrogenate și doar câteva metode pentru cele nehidrogenate.

Optimizarea sursei de plasmă TVA, care reprezintă o metodă de sinteză a filmelor DLC nehidrogenate, a fost realizată în cadrul Institutului Național pentru Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației, Laboratorul Plasma de Temperatură Joasă, iar studiile de caracterizare a acestor filme au fost realizate în colaborare cu alte departamente de cercetare din țară și străinătate. Structura și compoziția filmelor DLC obținute prin această sursă de plasmă are particularități ce nu se întâlnesc la alte metode de obținere. De exemplu, energia ionilor de carbon care ajunge pe substrat este de câteva sute de electroni-volți iar gradul de ionizare este cuprins între 0.5 – 7 % în funcție de parametrii de operare.

Structura tezei

Conținutul științific al tezei cu titlul „**Sinteza și analiza filmelor DLC obținute în Plasma Arcului Termoionic în Vid (TVA)**” este distribuit în 5 capitole astfel:

Capitolul I, introductiv, prezintă diferite materiale carbonice, caracteristicile lor și factorii care influențează proprietățile acestora, precum și aplicațiile acestora. Tot în acest capitol se prezintă și principalele metode de sinteză.

Capitolul II descrie caracteristicile plasmă TVA – ca metodă generală de sinteză a filmelor subțiri. Tot în acest capitol sunt prezentate atât elemente constructive originale realizate în scopul optimizării procesului de obținere a filmelor subțiri cât și particularități ale plasmă TVA generată în vapori de metal.

Capitolul III este dedicat materialelor și metodelor experimentale folosite în sinteza și analiza filmelor DLC obținute în plasma TVA generată în vapori de carbon. Determinarea caracteristicii volt-amperice s-a realizat cu ajutorul unui dispozitiv, conceput în laborator, de achiziție date pentru curentul și tensiunea anodică. Măsurarea energiei ionilor de carbon proveniți din plasmă s-a realizat cu ajutorul unei sonde de analiză în câmp electric de frânare, concepută în cadrul acestei teze. Tot în acest capitol sunt prezentate pe scurt principalele metode de investigare a proprietăților filmelor DLC obținute în plasma TVA. Toate filmele DLC au fost analizate compozițional, morfologic, mecanic și optic pentru determinarea proprietăților caracteristice prin Spectroscopia de Fotoelectroni excitați prin raze X, Spectroscopia Raman, Analiza Reacțiilor Nucleare de Rezonanță, Microscopia de Forță Atomică, Microscopia Electronică prin Transmisie, dispozitiv de nanoindentare (Nano Hardness Tester-NTH), Spectrofotometria de absorbție în UV-VIZ.

Capitolul IV este dedicat rezultatelor experimentale obținute în cadrul acestei teze. Acesta cuprinde analiza filmelor DLC din punct de vedere compozițional, morfologic, topografic și optic și studiul dependenței energiei ionilor și a proprietăților caracteristice filmelor subțiri de tip DLC obținute de parametrii de depunere.

Capitolul V este dedicat discuțiilor și concluziilor generale ale rezultatelor experimentale, în care am evidențiat contribuțiile personale în configurarea și utilizarea dispozitivelor experimentale pentru obținerea filmelor subțiri DLC, stabilirea condițiilor de lucru și identificarea parametrilor de operare pentru sintetizarea unor filme cu proprietăți controlabile, precum și interpretarea rezultatelor de analiză a filmelor și corelarea acestora cu condițiile de lucru.

CAPITOLUL I. Materiale carbonice - generalități. Principalele metode de sinteză, proprietăți și aplicații ale filmelor DLC

1.1 Carbonul

Carbonul se găsește din abundență și reprezintă un component chimic de bază al tuturor substanțelor. O caracteristică a carbonului este reprezentată de capacitatea sa unică de a se asocia cu alte elemente chimice. Proprietățile carbonului în formă asociată, depind de natura atomilor prezenți, precum și de interacțiunile de natură fizică sau chimică care au loc în material.

1.2 Materiale carbonice -Tipuri

O clasificare a materialelor carbonice se poate face după tipul legăturii chimice dintre atomii constituenți. În funcție de hibridizarea orbitalilor de valență, există trei forme de bază de hibridizare alotrope (alotropia- reprezintă proprietatea unor elemente chimice care se găsesc în mai multe forme diferite, depinzând de felul în care atomii constituenți formează legături chimice) care se găsesc în stare solidă: *grafit, diamant și carbon amorf*. Aceste structuri sunt constituite din atomi de carbon care prezintă legături sp^2 , sp^3 și respectiv combinații ale celor două hibridizări.

1.2.1 Filme Diamond Like Carbon- Clasificare

Filmele DLC constituie o nouă clasă de materiale carbonice amorfe, având valori mari de duritate, precum și alte proprietăți asemănătoare cu cele ale diamantului.

Diamond like carbon (DLC) - reprezintă o categorie aparte de materiale carbonice. Acestea sunt materiale constituite dintr-un amestec de atomi de carbon legați între ei prin toate cele trei tipuri de legături sp^3 , sp^2 și sp^1 și conțin un raport semnificativ de legături sp^3 . Denumirea acestui tip de structură este datorată și durității asemănătoare cu cea a diamantului natural. Trebuie menționat faptul că acest tip de material carbonic poate conține și o cantitate semnificativă de hidrogen. Proprietățile materialelor carbonice au fost raportate ca fiind semnificativ dependente de metodele de sinteză ale acestora.

1.3 Filme DLC –Sinteză, proprietăți și aplicații

Primele studii sistematice ce vizează producerea de filme dure din carbon, obținute în plasma de arc, în atmosfera de argon, au fost raportate de către Aisenberg și Chabot în 1971 [1].

În industrie, datorită proprietăților mecanice și nu numai, filmele DLC sunt utilizate sub forma de filme subțiri (1-4 microni) cu rol de durificare și de lubrifiere. Totodată,

filmele DLC, obținute prin diverse metode de sinteză care s-au dezvoltat major în ultimii 10-15 ani, sunt folosite pe scară largă ca filme protectoare. Diamantul, spre deosebire de filmele DLC, nu poate fi depus ca film protector prin diverse tehnici de sinteză dezvoltate în ultimii ani. Filmele DLC rămân favorite în industrie.

1.3.1 Sinteza - Metode

În general, metodele de sinteză de filme subțiri se bazează pe tehnici de depunere în vid. Filmele DLC obținute prin diverse metode de sinteză prezintă proprietăți diferite atât în funcție de tehnica de obținere aleasă cât și în funcție de parametrii de depunere astfel încât, proprietățile filmelor pot varia prin raportul sp^3/sp^2 cât și prin conținutul de hidrogen. Primele filme DLC au fost obținute folosind metoda de depunere cu fascicul de ioni [30]. În procesele de depunere fizică din fază de vapori (Physical Vapour Deposition -PVD), energia ionilor are un rol important în obținerea de filme ta-C sau ta-C:H cu legături atomice sp^3 [2]. În depunerea chimică din faza de vapori (Chemical Vapour Deposition - CVD), filmele a-C:H și ta-C:H obținute prin procese chimice stabile, au și ele numeroase legături atomice sp^3 [3, 4]. Caracteristica generală a tuturor metodelor de sinteză constă în calitatea filmelor DLC, obținute dintr-un fascicul de ioni de C^+ sau legături C-H.

1.3.2 Proprietățile filmelor DLC

Filmele DLC au coeficientul de frecare scăzut în comparație cu cele mai multe materiale. Testele de biocompatibilitate pe animale au arătat că aceste filme nu produc inflamații și nici nu provoacă leziuni la nivel celular. Filmele DLC sunt transparente în domeniul IR, sunt slab absorbante în spectrul vizibil iar absorbția lor crește cu descreșterea lungimii de undă în UV. Filmele DLC prezintă proprietăți electrice care pot varia pe o *plajă* largă, de la semi-metal la medii izolante. Filmele DLC sunt, în general, caracterizate de rezistivități electrice ridicate, cu valori ce variaza pe o *plajă* largă (10^2 și $10^{16}\Omega/cm$) în funcție de condițiile de depunere ale acestora [5].

1.3.3 Aplicații ale filmelor DLC

Studiul proprietăților și metodelor de sinteză a acestor materiale este încă în plină dezvoltare, datorită marii aplicabilități a filmelor DLC. Filmele de tip DLC sunt utilizate în: acoperiri protective pe unelte mecanice, filme biocompatibile în implanturile medicale, filme anti-zgâriere (mobilier și ochelari de soare etc.), anti-lipire etc.

2 CAPITOLUL II. Plasma TVA - generalități

Plasma Arcului Termoionic în Vid (TVA) reprezintă un nou mod de descărcare electrică în vid. Această nouă sursă de plasmă a fost observată în Laboratorul de Plasmă la Temperatură Joasă din cadrul Institutului Național de Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației (INFLPR) și raportată pentru prima dată științific în urmă cu aproximativ 30 de ani [6].

2.1 Principiul de funcționare a plasmei TVA

Constă în aprinderea unei plame de arc în vaporii materialului de interes. Pentru aprinderea plasmei TVA [7], catodul (filament de wolfram) este încălzit la o temperatură la care să se producă o emisie termoelectronică semnificativă. Fascicolul de electroni este accelerat prin aplicarea unei tensiuni înalte între anod și catod (2-3 kV) iar sub incidența fascicolului energetic de electroni, materialul din nacelă se evaporă. În acest mod, în spațiul dintre catodul care emite electroni și anod (nacela) se stabilește o densitate staționară de atomi ai materialului continuu evaporat. La o creștere suplimentară de tensiune, în condiții de vid înaintat, se aprinde o descărcare stabilă în vaporii materialului evaporat. Se obține astfel o plasmă izolată deasupra anodului. Energia înaltă a ionilor se datorează accelerării acestora între plasmă și pereții incintei. Aceasta face ca filmul care se depune să fie bombardat cu ioni de energie mare, natura ionilor care bombardează fiind chiar cea a materialului care se depune.

Caracteristica volt – amperică (I-V) a unei plame TVA

Se observă că, odată cu creșterea tensiunii aplicate pe anod, curentul de arc crește până la un punct unde apare o cădere bruscă de tensiune și o creștere simultană a curentului de arc. Din acest moment, plasma TVA este aprinsă. Valorile tipice ale parametrilor de operare în timpul menținerii plasmei se situează între 500 la 2000 mA și între 1000-1800 V pentru curenții filamentului de la aproximativ 50 la 70A.

Un rol important în aprinderea plasmei TVA îl are curentul de filament I_f care influențează caracteristica volt-amperică a acesteia.

