

Proiect nr. 143/2012 "Caracterizarea prin tehnici IBA si alte tehnici avansate a hidrogenului si a altor elemente usoare in filme subtiri de materiale utilizate in industria nucleara" (acronim CARMATNUC).

Raport stiintific si tehnic in extenso

Etapa III Prepararea si caracterizarea filmelor de SiC implantate cu He/partea 1

Rezumatul etapei

In eforturile privind producerea de energie intr-un mod sustenabil economic, fara impact negativ asupra mediului, climei si sanatatii populatiei fuziunea nucleara constituie un domeniu important. Obiectivele programului european de fuziune demonstreaza importanta domeniului. Dezvoltarea reactorilor nucleari de fuziune implica ca un aspect important selectia si studiul materialelor convenabile pentru dezvoltarea acestor facilitati. Detectia si profilarea elementelor usoare (H, D, T, He, C) este foarte importanta in tehnologia fuziunii nucleare. In particular, posibilitatea de a detecta si profila hidrogenul si izotopii sai (deuteriul, tritiul) in zona de suprafata a materialelor solide este extrem de importanta in tehnologia fuziunii nucleare ca de altfel si in diferite domenii ale stiintei materialelor. Analiza nu este simpla, multe din metodele uzuale cum ar fi spectroscopia de raze X, microscopia electronica sau metoda RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) nu sint direct aplicabile la analiza hidrogenului. Desi metoda SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) se poate aplica in principiu la toate elementele din tabelul periodic, totusi analiza cantitativa a hidrogenului este adesea dificila.

Doua din tehnicile IBA (Ion Beam Analysis) utilizind fascicule de ioni accelerati de ordinul MeV ofera solutii pentru analiza izotopilor hidrogenului. Prima tehnica este ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) utilizind atit fascicule de ^4He cit si fascicule de ioni grei.

Cea de a doua metoda, metoda NRA (Nuclear Reaction Analysis) se bazeaza pe producerea de reactii nucleare cu nucleeele de ^1H .

O comparatie intre cele doua metode ne arata ca fiecare din cele doua metode are avantaje si dezavantaje.

Este de subliniat ca tehnica ERDA utilizind un fascicol de ^4He de energie relativ mica (2-3 MeV) propusa de Doyle si Peercy [1] este deosebit de avantajoasa; se pot profila simultan toti izotopii hidrogenului, masuratorile pot fi efectuate utilizind un accelerator de relativ joasa energie iar defectele de iradiere induse de fascicolul de ^4He in probele analizate sint mult mai putine decit in cazul in care se folosesc ioni grei la energii mari. Utilizind un fascicol de ^4He de energie convenabila pentru metoda RBS spectrul de retroimprastiere si spectrul ^1H sau/si al D de recul pot fi masurate simultan, deci se pot caracteriza simultan toate elementele din proba. Deorece sectiunile de productie a nucleelor de recul in imprastierea elastica a ^4He atit pe H cit si pe D sint mari, aceasta tehnica a cunoscut o dezvoltare rapida.

Pentru caracterizarea filmelor de SiC depuse in INFLPR s-au intreprins in IFIN-HH masuratori prin metodele RBS si ERDA folosind fascicole de $^4\text{He}^{++}$ furnizate de acceleratorul Tandetron de 3 MV.

S-au caracterizat prin metoda RBS un numar de 15 filme subtiri de SiC depuse in INFLPR prin codepunere din doua tinte, o tinta de Si si una de C.

S-au caracterizat de asemenea prin utilizarea simultana a metodelor RBS si ERDA cu un fascicul de $^4\text{He}^{++}$ de $E=2.58$ MeV doua seturi de probe preparate in INFLPR. Un prim set a constat in doua probe de SiC depuse pe Si in conditii in care analiza prin metoda RBS a evidentiat ca se obtin filme practic stoichiometrice, probe care ulterior au fost deuterate si hidrogenate prin codepunere in amestec de Ar/D₂ si Ar/H₂ respectiv. Un al doilea set de probe a constat din 3 probe, doua substoichiometrice si una stoichiometrica care au fost deuterate prin expunerea la o plasma de D₂ generata intr-o descarcare de RF. Suplimentar, ca un test al metodei, indeosebi al sectiunilor diferentiale folosite, s-a caracterizat o proba etalon de H_xC_y/Si obtinandu-se grosimea si stoichiometria in bun acord cu valorile date de colectivul care a depus filmul.