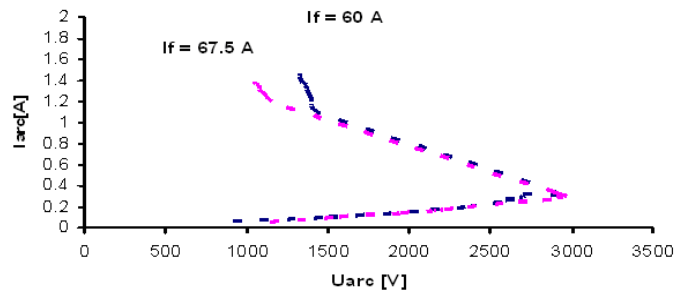


Figura 2-1 Caracteristica I-V a plasmei TVA (în vapori de Ag) pentru doi curenți de filament diferiți.

Între energia ionilor produși în plasma TVA și tensiunea pe arc există o relație de proporționalitate directă. Mărirea curentului de arc duce la mărirea ratei de depunere.

2.2 Configurații de electrozi

În **Figura 2-2** este dată schema unui aranjament tipic utilizat în plasma TVA cu catod în geometrie liniară.

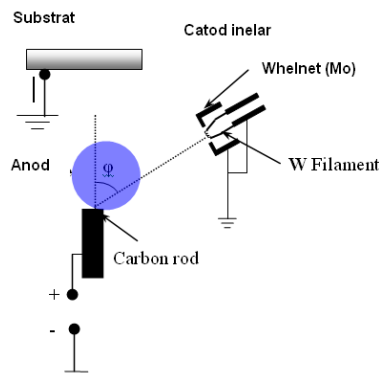


Figura 2-2 Sursa TVA cu tun electronic în geometrie liniară

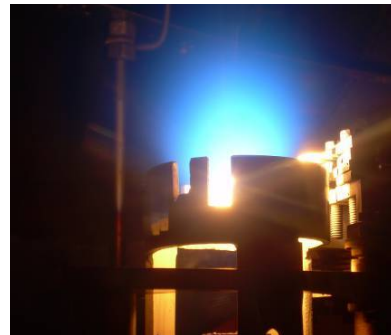


Figura 2-3 Plasma TVA aprinsă în vapori de metal (Ag)

În **Figura 2-3** este dată imaginea unei plasme TVA aprinsă în vapori de metal (Ag) folosind un catod inelar. În funcție de cantitatea și de tipul de material ce urmează a fi evaporat, anodul (nacela) este construit din materiale rezistente la temperatură (W, Mo, Ta, grafit) în diferite geometrii. **Anodul** este reprezentat de o nacelă cu geometrii și materiale diferite) în care se găsește materialul de depus. Cu ajutorul unui sistem de comandă a deplasării pe verticală a anodului se poate ajusta, în timpul depunerii de filme subțiri, distanța dintre anod și catod deoarece materialul anodului se consumă ducând astfel la schimbarea parametrilor plasmei prin mărirea distanței dintre electrozi. Controlul independent al parametrilor de depunere permite o bună flexibilitate în controlul structurii, proprietăților și a ratei de depunere.

3 CAPITOLUL III. Materiale și metode experimentale

3.1 Aplicarea metodei TVA pentru depunerea filmelor subțiri DLC.

În Figura 3-1 este dată schema unui aranjament tipic utilizat în plasma TVA cu catod în geometrie cilindrică. Anodul este din grafit .

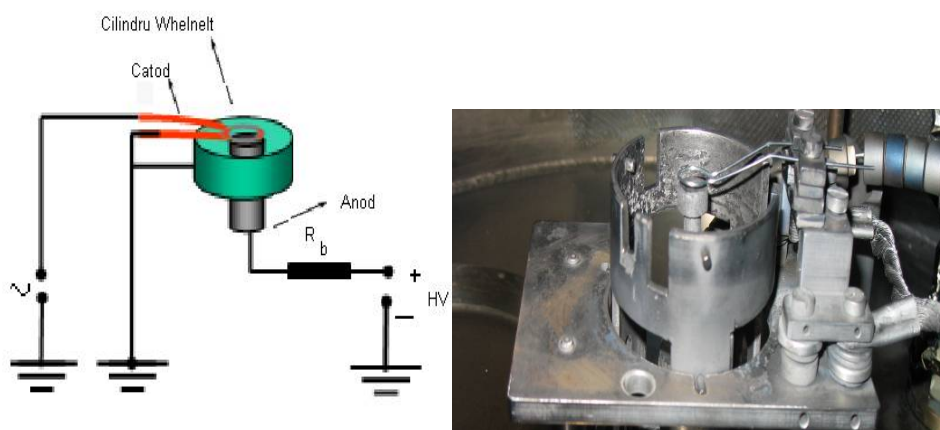


Figura 3-1 Schema și imaginea electrozilor în geometrie cilindrică

Ionii de carbon creați în condiții de vid înalt (presiunea în incintă trebuie să fie mai mică de 10^{-5} mbar) sunt accelerați spre pereții incintei și totodată spre substrat obținându-se filme subțiri DLC. Între partea superioară a barei de carbon și filament se va aprinde o descărcare albastruie caracteristică plasmei de carbon, greu de observat datorită acoperirii ferestrei de vizare în timpul depunerii.

3.2 Aranjamentul experimental

Depunerea filmelor subțiri s-a realizat pe diverse substraturi (Si, sticlă normală, sticlă optică, quartz, inox) cu scopul de a evidenția diferite proprietăți ale filmelor subțiri DLC.

Sursa de plasmă TVA a fost montată într-o incintă de vid. Instalația experimentală prezentată în aparține Laboratorului de Plasmă de Temperatură Joasă, grup Acoperii în Plasmă, din INFLPR.



Figura 3-2 Instalația folosită pentru sinteza de filme DLC.

Determinarea caracteristicii volt-amperice s-a realizat utilizând un dispozitiv electronic, conceput în laborator care permite achiziția datelor volt-amperice și varierea poziției anodului.

Determinarea compoziției gazului de lucru - plasma de carbon s-a realizat cu ajutorul spectrometriei de masă. Spectrometria de masă constă în separarea ionilor utilizând câmpuri electrice și/sau magnetice în funcție de raportul dintre masă și sarcină. Înregistrarea maselor și a abundențelor relative ale ionilor obținuți în plasmă sunt redată sub formă de spectru de masă.

Determinarea energiei ionilor de carbon s-a realizat cu ajutorul analizorului de energie a ionilor. Analizorul se bazează pe măsurarea curentului electric dat de particulele încărcate cu sarcină electrică ce se adună pe un colector metallic în momentul aplicării unor potențiale retardante pe acesta. Reprezentarea principală a analizorului de ioni este redată în Figura 3-3

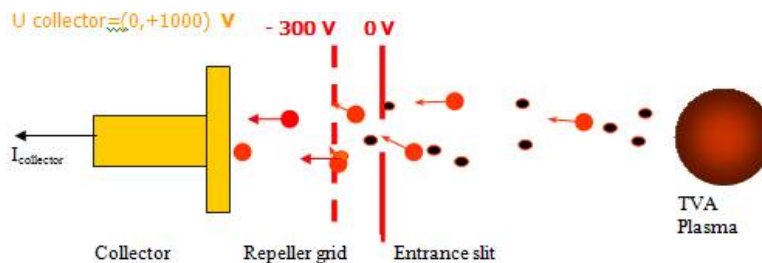


Figura 3-3 Reprezentarea principiului de funcționare a RFA

Ionii și electronii proveniți din plasma TVA sunt atrași datorită diferenței de potențial dintre plasmă și pereții incintei (substrat respectiv RFA) unde electronii sunt respinși de o grilă negativată permițând astfel o filtrare a ionilor prin pozitivarea colectorului.

Monitorizarea in-situ atât a grosimii cât și a ratei de depunere a **filmelor subțiri DLC** depuse în vid s-a realizat cu ajutorul metodei rezonatorului cu cuarț [8].

3.3 Metode de analiză folosite pentru studiul filmelor subțiri DLC

Toate filmele DLC au fost analizate compozițional, morfologic, topografic, mecanic și optic pentru determinarea proprietăților caracteristice.

3.3.1 Analiza compozițională

Spectroscopia cu raze X a fotoelectronilor (X-ray photoelectron spectroscopy - XPS)

Determinare a raportului sp^3/sp^2 din peak-ul C s-a realizat prin monitorizarea energiei de separare (eV) între linia negativ-crescătoare și linia pozitiv descrescătoare din spectrul AUGER primei derivate al XAES C KLL. Distanța dintre aceste linii se notează cu D, iar valoarea acesteia este proporțională cu raportul sp^3 / sp^2 . S-au determinat valorile pentru D a grafitului pur (integral sp^2) la 22.1 eV și cea a diamantului pur (integral sp^3) ca fiind 14.0 eV. Pentru a determina valoarea raportului sp^2 / sp^3 pentru o anumită probă se folosesc aceste valori de referință.

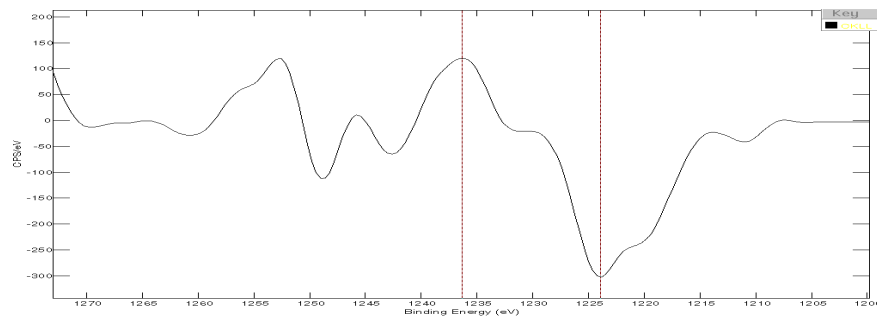


Figura 3-4 Reprezentarea spectrului XAES pentru valorii diferite ale lui D într-o probă de diamant pur

Spectroscopie Raman

Efectul Raman [9] este dat de deplasarea frecvenței reemisă. Împrăștierea inelastică este dată de deplasarea frecvenței fotonului la interacția cu proba de analizat (fononii rețelei cristaline), fononii laserului fiind absorbiți de probă și apoi reemiși. Un spectru Raman înregistrează deplasarea frecvenței reemise a radiației studiate. Intensitatea peakului Raman nu este proporțională cu cantitatea de diamant și grafit în filme.

Reacții nucleare de rezonanță (Resonant Nuclear Reactions Analysis - RNRA)

Reacțiile nucleare de rezonanță constituie o metoda analitică de caracterizare din punct de vedere compozițional a materialelor cu conținut de elemente chimice ușoare (H, He) [10].

Această tehnică are la bază reacția nucleară de rezonanță (3.2)[11] care are o secțiune eficace mare la o energie de rezonanță de 16.44 MeV (energia în sistemul laboratorului). Probele au fost iradiate cu un fascicul de ioni de $^{19}\text{F}^{+3}$ prin creșterea energiei de accelerare a acestuia în pași de câteva zeci de keV în intervalul 16-18 MeV pentru a deplasa reacția de rezonanță de la suprafața filmului în adâncimea sa.

Pentru analiza conținutului de hidrogen s-a folosit următoarea reacție nucleară:



În urma reacției nucleare se pot obține informații despre concentrația de H în filmele DLC dacă energia fasciculului de ^{19}F este mai mare decât cea de rezonanță. La această energie ionii de ^{19}F accelerați nu interacționează cu H de la suprafață.

3.3.2 Analiza morfologică

Microscopia electronică prin transmisie (Transmission Electron Microscope- TEM)

Microscopul TEM este echipat cu subansamble de analiză structurală a filmului detaliată:

- prin modulul High Resolution Transmission Electron Microscop-HRTEM se obțin imaginii în care apar franje de interferență datorate planelor cristaline
- prin Selected Area Electron Diffraction- SAED se obțin difractograme de electroni în care apar inele de difracție corespunzătoare structurii filmului.

Microscopul de forță atomică (Atomic Force Microscopy - AFM)

Cu ajutorul analizei topografice se obțin informații despre proprietățile filmelor subțiri DLC: rugozitatea suprafeței, planeitate, compactitate filmului depus. În ultima perioadă sunt comercializate microscopie AFM echipate cu module de determinare a nanodurității filmelor.

3.3.3 Analiza durității

Prin aplicarea unui număr prestabilit de sarcini (1 - 1000 mN), într-un interval de timp (60s), nanoindenterul cu o geometrie cunoscută (Berkovich) este direcționat pe suprafața filmului subțire până când se produce o relaxare totală sau parțială a filmului. Analiza nanodurității

filmelor DLC a fost de asemenea realizată și cu ajutorul AFM-ului tip MultiMode Nanoscope IIID Controller, de la firma Veeco Metrology Group.

3.3.4 Analiza parametrilor optici

Spectrofotometrie UV-VIZ

Metoda se bazează pe legea de absorbție Bouguet-Lambert-Beer care descrie descreșterea unui fascicul de radiație electromagnetică de intensitate I_0 ce străbate sub o incidență normală un mediu absorbant ca fiind proporțională cu grosimea acestuia și cu concentrația speciei absorbante [12].

$$I / I_0 = T \quad (3.5)$$

Aplicând logaritmul pentru I / I_0 obținem:

$$\ln 1/T = \ln I_0 / I_t = d \epsilon c = A \quad (3.6)$$

unde T reprezintă transmisia (transmitanță), A absorbanța (numită și densitate optică -D)

Prin urmare absorbția radiației electromagnetice reprezintă principalul fenomen responsabil de producerea efectelor optice în volumul materialului de interes. Prin intermediul absorbantei se definește un parametru caracteristic materialelor numit coeficient de absorbție (α) dat de relația

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln \left[\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \right] \quad (3.7)$$

Prin analiza variației coeficientului de absorbție (α) în funcție de lungimea de undă a fasciculului de unde electromagnetice incident se pot obține informații asupra proprietăților optice și opto-electronice ale filmelor subțiri.

CAPITOLUL IV. Rezultate experimentale

Plasma TVA a fost utilizată în această lucrare pentru depuneri de filme subțiri de tip DLC pure și fără conținut de hidrogen (H-free DLC) cu diverse compoziții și morfologii. Toate filmele au fost obținute din precursor solid, o bară de grafit, în condiții de vid înalt, după cum este prezentat în capitolul anterior. Depunerea filmelor subțiri H-free DLC a fost posibilă datorită unor specificități esențiale ale sursei de plasma TVA față de alte plasmе:

- depunerea filmelor are loc într-o plasma aprinsă în vaporii materialului anodului, fără folosirea gazelor buffer. Astfel filmul DLC obținut nu conține hidrogen și are un grad de puritate ridicat

- energia ionilor proveniți din materialul anodului poate fi controlată în timpul depunerii prin ajustarea parametrilor de operare ai plasmelor TVA: curent de filament (I_f), tensiune de arc (U_a), curent de arc (I_a), distanța interelectrodică (d_{A-C}) și distanța anod – substrat (d_{A-S})

În această lucrare am urmărit modificarea controlată a compoziției și morfologiei filmelor DLC prin ajustarea parametrilor de operare ai plasmelor TVA cu scopul de a obține filme cu diverse proprietăți ce pot fi exploatate în diverse aplicații.

3.4 Caracteristica volt-amperică a plasmelor TVA generată în vaporii de carbon

Caracteristica volt-amperică a plasmelor TVA depinde de natura materialului evaporat prin doi parametri: punctul de topire al materialului anodului și punctul de evaporare a acestui material. Punctul maxim al tensiunii corespunde punctului de aprindere al arcului, unde puterea incidentă pe anod este conform condițiilor de aprindere.

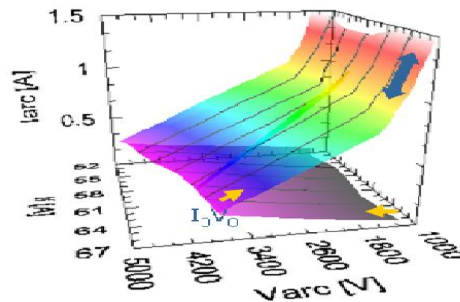


Figura 3-5 Caracteristica volt-amperică a plasmelor TVA generată în vaporii de C

Când arcul se aprinde, curentul de descărcare înregistrează o creștere bruscă, iar tensiunea scade. La început se observă o scădere de tensiune pe arc odată cu creșterea curentului în descărcare, după care acesta nu mai depinde de curent rămânând practic constant.

Pentru o exemplificare a celor amintite mai jos este dată în **Figura 3-5**.

3.5 Analiza ionilor

Măsurătorile efectuate pentru determinarea distribuției energiei ionilor pe direcția de expandare a plasmăi, pentru diferite condiții experimentale, permit stabilirea parametrilor de care depinde energia ionilor.

Rezultatele experimentale obținute folosind RFA sunt discutate în cazul de față în funcție de parametrii electrici de operare ai plasmăi TVA generată în vapori de carbon.

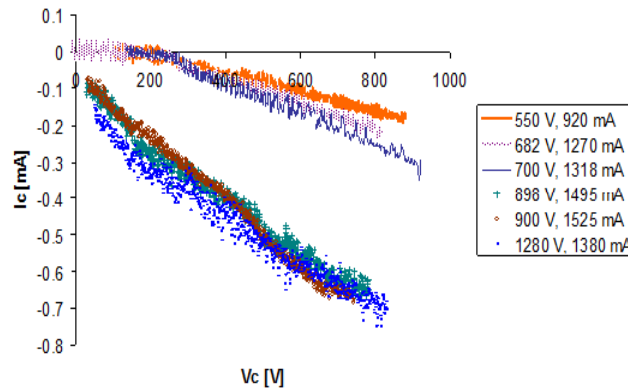


Figura 3-6 Caracteristicile I-V ale colectorului RFA

Caracteristicile volt-amperice la colector au fost obținute pentru diferite condiții de operare a plasmăi TVA. Funcția de distribuție după energie se obține din derivata de gradul I a caracteristicii I-V a colectorului redată în figura **Figura 3-7**.

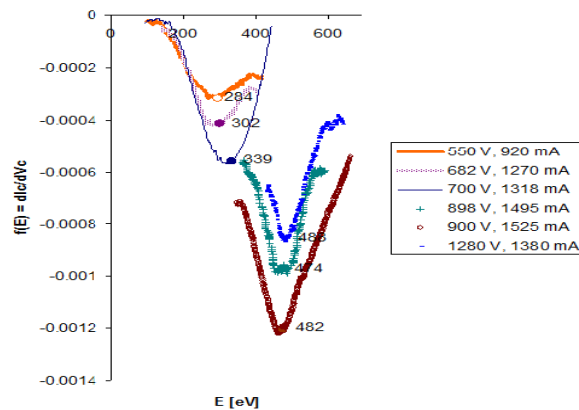


Figura 3-7 Reprezentarea distribuției energiei ionilor în funcție de condițiile de operare a plasmăi TVA generată în vapori de carbon

După cum se poate observa din figura, energia ionilor de carbon este foarte mare, distribuția după energii având maxim în jurul valorii de 500 eV. Energia ionilor este direct proporțională cu potențialul plasmăi, care poate fi ajustat prin parametrii de operare ai plasmăi. Se poate obține astfel controlul deplin al densității relative și energiei speciilor

obținute în TVA. Energia ionilor este proporțională cu câmpul electric dintre anod și pereții camerei de vid.

3.6 Spectrometria de masă- plasma de carbon

Spectrometria de masă a fost utilizată în cadrul acestei lucrări pentru observarea compoziției gazului de lucru. În **Figura 3-8** este prezentat spectrul de masă al compușilor existenți în camera de vid după aprinderea plasmăi TVA.

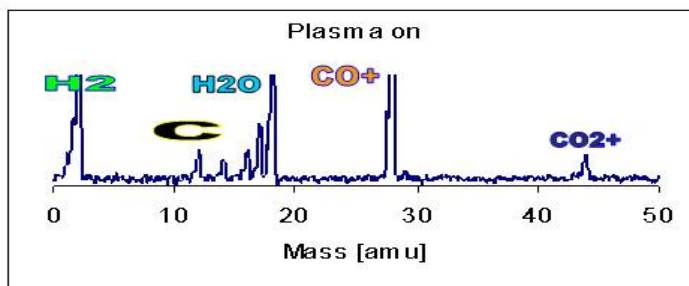


Figura 3-8 Spectrul de masă al gazului din incintă în timp ce plasma de carbon este aprinsă

În acest spectru se observă creșterea cantității de CO_2 și a CO^+ rezultați din combinarea C și O în incinta de vid. Apariția apei în spectrul de masă este datorată desorbției pereților interiori ai spectrometrului precum și a incintei de vid. După aprinderea plasmăi, pereții incintei se încălzesc și apa este desorbită. Având în vedere acest fenomen, înainte de începerea depunerii, pereții incintei de vid se încălzesc.

3.7 Sinteza controlată a filmelor subțiri DLC

Prezintă un studiu al dependenței raportului de legături sp^3/sp^2 și morfologiei filmelor DLC în funcție de diverși parametri de operare ai plasmăi TVA.