In aceasta etapa partenerul INFLPR (P1) a efectuat activitati de depunere de filme subtiri SiC prin codepunere din doua tinte diferite, de Si si de C, fiecare fiind montata pe cate o sursa de plasma tip magnetron (MS). S-a optat pentru codepunere in vederea realizarii filmelor subtiri de SiC deoarece studiile efectuate recent de echipa proiectului [3] au aratat ca metoda de depunerea secventiala este mai degraba adecvata realizarii de filme neomogene (cum ar fi nanocompozitele sau multilayerele). Realizarea filmelor subtiri prin codepunere este similara cu metoda secventiala prin faptul ca cele doua componente ale filmului depus (Si si C) provin din doua tinte unicomponent diferite. In cazul codepunerii cele doua componente ale filmului ajung simultan si in mod continuu la substrat, nu alternativ si discontinuu cum este cazul metodei de depunere secventiala.

In cadrul etapei fost configurata o incinta noua de depunere, care se prezinta sub forma unei sfere din otel inoxidabil avand volumul de 50 litri. Cele doua magnetronuri si suportul substratului (rotatabil) sunt montate pe aceasta incinta in asa numita configuratie confocala, care permite depunerea unor filme subtiri cu un grad ridicat de uniformitate. Fiecare din cele doua magnetronuri este alimentat electric prin intermediul a doua generatoare de RF (13.56 MHz). Controlul motorului de rotire a substratului, a generatoarelor de RF si a reguletoarelor de debit este realizat prin intermediul computerului. Sistemul de pompare al acestei instalatii de depunere (pompa turbomoleculara 355 litri/s) permite obtinerea unei presiuni preliminare cu doua ordine de marime mai mica fata de incinta folosita in etapa anterioara ($1 \cdot 10^{-4}$ Pa comparativ cu $1 \cdot 10^{-2}$ Pa); implicit incorporarea gazelor reziduale in filmele depuse este substantial redusa.

S-au realizat doua seturi de probe prin codepunere, in fiecare set puterea aplicata unuia din magnetronuri fiind pastrata constanta (100W), iar puterea aplicata celuilalt magnetron fiind variata intre 50W-120W, cu pasi de 10W. Ceilalti parametri de proces au fost mentinuti la o valoare constanta in timpul realizarii tuturor probelor. In urma analizei rezultatelor oferite de partenerul CO (IFIN-HH), s-a alcatuit un tablou care coreleaza parametrii de depunere cu stoichiometria probelor depuse, rezultand ca varierea puterii aplicate tinte de Si este mult mai eficienta in ceea ce priveste modificarea proprietatilor filmelor de SiC

depuse. Acest aspect este in directa corelatie cu eficienta de pulverizare mai mare a Si fata de C (0,6 fata de 0,23)

Folosind puterile de RF pentru care au fost obtinute filme aproape stoichiometrice ($\text{SiC}_{0,95}$) au fost realizarea de filme de SiC deuterate si hidrogenate prin codepunere in amestecuri de Ar/ D_2 respectiv Ar/ H_2 . In plus, probele $\text{SiC}_{0,2}$, $\text{SiC}_{0,95}$ si $\text{SiC}_{0,63}$ au fost deuterate prin expunerea la plasma de D_2 generata in o descarcare luminiscenta de RF; aceste experimente de deuterare reprezinta studii preliminare, pregatitoare experimentelor ce se vor desfasura in etapa urmatoare a proiectului. In acest stadiu s-a urmarit doar sa se evidentieze daca D_2 se incorporeaza in filmele de SiC in urma expunerii la plasma de D_2 , precum si efectele acestei incorporari. Investigatiile FTIR au aratat ca D_2 nu formeaza legaturi chimice cu elementele componente ale filmului in aceasta metoda de deuterare, prin expunere la plasma de D_2 . Masuratorile de elipsometrie ale filmelor codepuse in Ar au pus in evidenta variatia proprietatilor optice ale filmelor depuse functie de variatia parametrilor de depunere.