3.7.1 Controlul raportului sp^3/sp^2

Se poate realiza un control al formării legăturilor sp^3 și sp^2 prin ajustarea parametrilor de operare ai plasmăi TVA. Faptul că energia ionilor de carbon în plasma TVA poate fi controlată prin intermediul parametrilor de operare curent de filament, distanța anod- catod (care influențează în mod direct tensiunea pe arc) reprezintă o caracteristică importantă a plasmăi TVA în sinteza filmelor pentru controlul legăturilor $\text{sp}^3 / \text{sp}^2$. Raportul de legături sp^3/sp^2 este mai mare pentru valori mai mari ale tensiunii de arc

3.7.2 Controlul nucleației

După cum se va arăta în subcapitolul **Analiza morfologică și topografică a filmelor DLC**, filmele DLC obținute prin TVA conțin grăunți de diamant într-o matrice amorfă de

grafit. În această lucrare m-am ocupat și de studiul nucleației grăunților de diamant în filmele DLC obținute din precursor solid (grafit) în funcție de distanța anod-substrat și prin inducerea unor defecte locale pe suprafața substratului.

Distanța anod- substrat

Un parametru care a influențat mărimea grăunților este reprezentat de distanța anod-substrat. În continuare sunt prezentate în **Figura 3-9** imagini AFM (de la stânga spre dreapta) ale filmelor depuse la distanțele: 22, 16, 10 și 4 cm.

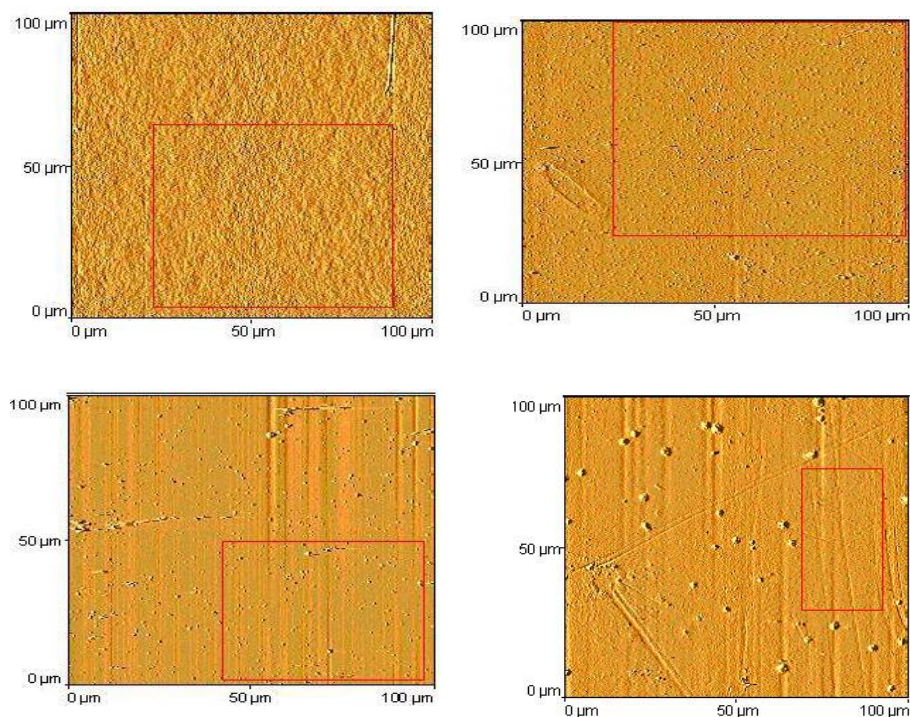


Figura 3-9 Imagini AFM ale filmelor de tip DLC depuse la distanțe diferite

Din aceste imagini se poate observa că filmele care sunt depuse la distanțe apropiate de anod prezintă grăunțe de diametre de diverse mărimi [13]. Prin urmare, cu ajutorul TVA se pot obține filme DLC cu rugozitate nanometrică controlată. Acest lucru este important pentru aplicații în domeniul filmelor nano-abrazive ca de exemplu: dispozitive cu unde acustice de suprafață (SAW), sisteme micro-electro-mecanice (MEMS), componente optice nano-abrazive etc.

Inducerea unor defecte locale pe suprafața substratului

Este cunoscut faptul că densitatea de nucleație și mărimea acestor grăunți depind de mărimea granulelor de diamant folosite pentru zgârierea substratului, dar și de parametrii de operare a plasmei. În această lucrare am studiat dependența nucleației de mărimea grăunților de zgâriere. Suprafața substratului a fost zgâriată cu hârtie abrazivă cu diverse granulații.

În Figura 3-10 sunt date imaginile AFM ale filmelor DLC depuse pe substrat de Si zgâriat.

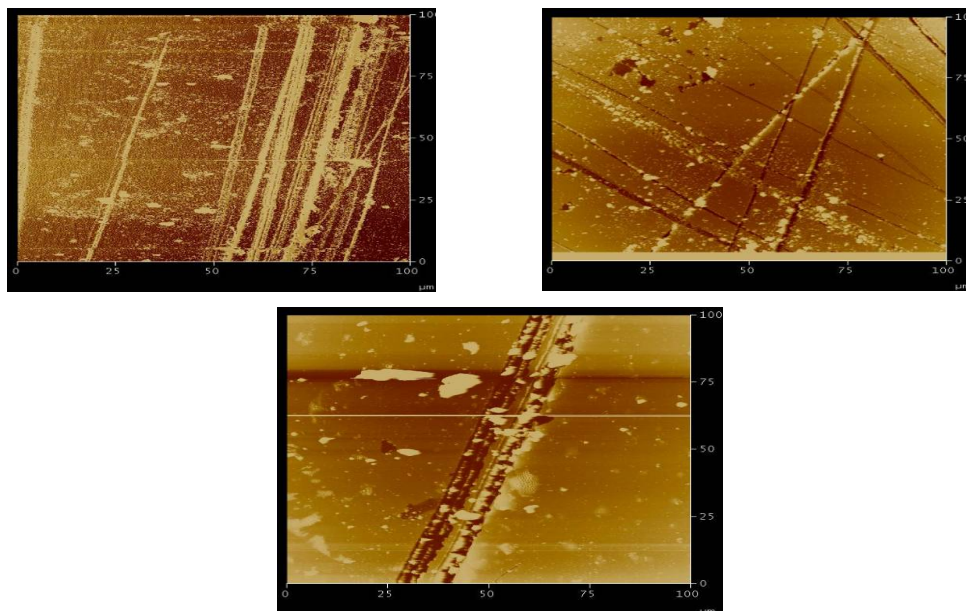


Figura 3-10 Imagini AFM ale filmelor DLC al căror substrat a fost zgâriat cu hârtie abrazivă de granulații diferite (crescător)

Se observă faptul că mărimea grăunților este direct proporțională cu lățimea șanțului produs prin zgâriere. Acest rezultat este în concordanță cu datele raportate în literatură care arată că mărimea grăunților este direct proporțională cu dimensiunea granulelor cu care s-a realizat zgărirea. Deci, și în cazul folosirii precursorilor solizi obținem același fenomen.

Cu ajutorul XPS monocromatizat s-a observat mărirea cantității de legături sp^3 cu mărirea granulației hârtiei abrazive folosite, după cum este prezentat în continuare. Pentru fitarea peak-ului C1s s-a folosit energia de legătura 285 eV pentru legătura sp^2 și 286 eV pentru legătura sp^3 . S-au folosit notațiile s2 și s3 care semnifică mărimea granulației hârtiei abrazive (1200 și 2000).

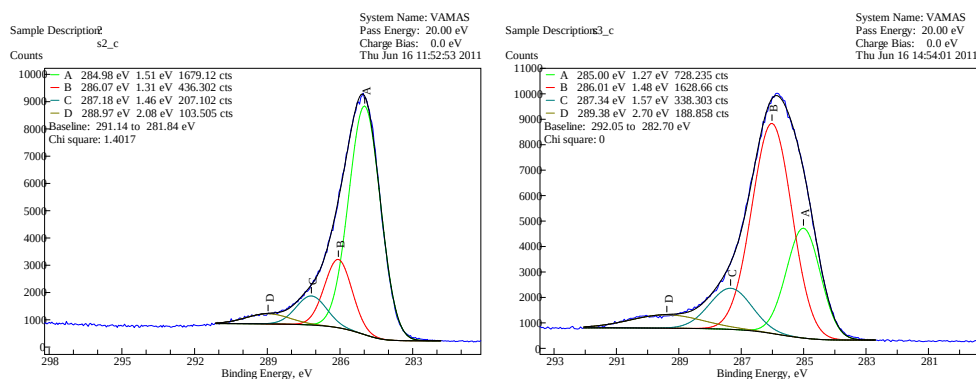


Figura 3-11 Deconvoluția peak-ului C1s din spectrul XPS al filmelor DLC al căror substrat a fost zgâriat cu hârtie abrazivă, s2 granulație 1200 și s3 granulație 2000

În Figura 3-11 se observă peak-urile caracteristice legăturilor sp^2 și sp^3 , obținute din deconvoluția peak-ului C1s din spectrul XPS, unde mărirea cantității de legături sp^3 este proporțional cu mărirea granulației hârtiei abrazive.

3.8 Analiza filmelor DLC obținute în plasma TVA

3.8.1 Analiza compozițională a filmelor DLC

Analize XPS

Un spectru larg XPS tipic al unei probe DLC obținute folosind plasma TVA este prezentat în **Figura 3-12**

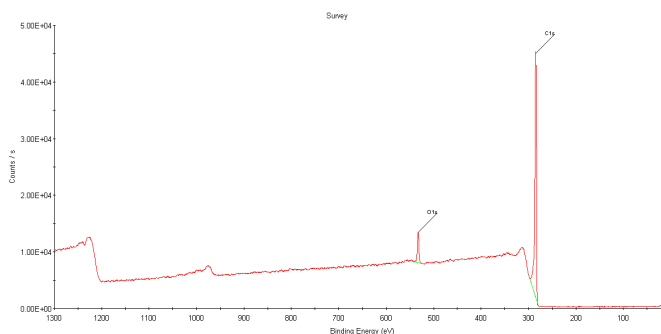


Figura 3-12 Reprezentarea spectrului XPS pentru proba C32

În Figura 3-13 se evidențiază maximele corespunzătoare carbonului și oxigenului (C1s, O1s). Conținutul de sp^2 și sp^3 din probele DLC trebuie determinat prin deconvoluția peakului C1s. În următoarele spectre se evidențiază deconvoluția peak-urilor 1s C pentru diferite probe obținute folosind plasma TVA.

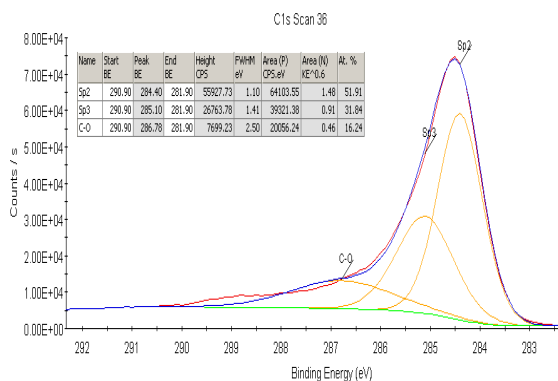


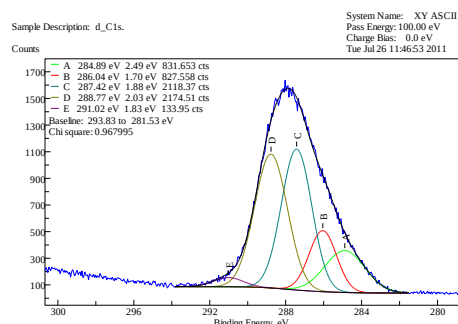
Figura 3-13 Peak-ul C1s din spectrul XPS al probei C32

Tabelul următor evidențiază conținutul procentual de sp^3 în câteva filme DLC dat de valoarea lui D din liniile KLL Auger ale spectrului XPS.

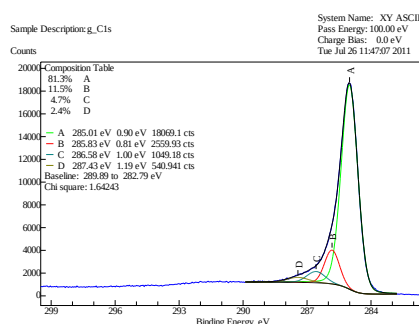
Proba	C32	C33	C34	C35	C36
Film de carbon. Raport atomic (detectat)	C 95.8% O 4.2%	C 96.0% O 4.0%	C 95.3% O 4.7%	C 95.5% O 4.5%	C 95.6% O 4.4%
Valoare (D)	19.4	19	18.5	19.2	18.5
sp^3 (din valoarea D)	33%	38%	43%	36%	43%
sp^3 (din peak C1 montat)	34%	36%	37%	36%	38%

Tabelul 1 Reprezentarea conținutului sp^3 dintr-un eșantion de probe

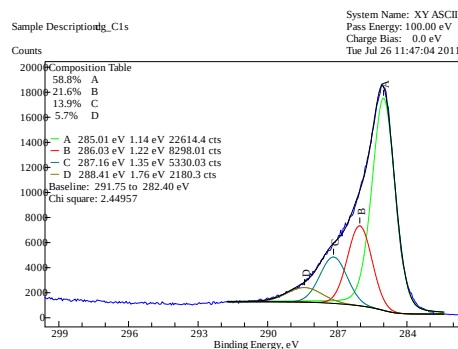
S-au realizat de asemenea măsurători XPS folosind un spectrometru XPS cu monocromatizare care are o rezoluție superioară. Pentru deconvoluția cât mai corectă a peakului C1s al filmelor DLC obținute prin TVA s-au realizat diverse probe etalon menite să deceleze cât mai exact peakurile sp^3 și sp^2 . Astfel, au fost analizate XPS probe etalon din pulbere de grafit, pulbere de diamant, amestec de pulbere diamant și grafit, diamant presat pe indiu.



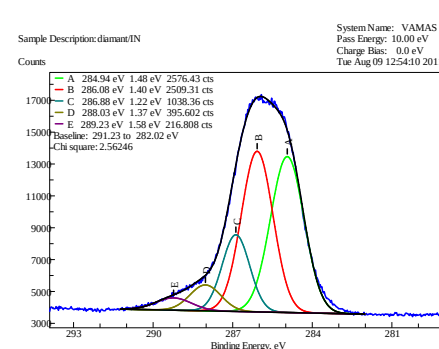
a)



b)



c)



d)

Figura 3-14 Deconvoluția peak-ului C1s din spectrul XPS pentru diverse probe etalon:

- a) pulbere de diamant, b) pulbere grafit, c) amestec diamant cu pulbere de grafit, d) pulbere de diamant presată pe indiu

Din aceste deconvoluții se observă că legătura sp^2 apare la energia de legătura 285 ± 0.1 eV iar legătura sp^3 apare la energia 286 ± 0.1 eV. O suprapunere a peak-ului C1s

probelor etalon este dată în, în care se observă deplasarea peak-ului C1s în funcție de conținutul de legături sp^2 și sp^3 .

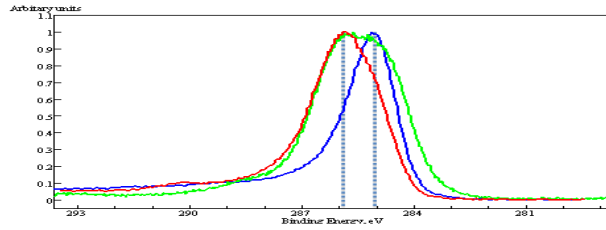


Figura 3-15. Suprapunerea spectrelor probelor etalon
În tabelul următor sunt redată condițiile de depunere ale filmelor DLC obținute.

Probă	I_{arc} (A)	U_{arc} (V)	I_f (A)	Timpul de depunere(min)
C32	1.5	850	54	10
C33	1.3	1050	53	13:20
C34	1.7	790	56	8
C35	1.4	1190	53	9
C36	1.6	900	55	15

Tabelul 2 Condiții de depunere

Analize Raman

În Figura 3-16 este dată reprezentarea spectrului Raman tipic pentru probele DLC obținute prin TVA iar în tabelul 4.3 sunt date valorile intensității și FWHM ale celor două peak-uri ale filmelor DLC.

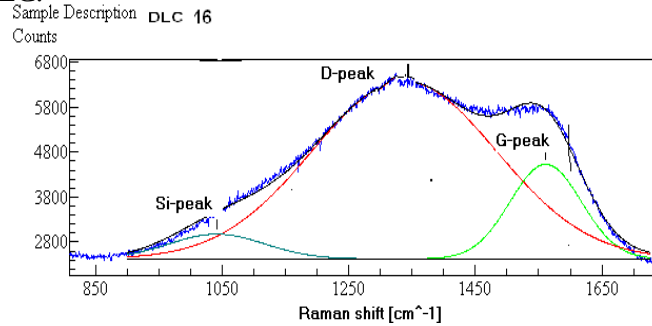


Figura 3-16 Reprezentarea spectrului Raman tipic pentru probele DLC obținute prin TVA

DLC 16		
Peak Label	G	D
Position[cm ¹]	1561.2	1337.8
FWHM [cm ¹]	132.2	343.15
Height	2101.8	3948.67
Norm. Area	296261	1.44E+06

Tabelul 3 Rezultatele analizei spectrelor Raman

Poziția peak-ului de grafit a fost de peste 1560 cm^{-1} pentru cea mai mare parte a filmelor DLC. Conform [14], acest lucru sugerează concentrații mari de sp^3 în filmele DLC.

Poziția peak-ului D este foarte apropiată de peak-ul diamantului natural (1332.5 cm^{-1}), demonstrând faptul că filmul nu are stres intern [14,15]. Deși filmele cu concentrații ridicate de legături sp^3 sunt de obicei asociate cu stres intern mare, rezultatele experimentale arată că filmele DLC obținute prin plasma TVA au concentrații mari sp^3 și stres intern mic. Lățimea peak-urilor G și D sugerează faptul că filmele au o structură dezordonată [15]. De asemenea, lățimea liniei peakului D este comparabilă cu cea a diamantului natural sugerând astfel prezența cristalitelor fie cu o concentrație mare de impurități fie “grăunțe” cu diferite dimensiuni. Prezența acestor cristalite de dimensiuni diferite s-a evidențiat și prin analiza TEM și urmează să fie prezentate într-o secțiune ulterioară.

Determinarea conținutului de H în filmele subțiri DLC

Pentru a determina conținutul de H din filmele subțiri DLC în funcție de parametrii de depunere ai plasmei TVA (tabel) a fost realizat un studiu al acestor filme prin metoda Reacțiilor nucleare de rezonanță (RNRA) prezentată în capitolul III. În Figura 3-17 este redat spectrul de emisie a radiației γ pentru energiile fasciculului ^{19}F de 16 MeV și 17 MeV (negru și respectiv roșu). După cum se observă, la 16 MeV radiația γ nu este emisă în timp ce la 17 MeV se observă un peak al radiației γ la energia de 6.1 MeV. În acest spectru se observă de asemenea două peak-uri secundare.

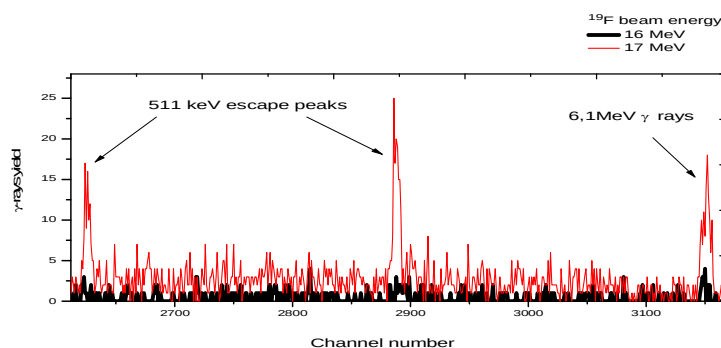


Figura 3-17 Spectrul de radiație γ la 6.1 MeV pentru fasciculul ^{19}F la 16 MeV (linia neagră) și 17 MeV (linia roșie) în proba DLC 3

Densitatea filmelor subțiri DLC obținute folosind plasma TVA nu a fost determinată. În acest caz au fost alese două valori extreme ale densității filmelor DLC: 1.6 g/cm^3 și 3 g/cm^3 .

Conform analizei probei etalon prin SRIM-2008 (Stopping and Range of Ions in Matter) [16] s-a obținut că 100 keV sunt absorbiți pe parcursul a 65 nm. Acest rezultat reprezintă punctul de plecare pentru analiza filmelor DLC obținute folosind plasma TVA.