Mostre din toate probele depuse au fost livrate partenerilor de proiect in vederea realizarii analizelor de material. Pentru aceasta etapa partenerul INCDFM (P2) a studiat proprietatile morfologice, structurale si compositionale, pentru filme de SiC si SiC tratat in plasma de deuteriu. S-a constata ca filmele de SiC netratat sunt uniforme cu suprafata foarte neteda. Morfologia acestora nu se schimba la tratamentul in plasma de deuteriu. Din informatiile date de analiza elementala rezulta ca in compozitia materialului apare si Fe si Ar. Analiza structurala a evidentiat faptul ca filmele sunt amorf.

Descrierea stiintifica si tehnica, cu punerea in evidenta a rezultatelor etapei si gradul de realizare a obiectivelor –se vor indica rezultatele si modul de diseminare a rezultatelor

Activitatea III.1: Configurarea instalatiei de depunere în vederea realizării filmelor de SiC prin depunere secvențială

In etapa anterioara a proiectului filmele de carbura de siliciu (SiC) au fost depuse prin pulverizare magnetron (MS-Magnetron Sputtering) a unei tinte stoichiometrice de SiC; dezavantajul depunerii de filme subtiri prin aceasta metode consta in faptul ca stoichiometria filmelor depuse este in stransa dependenta de cea a tinte. In planul de realizare al proiectului a fost prevazut ca in etapa prezenta filmele subtiri de SiC sa fie realizate prin metoda secventiala prezentata pe larg in etapa anterioara si in [1,2]. Studiile realizate recent de echipa proiectului [3] au aratat ca metoda secventiala de depunere este mai degraba adecvata depunerii de straturi cu o microstructura discontinua (adica tip multilayere sau nanocompozite). Din acest motiv pentru obtinerea de filme de SiC cu o microstructura continua a fost abordata alta metoda de depunere, anume codepunerea din doua surse de plasma. Aceasta se aseamana cu metoda secventiala prin faptul ca cele doua componente ale filmului depus (Si si C) provin din doua tinte unicomponent diferite, de

Si si respectiv C. Diferenta consta in faptul ca cele doua componente ajung simultan si in mod continuu la substrat, nu alternativ si discontinuu cum se intampla in cazul metodei de depunere secventiala.

Sistemul experimental configurat pentru obtinerea de filme de SiC prin codepunere este prezentat in Fig.1. Incinta de depunere se prezinta sub forma unei sfere din otel inoxidabil avand volumul de 50 litri. Aceasta este prevazuta cu urmatoarele porturi de acces: 8xISO40KF, 8xISO160 si 1xISO100. Doua din porturile ISO160 (stanga si dreapta in Fig.1) au fost utilizate pentru montarea celor doua magnetrone, fiecare echipat cu o tinta de Si, respectiv de grafit (C). Al treilea port ISO 160 (partea inferioara a incintei in Fig.1) a fost utilizat pentru montarea suportului de substrat care este rotit cu ajutorul unui motor pas cu pas si a unei treceri de vid rotatabile. Cele doua magnetrone si suportul substratului sunt montate in asa numita configuratie confocala, care permite depunerea unor filme subtiri cu un grad ridicat de uniformitate. Fiecare din cele doua magnetrone este alimentat prin intermediul a doua generatoare de RF (13.56 MHz). Accesul gazului de lucru (Ar 6.0) se realizeaza prin doua din porturile ISO KF40, curgerea acestuia este controlata folosind regulatoare de debit masic. Controlul motorului de rotire a substratului, a generatoarelor de RF si a regulatoarelor de debit este realizat prin intermediul computerului.

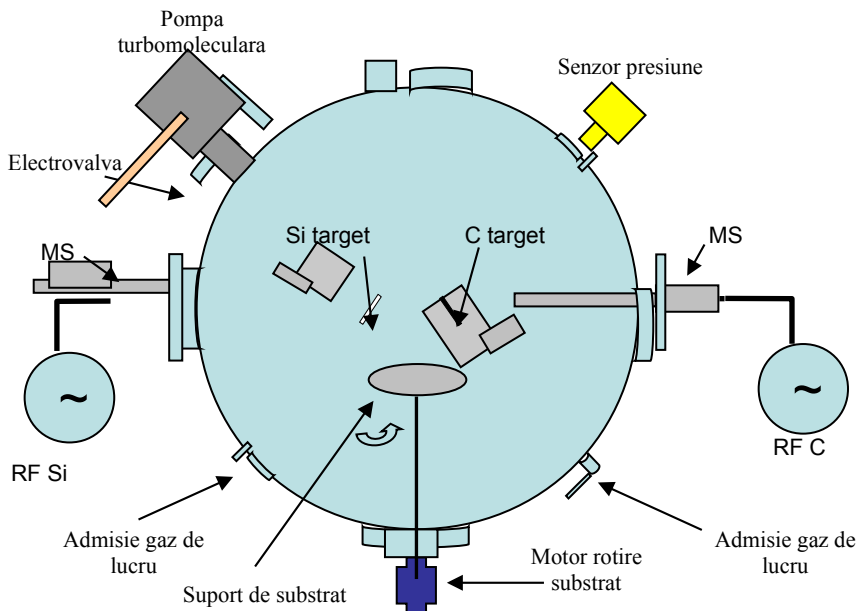


Fig.1. Sistemul de depunere configurat pentru depunerea filmelor subtiri de SiC folosind doua surse de plasma (codepunere).

Comparativ cu instalatia de depunere folosita la realizarea etapei anterioare, noua instalatie prezinta urmatoarele avantaje: i) posibilitatea de realizare a configuratiei confocale de depunere intr-o geometrie cu un grad ridicat de simetrie fata de axa centrala a incintei; ii) debitul de pompare este mult mai mare (355 L/s comparativ cu 200 L/s) ceea ce asigura atingerea unei presiuni de baza mai joase ($1 \cdot 10^{-4}$ Pa comparativ cu $1 \cdot 10^{-2}$ Pa). Fig.2 prezinta o imagine a celor doua magnetrone si a substratului in timpul depunerii uneia dintre probele de SiC.

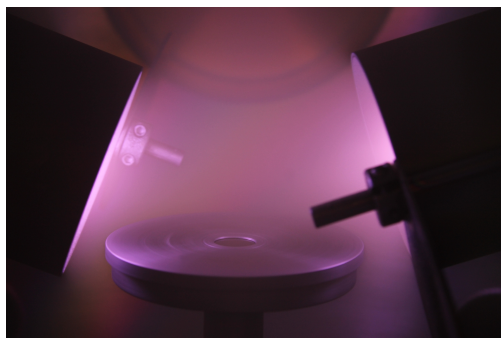


Fig.2: Imagine realizata in timpul procesului de codepunere a probelor de SiC

Activitate III.4: Realizarea de filme subțiri de SiC prin codepunere.