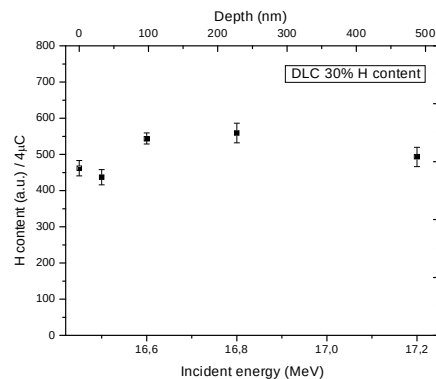


Figura 3-18. Determinarea conținutului de H în proba etalon

În Figura 3-18 este dat conținutul de H în funcție de adâncime pentru proba etalon. Valoarea cantitativă a H este exprimată în unități arbitrare (corespunzătoare randamentului de cuante gama) pentru o sarcină colectată de 4 μC . Primele două valori aflate la 0 și la 33 nm reprezintă prezența H la suprafața filmului, iar celalate valori reprezintă conținutul de H cunoscut în film (30%). Scala de energie poate fi transformată într-o scală de adâncime cu condiția ca densitatea filmului să fie cunoscută. Folosind SRIM-2008 rezultă că 100 keV sunt absorbiți în ~ 57 nm, pentru o densitate a filmelor DLC de $1,6 \text{ g/cm}^3$, în timp ce pentru o densitate de 3 g/cm^3 aceștia sunt absorbiți în ~ 32 nm.

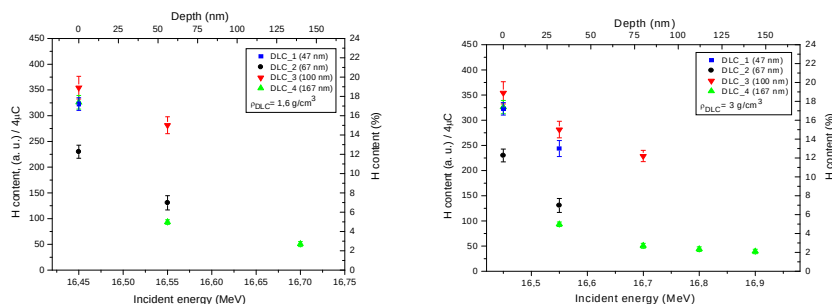


Figura 3-19 Profilarea H în filmele DLC, $\rho=1,6 \text{ g/cm}^3$ și $\rho=3 \text{ g/cm}^3$, depuse pe BK 7, obținute prin RNRA

În Figura 3-19, se observă că, pentru o densitate de $1,6 \text{ g/cm}^3$ a filmului DLC, H este prezent la suprafața filmelor în proporție de 20 %. La o adâncime de 30 nm, cantitatea de H în probele DLC 2 și DLC 4 scade sub 5 % ceea ce indică faptul că filmele obținute folosind plasma TVA se încadrează în clasa filmelor DLC nehidrogenate

Pentru o densitate de 3 g/cm^3 a filmului DLC se observă că atât la suprafața cât și în volumul filmelor DLC conținutul de H este foarte mare, datorat probabil absorbției apei din atmosferă ceea ce indică probabilitatea ca aceste filme să fie hidrofile.

În cazul filmelor DLC există două posibile surse de contaminare a filmului cu H: disocierea apei de pe pereții incintei în timpul depunerii filmului și adsorbția moleculelor de

apă din aer după depunere. O soluție eficientă pentru a evita apariția vaporilor de apă în timpul depunerii de filme subțiri DLC este degazarea pereților incintei prin încălzire înainte de aprinderea plamei TVA generată în vapori de carbon.

3.8.2 Analiza morfologică și topografică a filmelor DLC

În urma analizei de morfologie a filmelor DLC se observă că unele filme obținute în plasma TVA sunt amorfe cu incluziuni cristaline de diamant, iar altele cu incluziuni cristaline de grafit.

În Figurile 3-20 și 3-21 sunt prezentate imagini ale unui film DLC cu incluziuni cristaline formate în interiorul filmului, la o magnificare 610000x din care se poate măsura diametrul structurilor cristaline care vor fi detaliate ulterior, prin prezentarea imaginilor de HRTEM.

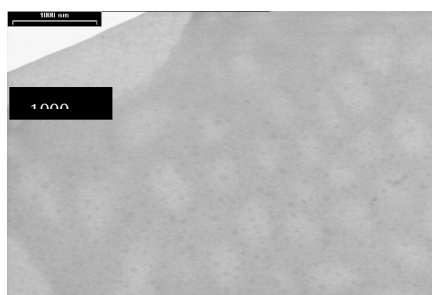


Figura 3-20. Imagine TEM ale filmului de carbon cu incluziunii cristaline

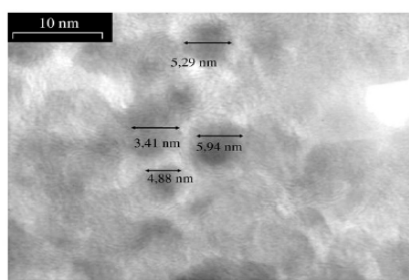


Figura 3-21 Imagine HRTEM a filmului de carbon la o magnificare de 610000x [17]

În această imagine se observă ca filmul DLC obținut în plasma TVA este format dintr-un complex de nanocristale prinse într-un film de carbon amorf cu tendință de grafitizare pe distanțe foarte mici de ordinul 5 nm (**Figura 3-22**). Cu ajutorul BFTEM (Bright Field Transmission Electron Microscopy) s-a observat un număr mare de incluziuni cristaline de diamant cu diametre de aproximativ 10 nm, dar în alte probe au fost găsite cristalite de ordinul sutelor de nm.

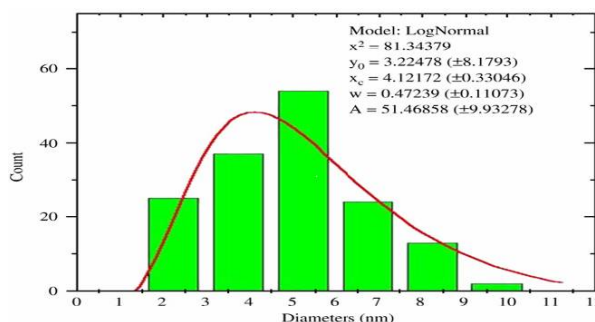


Figura 3-22 Distribuția diametrelor și determinarea diametrului mediu folosind funcția lognormal [151]

Identificarea acestor cristalite a fost realizată folosind difracția de electroni pe aria selectată (SAED). Prin această metodă s-au observat orientări cristalografice (220), (311), (400) și (331) [18, 19], ceea ce arată faptul că, structurile observate sunt de diamant.

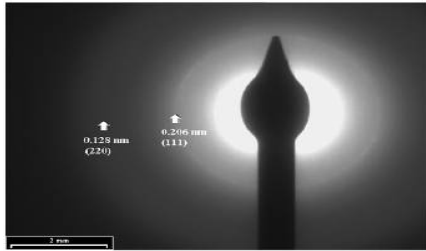


Figura 3-23 Evidențierea prin SAED a unor plane cristalografice în structura filmului DLC

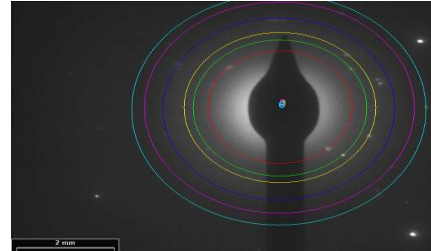


Figura 3-24 Difracția de electroni pe suprafața filmului

În tabelul următor este dat setul de valori ale planelelor cristaline

Circle-Area Mm ²	Circle-Perim. mm	Diameter mm	d _{hkl} nm	2theta O	hkl
6.86392	9.28733	2.95625	0.30106	0.70422	
10.03788	11.23119	3.57500	0.24895	0.85162	
12.20252	12.38311	3.94167	0.22579	0.93897	KCI-2 20
17.84512	14.97492	4.76667	0.18671	1.13550	KCI-3 11
24.15592	17.42275	5.54583	0.16048	1.32112	KCI-4 00
28.74754	19.00664	6.05000	0.14711	1.44123	KCI-3 31

Tabelul 4 Valori obținute prin difracție de electroni

Acest rezultat este în concordanță cu analiza Raman, care a relevat existența graunților de diamant, de diferite dimensiuni prin lărgimea mare a peak-ului D.

3.8.3 Analiza proprietăților mecanice.

Pentru a determina duritatea filmelor DLC obținute folosind plasma TVA s-a folosit nanoindentarea. A fost determinată dependența durității de parametrii electrici ai plasmei TVA și distanța anod-substrat.

În Tabelul 5 sunt dați parametrii de depunere ai plasmei TVA folosiți pentru filmele DLC la care s-a variat curentul de arc (I_a).

Proba (Si)	I_f (A)	I_a (A)	U_a (V)	t_d (min)
C 89	120	2.0	700	70
C 92	54	2.8	750	65
C 90	70	2.8	800	15
C 91	74	2.4	900- 1000	20
C 93	54	2.0-2.2	1000	20

Tabelul 5 Parametrii de depunere folosiți pentru sinteza de filme DLC

Duritatea filmelor DLC a fost studiată în funcție de adâncimea de indentare a vârfului indentatorului. Analiza imaginii adâncimii de indentare a fost realizată cu ajutorul unui program de procesare de imagini SPIE (**Figura 3-25. Profilul de indentare a unui**

film DLC Figura 3-25) [20]. Pentru a obține o valoare cât mai precisă a adâncimii de indentare s-au realizat câte 9 puncte de indentare pe fiecare film și rezultatele obținute au fost mediate. Duritatea filmelor a fost calculată pe baza relației

$$H = F_{\max} / A_c \quad (4.1)$$

$F_{\max}$ – forța maximă aplicată

A_c – aria de contact dintre vârful de diamant și suprafața filmului.

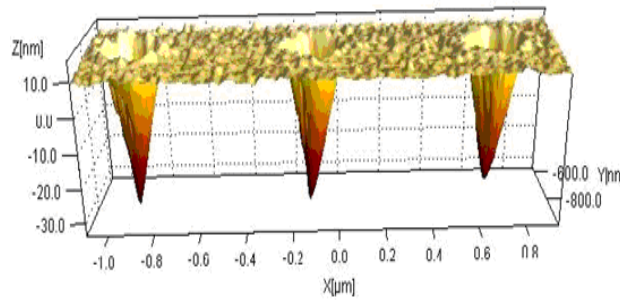


Figura 3-25. Profilul de indentare a unui film DLC

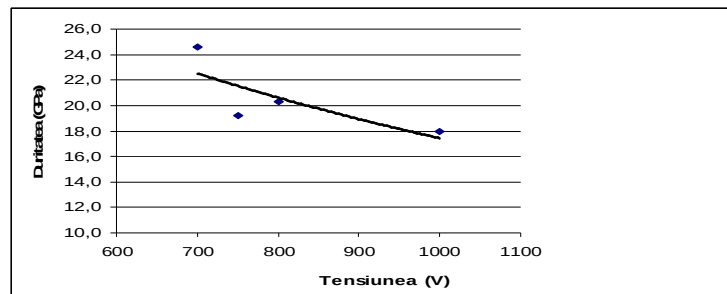


Figura 3-26 Variația durității filmelor DLC cu tensiunea de arc

În Figura 3-26 este prezentată variația durității filmelor de tip DLC analizate în raport cu tensiunea de arc a descărcării. Din graficul figurii se observă că duritatea filmelor pentru acest set de date crește cu scăderea tensiunii de arc a plasmei TVA.