Probele codepuse de SiC au fost obtinute in urma pulverizarii simultane a celor doua tinte, de Si si de C, montate pe cele doua magnetroane. S-au realizat doua seturi de probe, in fiecare set puterea aplicata unuia din magnetroane fiind pastrata constanta (100W), iar puterea aplicata celuilalt magnetron fiind variata intre 50W-120W, cu pasi de 10W. Ceilalti parametri de proces au fost mentinuti la o valoare constanta in timpul realizarii tuturor probelor, dupa cum urmeaza: flux de Ar = 40 sccm, presiunea de lucru = $4,7 \cdot 10^{-1}$ Pa, timp de depunere al unei probe = 1 h, viteza rotire substrat = 1 s^{-1} , distanta centru magnetroane - centru suport probe = 7,5 cm. Probele au fost depuse pe substraturi de Si100 cu dimensiunea de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ care au fost curatate chimic inainte de realizarea depunerilor. Fiecare proba a fost taiata dupa depunere in 4 fragmente avand dimensiuni de aproximativ $1 \times 1 \text{ cm}^2$; acestea au fost livrate partenerilor de proiect in vederea realizarii investigatiilor de material corespunzatoare.

Probele depuse, impreuna cu puterile de RF utilizate concentratii elementale (obtinute de partenerul CO-IFIN-HH in urma investigatiilor RBS) sunt prezentate in Tabelul 1.

Tabelul 1: Codificarea probelor de SiC funvaloarile puterilor de RF aplicate celor doua tinte.

Proba	Setul	P _{RF} Si [W]	P _{RF} C [W]	Grosime [Å]	Concentratie elementala				
					Si	C	Fe	Ar	O
SiC18	1	100	50	3900A	Si 1.000	C 0.200	Fe 0.025	Ar 0.030	O 0.100
SiC19		100	60	3900A	Si 1.000	C 0.220	Fe 0.025	Ar 0.030	O 0.100
SiC20		100	70	3900A	Si 1.000	C 0.220	Fe 0.025	Ar 0.030	O 0.100
SiC21		100	80	3900A	Si 1.000	C 0.340	Fe 0.025	Ar 0.024	O 0.100
SiC22		100	90	3900A	Si 1.000	C 0.340	Fe 0.025	Ar 0.024	O 0.100
SiC23		100	100	3900A	Si 1.000	C 0.440	Fe 0.025	Ar 0.024	O 0.100
SiC24		100	110	3800A	Si 1.000	C 0.480	Fe 0.022	Ar 0.019	
SiC25		100	120	3900A	Si 1.000	C 0.500	Fe 0.022	Ar 0.018	O 0.100
SiC26		2	50	100	1700A	Si 1.000	C 1.250	Fe 0.018	Ar 0.018
SiC27	60		100	2100A	Si 1.000	C 0.950	Fe 0.019	Ar 0.018	O 0.100
SiC28	70		100	2400A	Si 1.000	C 0.800	Fe 0.019	Ar 0.018	O 0.100
SiC29	80		100	2800A	Si 1.000	C 0.630	Fe 0.019	Ar 0.022	O 0.100
SiC30	90		100	3200A	Si 1.000	C 0.600	Fe 0.019	Ar 0.022	O 0.100
SiC31	110		100	4100A	Si 1.000	C 0.344	Fe 0.021	Ar 0.024	O 0.100
SiC32	120		100	4500A	Si 1.000	C 0.340	Fe 0.023	Ar 0.024	O 0.100

Se observa prezenta in filmelor depuse a unor elemente reziduale: O, Fe si Ar. Cel mai probabil Fe provine din tinta de C (in care se afla ca element rezidual in urma fabricatiei tinte) sau din pulverizarea peretilor incintei, O din gazul desorbit din peretii incintei de depunere iar Ar din gazul de depunere

incorporat in film in timpul depunerii. Folosind puterile de RF $P_{RF Si}=60W$ si $P_{RF C}=100W$ (pentru care au fost obtinute filme aproape stoichiometrice, adica proba SiC27- $SiC_{0.95}$) au fost realizate filme de **SiC deuterat si hidrogenat prin codepunere MS in amestec Ar/D₂ respectiv Ar/H₂**; in acest scop, la cei 40sccm Ar ai gazului de lucru au fost adaugati 5 sccm D₂, respectiv 5 sccm H₂. Cele doua probe au fost denumite SiCArD si SiCArH si au fost livrate partenerilor de proiect in vederea realizarii analizelor de material.

In plus, probele SiC18 ($SiC_{0.2}$), SiC27 ($SiC_{0.95}$) si SiC29 ($SiC_{0.63}$) (marcate cu verde in Tabelul 1) au fost **deuterat prin expunerea la plasma de D₂ generata in o descarcare luminiscenta de RF**. In acest scop cele trei probe au fost pozitionate pe electrodul activ (racit cu apa) al descarcarii produse la o presiune de 5*Pa (10 sccm D₂), pentru un interval de timp de 4 ore. Tensiunea de autobias a electrodului (reprezentand tensiunea de accelerare a ionilor de deuteriu) a fost de -600V. De remarcat ca aceste experimente de deuterare prin expunere la plasma de RF reprezinta studii preliminare, pregatitoare experimentelor ce se vor desfasura in etapa urmatoare a proiectului; in aceasta stadiu s-a urmarit doar sa se evidentieze daca D₂ se incorporeaza in filmele de SiC in urma expunerii la plasma de D₂, precum si efectele acestei incorporari (daca formeaza legaturi chimice cu lamentele din film si daca suprafata filmului este afectata). Probele expuse la plasma au fost notate cu SiC18D, SiC27D si SiC29D si livrate partenerilor de proiect in vederea realizarii analizelor de material.

De asemenea, partenerul INFLPR a efectuat unele analize de material ale probelor depuse si anume FTIR si elipsometrie. Rezultatele acestor analize sunt prezentate in cele ce urmeaza.

4. Analiza probelor de material depuse.

4.a. Rata de depunere si stoichiometria probelor depuse.

Prelucrarea datelor RBS a permis determinarea stoichiometriei si a grosimii filmelor de SiC depuse (implicit a ratei de depunere a acestor filme). Aceste rezultate sunt prezentate numeric in Tabelul 1 iar grafic in Fig.2. Se observa ca pentru setul de probe depuse prin modificarea puterii $P_{RF C}$ (setul 1), rata de depunere a filmelor este relativ constant, in contrast cu setul 2 pentru care s-a variat puterea $P_{RF Si}$, pentru care rata de depunere variaza relativ liniar cu puterea aplicata.

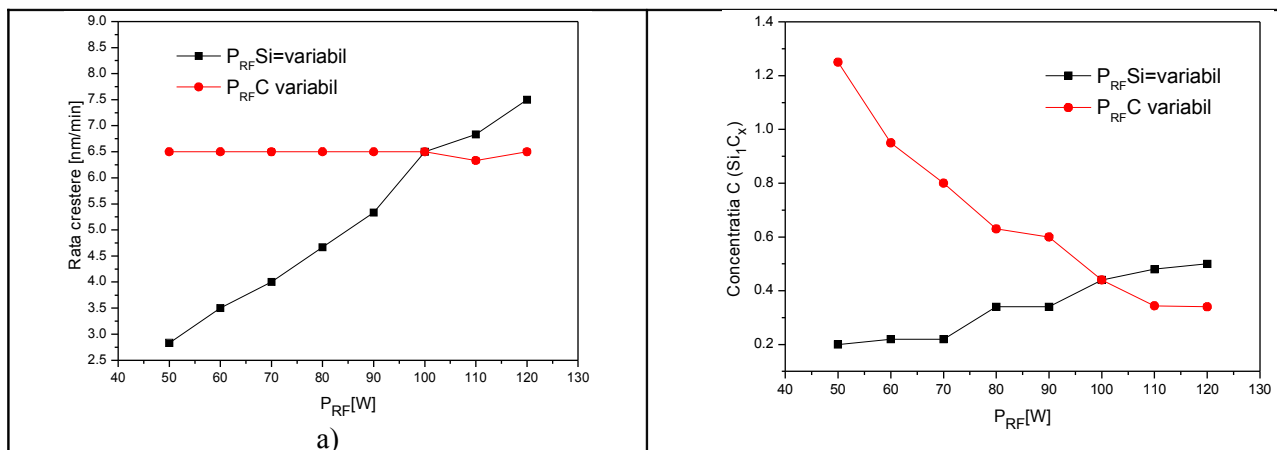


Fig.3: Variatia ratei de crestere (a) si a stochiometriei (b) filmelor de Si_1C_x functie de puterile de RF aplicate celor doua magnetronane.