3.8.4 Analiza filmelor DLC din punct de vedere optic

După cum s-a prezentat în capitolul III, coeficientul de absorbție al unui film subțire se poate determina prin măsurători de transmisie. În acest scop s-au sintetizat filme subțiri de tip DLC pe substraturi de quartz în diferite condiții experimentale. Alegerea substratului de quartz pentru acest tip de măsurători este dată de transparența ridicată (90%) în domeniul lungimilor de undă UV-VIS (200 - 900 nm).

Pentru a elimina influența substratului în determinarea transmisiei filmelor DLC analizate am folosit varianta:

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln \left[\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \right] \quad (4.2)$$

unde $I(\lambda)$ reprezintă intensitatea fascicolului transmis la lungimea de undă λ prin film și substrat (cuarț) iar $I_0(\lambda)$ intensitatea fascicolului transmis prin substrat.

În Figura 3-27 sunt prezentate spectrul de transmisie al unui film DLC obținut prin TVA și al probei etalon (substratul de cuarț) în raport cu lungimea de undă a fotonilor incidenti.

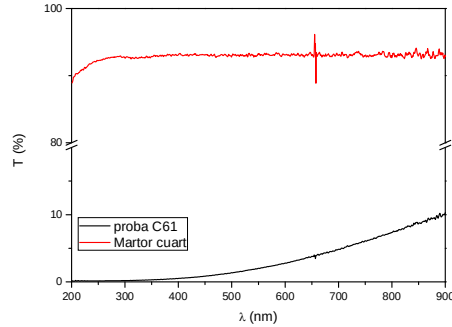


Figura 3-27 Spectrele de transmisie ale unui film DLC și al substratului de cuarț

Din spectrul de transmisie al filmului DLC analizat în raport cu proba etalon se observă că transmia acestuia în raport cu lungimea de undă crește spre valori ale lungimii de undă mari.

Pe baza relației (4.2) am putut determina, din spectrul de transmisie obținut prin spectrofotometrie UV-VIS, coeficientul de absorbție al filmului subțire DLC obținut prin TVA. Variația acestuia cu energia fotonilor incidenti este prezentată în Figura 3-28.

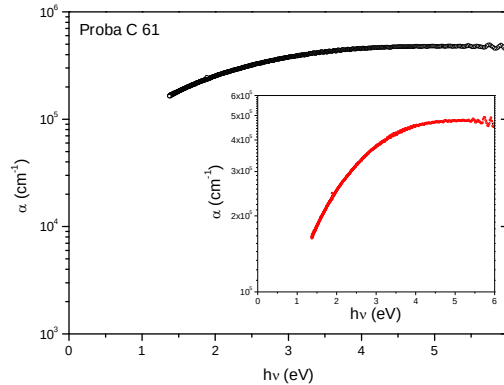


Figura 3-28. Variația coeficientului de absorbție al filmului DLC în funcție de energia fotonilor incidenti

Pe lângă proprietățile compoziționale ale filmelor DLC (raportul legăturilor sp^2/sp^3 și concentrația de impurități prezente în film, în special hidrogen), un alt factor important în determinarea proprietăților electronice și a tranzițiilor optice existente în filmele subțiri DLC este constituit de proprietățile lor structurale cum ar fi gradul de dezordine al acestora.

Analizele XPS și Raman efectuate asupra filmelor DLC au evidențiat prezența ambelor tipuri de legături sp^2 și sp^3 , raportul sp^2/sp^3 fiind de 80-20 %.

În **Error! Reference source not found.** variația coeficientului de absorbție în funcție de energia fotonilor incidenți nu prezintă o schimbare relevantă a pantei pe intervalul energetic analizat 1 – 6 eV. Acest fapt afectează, după cum se va vedea, determinarea benzii optice interzise în filmele DLC analizate.

Pentru determinarea benzii optice interzise în filmele de tip DLC amorfe și omogene, se folosește aproximarea liniară Tauc [21] dată de expresia:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^2 \quad (4.3)$$

Unde $h\nu$ energia fotonului; E_g *band gap*; B - constanta de material, α reprezintă coeficientul de absorbție [22]. Determinarea benzii optice se realizează prin reprezentarea grafică a dependenței $(\alpha h\nu)^{1/2}$ în funcție de energia fotonilor incidenți ($h\nu$) și aproximarea liniară pe zona energetică corespunzătoare absorbției puternice. Intersecția dreptei de aproximare liniară cu abscisa dă valoarea E_g . Trebuie subliniat faptul că această metodă spectrofotometrică de determinare a benzii optice este valabilă doar în ipoteza filmelor subțiri amorfe și omogene. După cum s-a aratat anterior, măsurătorile TEM și de BFTEM au evidențiat prezența în filmele DLC obținute prin metoda TVA studiate prezența unor structuri cristaline (sp^2 și sp^3) de tip cluster înglobate în matricea de carbon hibridizat sp^2 amorf. Acest fapt conduce la inaplicabilitatea metodei aproximării liniare Tauc în cazul filmelor analizate.

Pe de altă parte, din analiza spectrofotometrică a filmelor subțiri se pot obține și informații privind gradul de dezordine locală prin determinarea așa numitei energii Urbach (E_U). Această energie are semnificația lărgimii benzii energetice corespunzătoare stărilor localizate în banda interzisă și este legată de coeficientul de absorbție printr-o dependență exponențială dată de expresia:

$$\alpha = C \exp (h\nu/E_U) \quad (4.4)$$

Se poate observa că prin reprezentarea grafică a logaritmului coeficientului de absorbție (α) în funcție de energia fotonilor incidenți ($h\nu$) se poate obține energia Urbach (E_U) ca fiind inversul pantei dreptei de aproximare a zonei liniare corespunzătoare domeniului de energii mici (zonei de absorbție moderată).

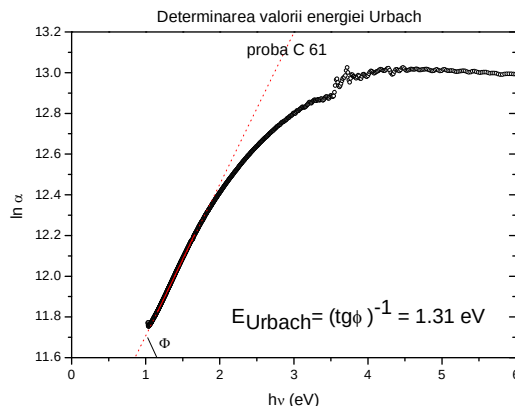


Figura 3-29 Dependența logaritmului coeficientului de absorbție al filmului DLC în funcție de energia fotonilor incidenti.

Pentru exemplificare, în Figura 3-29 este reprezentată grafic dependența logaritmului coeficientului de absorbție al filmului DLC analizat în funcție de energia fotonilor incidenti.

Din această reprezentare s-a obținut pentru proba analizată o valoare a energiei Urbach (E_U) de 1.31 eV, ceea ce înseamnă ca filmul prezintă un grad mare de dezordine locală (valorile raportate în literatură sunt de sub 1 eV).

CAPITOLUL V. Discuții și concluzii

În această lucrare este utilizată o metodă originală de sinteză a filmelor DLC nehidrogenate, în vederea evaluării caracteristicilor specifice acestor filme cu scopul de a le evidenția potențialul aplicativ.

A fost studiată dependența caracteristicii volt- amperice în raport cu calitatea filmului obținut. Tot aici, au fost studiați precursorii filmelor DLC obținute prin TVA folosind *analizorul cu câmp electric de frânare* (Retarding Field Analyser - RFA) pentru măsurarea energiei ionilor de carbon și *spectrometria de masă* pentru determinarea compoziției speciilor care formează filmul DLC. De asemenea, lucrarea cuprinde caracterizarea acestor filme din punct de vedere compozițional și structural precum și studiul unor proprietăți de bază cum ar fi: duritatea, transmisia optică.

Componenta gazului de lucru înainte de depunere, în timpul depunerii și după depunere a fost analizată prin spectrometrie de masă. Aceste analize au evidențiat puritatea gazului de lucru, în incintă existând doar atomi de carbon. Existența apei în spectru este

inerentă și este datorată desorbției pereților interiori ai incintei de vid. O contribuție a apei în spectru provine chiar de la pereții interiori ai spectrometrului de masă.

Având în vedere faptul că depunerea este realizată în atmosferă pură, filmele DLC obținute cu plasma TVA sunt pure. Acest lucru a fost pus în evidență prin studiul XPS al filmelor DLC, după cum este prezentat în Capitolul IV, Rezultate.

Faptul că energia ionilor proveniți din materialul anodului este direct proporțională cu potențialul plasmei TVA, implică posibilitatea controlului în timpul depunerii al energiei ionilor prin varierea parametrilor de operare ai plasmei TVA: curent de filament (I_f), tensiune de arc (U_a), curent de arc (I_a), distanța interelectrodică (d_{A-C}) și distanța anod – substrat (d_{A-S}). Au fost realizate măsuratori ale energiei ionilor la diverse tensiuni de arc tocmai pentru a pune în evidență această dependență. Valoarea energiei acestor ioni a variat între 200 și 500 eV pentru tensiuni pe arc între 500 și 1300 V. Acești ioni energici au avut implicații directe asupra compoziției și structurii filmelor DLC obținute prin TVA. De exemplu, conținutul în legături sp^3 a variat între 20 și 50%.

Valorile foarte ridicate ale energiei ionilor au permis obținerea unei aderențe bune a filmelor DLC la substrat. O aderență mai bună s-a obținut în cazul filmelor DLC depuse pe inox dacă folosește pretratamente ale probelor înainte și în timpul depunerii.

În cazul plasmei TVA, filmele depuse cu tensiuni de arc mai mari sunt dense și aderente dar rata de depunere este mică. Pentru o rata de depunere mai mare, este necesară folosirea tensiunilor mici de arc. Deci, întotdeauna se face un compromis între rata de depunere și valoarea energiei ionilor.

Filmele DLC obținute prin TVA sunt constituite din cristalite de diamant înglobate într-o matrice amorfă de legături sp^3 și sp^2 . Cristalitele au mărimi între câțiva nanometri și sute de nanometri. Această structură a fost pusă în evidență prin Microscopie electronică de transmisie, Difrakție de electroni și Spectrometrie Raman.