Se observa din Tabelul 1 ca probe aproape stoichiometrice de SiC au fost obtinute doar in cazul in care puterea de RF aplicata tinteii de C a fost aproape dubla fata de cea aplicata tinteii de Si (de exemplu probele SiC26 si SiC27). Din Fig.3 se poate deduce ca varierea puterii aplicate tinteii de Si (setul2 de probe) este mult mai eficienta in ceea ce priveste modificarea proprietatilor filmelor de SiC depuse (atat in ceea ce priveste rata de depunere cat si compozitia chimica elementala). Aceste aspecte sunt in directa corelatie cu eficienta de pulverizare (Sputtering Yield) mai mare al Si comparativ cu cea a C ($Y_C=0.23$ iar $Y_{Si}=0.6$)

4.b. Investigatii optice ale filmelor de SiC codepuse (FTIR si elipsometrie)

In Fig. 4 sunt prezentate spectrele FTIR realizate pe probele de SiC obtinute prin codepunere in atmosfera de Ar, pentru cele 2 seturi de probe. Pentru ambele se poate evidentia ca legaturile chimice specifice filmelor subtiri de SiC [4] sunt prezente in zona spectrala 450cm^{-1} - 1200cm^{-1} , unde sunt evidentiata contributiile: $600\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ atribuita legaturilor Si-H, b) $650\text{-}900\text{cm}^{-1}$, atribuita legaturilor Si-C si c) zona $650\text{-}900\text{cm}^{-1}$, atribuita legaturilor Si-O (prezent la suprafata substratului) si CH_n .

Introducerea D_2 si H_2 in amestec cu Ar in timpul codepunerii duce la formarea acelorasi tipuri de legaturi ca in cazul depunerii din o singura tinta (spectrele FTIR sunt similare cu cele obtinute in etapa anterioara). Astfel, in filmele codepuse in atmosfera gazoasa continand D_2 (de tip SiCArD) se evidentiaza legaturile specifice Si-D (1550cm^{-1}) si C-D (2150cm^{-1}). Filmele codepuse in atmosfera gazoasa continand H_2 (de tip SiCArH) prezinta legaturi de tip Si-H (2090 cm^{-1}) si C-H in regiunea $2750\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$.