Toate spectrele Raman obținute pentru filmele DLC sintetizate folosind plasma TVA sunt largi și se disting clar pozițiile celor două peakuri ale grafitului: D și G. Conform literaturii de specialitate, lățimea peak-urilor G și D sugerează o structură dezordonată și prezența cristalitelor.

Analizele TEM pe aceste filme au pus în evidență clar existența și mărimea acestor cristalite iar prin Difrakție de electroni s-a demonstrat faptul că aceste formațiuni sunt de fapt cristale de diamant și de grafit.

Analizele de compoziție ale filmelor DLC s-au realizat cu ajutorul Spectroscopiei de fotoelectroni cu raze X (XPS). Aceasta metoda este controversată în literatura de specialitate

în ceea ce privește determinarea directă a raportului sp^3/sp^2 din filmele DLC datorită faptului că peak-urile sp^3 și sp^2 în spectrele XPS sunt foarte apropiate (aprox. 1 eV), la limita de rezoluție a spectrometrului.

Folosind difracția de electroni s-a observat că incluziunile din filmele DLC sunt din diamant sau grafit cu orientări specifice diamantului (220), (311), (400) și (331) și orientările specifice grafitului [23]. Acest fapt a fost pus în evidență și prin analiză Raman.

Prin parametrii de operare ai plasmei TVA avem un control al procentului de legături sp^3 . S-a observat că raportul mare de sp^3 / sp^2 se obține la creșterea tensiunii de arc aplicate, ceea ce implică o energie mare a ionilor de carbon. Din analiza AFM s-a evidențiat că filmele subțiri DLC depuse la tensiuni de arc mici au rugozitate de ordinul nm, iar cele depuse la 1000 V au rugozități un pic mai mari, de câteva zeci de nm. Rugozitatea mărită se datorează existenței cristalitelor de diamant. În zonele unde acestea lipsesc, rugozitatea este extrem de mică: subnanometrică.

Se poate observa că filmele care sunt depuse la distanțe apropiate de anod prezintă cristalite din diamant de dimensiuni mai mari decât cele depuse mai departe de anod. Inducerea unor zgârieturi pe substrat a determinat formarea grăunților de diamant cu precadere pe aceste zgârieturi, iar mărimea acestora crește proporțional cu granulația hârtiei abrazive.

Cu TVA s-au obținut filme cu duritate suficient de mare pentru folosirea în industria de automobile.

Prin analiza filmelor DLC din punct de vedere optic s-a determinat din spectrele de transmisie, transmitanța filmelor precum și coeficientul de absorbție. Se observă că transmisia acestuia în raport cu lungimea de undă crește spre valori ale lungimii de undă mari iar variația coeficientului de absorbție al filmelor DLC în funcție de energia fotonilor incidenți crește. Studiul acestor variații în funcție de raportul de legături sp^2/sp^3 și concentrația de impurități prezente în film, în special hidrogen au arătat importanța acestora în determinarea proprietăților electronice și a tranzițiilor optice existente în filmele subțiri DLC. În esență, analiza proprietăților opto-electronice ale filmelor DLC trebuie făcută în strânsă corelație cu proprietățile structurale ale acestora. Gradul de dezordine, constituit de proprietățile lor structurale, și neomogenitatea filmelor DLC pe direcția fascicolului de fotoni dată de prezența grăunților cristalini de atomi de carbon hibridizați atât sp^3 cât și sp^2 , dar înglobați în matricea de C amorf (hibridizat sp^2) afectează determinarea benzii optice interzise.

În concluzie, metoda de depunere folosind plasma TVA, prin caracterul ei original, devine un candidat important în obținerea filmelor subțiri DLC nehidrogenate (amorfe, foarte netede, dure cu grăunțe nanometrice controlabile) pentru diverse aplicații tehnologice. Pentru prima dată a fost realizat un studiu complex ce vizează variația compoziției, morfologiei, topografiei și proprietăților filmelor DLC cu parametrii de depunere ai palsmei TVA.

Bibliografie selectivă

¹ S Aisenberg and R Chabot, Journal of Applied Physics 42, 2953 (1971)

² A. H. Lettington, in Applications of Diamond Films and Related Materials, Materials Science Monographs, Y. Tzeng, M. Yoshikawa, M. Murakawa, and A. Feldman, Eds., Elsevier, New York, (1991) 703.

³ C. Evans, J. Franks, and P. J. Revell, Surf. Coat. Technol. 47, (1991) 662.

⁴ A. H. Lettington, in Applications of Diamond Films and Related Materials, Materials Science Monographs, Y. Tzeng, M. Yoshikawa, M. Murakawa, and A. Feldman, Eds., Elsevier, New York, (1991) 703.

⁵ J. C. Angus and C. C. Hayman, Science 241, 913 (1988).

⁶ G. Musa, N. Betiu, I. Mustață, A. Baltog, A. Popescu, Low voltage arc welding in vacuum, Proceed. XI-th Int. Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum, Berlin, p. 229 – 231, 1984.

⁷ C. Surdu-Bob, R. Vladoiu, M. Badulescu, G. Musa: Control over the sp²/sp³ ratio by tuning plasma parameters of the Thermoionic Vacuum Arc- Diamond & Related Materials 17 (2008) 1625-1628

⁸ L. K. Gribova, V. E. Savchenko and A. V. Sorokin Quartz Resonators for Monitoring Thin-Film Mass and Thickness MEASUREMENT TECHNIQUES Volume 48, Number 2 (2005), 146-150 Instruction Manual, BOC Edwards FTM7 Film Thickness Monitor

⁹ B Schrader, "Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications", VCH, 1995, ISBN 3-527-26446-9

¹⁰ D.A. Leich and T. A. Tombrello, Nucl. Instr. and Meth. 108, 67, (1973).

¹¹ C. A. Barnes, J. C. Overley, Z. E. Switkowski and T. A. Tombrello, Appl. Phys. Lett. 31, 239, (1977)

¹² <http://www.chemistry.adelaide.edu.au/external/socrel/content/beerslaw.htm>

¹³ M. BADULESCU, I. GRUIA, V. MICHELI, L. CALLIARI, C. SURDU-BOB, Diamond film nano-abrasives obtained by anodic arc, OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS – RAPID COMMUNICATIONS Vol. 3, No. 11, November 2009, p. 1207 – 1209

¹⁴ R.Gago, O.Sanchez, A.Climent, 1999, Thin Solid Films, 338, pp. 88.

¹⁶ <http://www.srim.org/>.

¹⁷ C. Surdu-Bob, R. Vladoiu, M. Badulescu, G. Musa : Control over the sp²/sp³ ratio by tuning plasma parameters of the Thermoionic Vacuum Arc- Diamond & Related Materials 17 (2008) 1625-1628.

¹⁸ N. Kiselev, J.Hutchinson, V.Roddatis, 2005, "TEM and HREM of diamond crystals grown on Si tips: structur and results of ion-beam treatment", Micron, pp.81-88

¹⁹ C.Popov, W.Kulisch, S.Boycheva et al., 2004,"Structural investigation of nanocrystalline diamond/amorphous carbon composite films", Diamond and related materials, pp.2071-2075.

²⁰ <http://www.imagemet.com/index.php?main=products>

²¹ A. V. Vasin, L. A. Matveeva, and A. M. Kutsai, Pis'ma v Zh. Tekh. Fiz., 25, No. 24, 83–87, J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, Phys. Status Solidi, 15, 627–637 (1966)

²² B. I. Stepanov, in: Introduction to Modern Optics: Major Ideas in Optical Science at the Threshold of the Twentieth Century [in Russian, Nauka Tekhnika, Minsk (1989), p. 285

²³ C.J. Tang, A.J. Neves*, A.J.S. Fernandes, Influence of nucleation on hydrogen incorporation in CVD diamond film, Diamond and Related Materials 11 (2002) 527–531

Articole publicate în reviste cotate în sistemul ISI

1. C. C. Surdu-Bob, P. M. Racolta, **M. Badulescu**, C. Chiojdeanu, N. Arsene, C. Logofatu, C. Ionescu, D. Sporea, I. Gruia; *Pure, smooth and dense W films obtained by an anodic arc plasma*; Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications Vol.5, No. 12, December 2011, p. 1336-1340
2. **M. Badulescu**, I. Gruia, C. C. Surdu-Bob, C. Iacob; *Arc plasma tailoring for the synthesis of compact Tungsten films*; Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications Vol. 3, No. 11, November 2009, p. 1231 – 1234
3. **M. Badulescu**, I. Gruia, V. Micheli, L. Calliari, C. C. Surdu-Bob; *Diamond film nano-abrasives obtained by anodic arc*; Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications Vol. 3, No. 11, November 2009, p. 1207 – 1209
4. **M. Badulescu**, I. Gruia, C. C. Surdu-Bob, C. Iacob; *Retarding field ion energy analysis of an anodic arc carbon plasma*; Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications Vol. 3, No. 12, December 2009, p. 1269 – 1272
5. C. Surdu-Bob, R. Vladioiu, **M. Badulescu**, G. Musa; *Control over the sp²/sp³ ratio by tuning plasma parameters of the Thermoionic Vacuum Arc* Diamond & Related Materials 17 (2008) 1625–1628
6. M. Osiac, C. Surdu-Bob, **M. Badulescu**, C.P.Lungu *Optical emission spectroscopy diagnostics of a Ni Thermionic Vacuum Arc (TVA)plasma*; Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 10, No. 8, August 2008, p. 2007 – 2010
7. D.Rasleanu, V.Ionescu, G Prodan, V.Ciupina, C.P.Lungu, C. Surdu-Bob, M. Osiac, O.Pomplilian, **M. Badulescu**, A.M. Lungu, C.Ticos, V. Zaroschi, L.Trupina, C.Miclea *Nanostructured PZT type thin films prepared by thermionic vacuum arc method*; Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 10, No. 11, November 2008, p. 3041 – 3047
8. Anghel , C. Porosnicu , **M. Badulescu**, I. Mustata , C.P. Lungu , K. Sugiyama, S. Lindig, K. Krieger , J. Roth, A. Nastuta, G. Rusu, G. Popa *Surface morphology influence on deuterium retention in beryllium films prepared by thermionic vacuum arc method* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 267 (2009) 426–42
9. A. Anghel, C. P. Lungu, I. Mustata, V. Zaroschi, A. M. Lungu, I. Barbu, **M. Badulescu**, O. Pomplilian *Giant magnetoresistive coatings using thermionic vacuum arc technology* Czechoslovak Journal of Physics, Vol. 56 (2006), Suppl. B