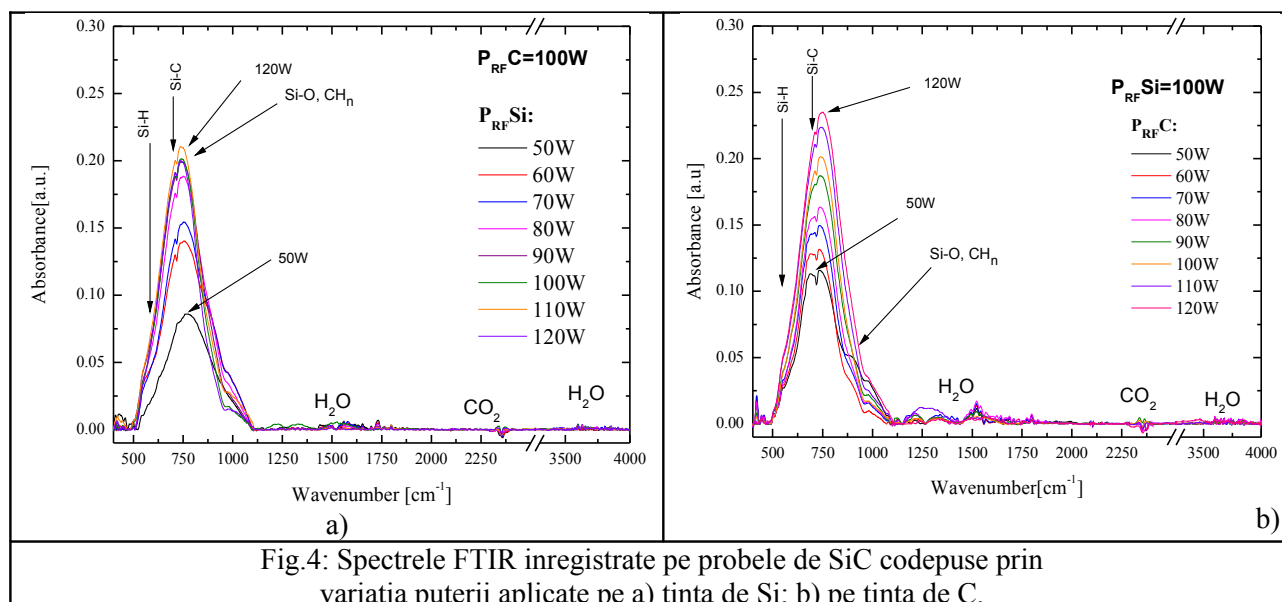


Fig.4: Spectrele FTIR inregistrate pe probele de SiC codepuse prin variatia puterii aplicate pe a) tinta de Si; b) pe tinta de C.

De remarcat ca analizele FTIR ale filmelor deuterate prin expunere la plasma de D_2 (probele SiC18D, SiC27D si SiC29D) nu arata schimbari in legaturile chimice prezente in film si nici aparitia unor legaturi noi. Putem trage concluzia ca incorporarea D_2 in filmele de SiC prin expunerea lor plasma de D_2 nu duce si la formarea de legaturi specifice Si-D, respectiv C-D.

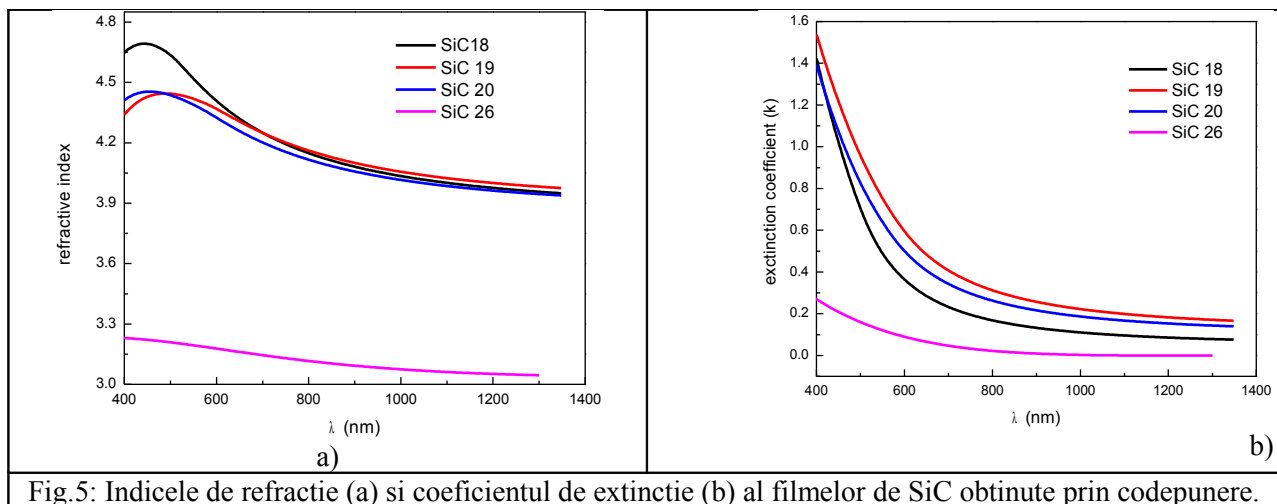


Fig. 5 prezinta variatia functie de lungimea de unda a indicelui de refractie si coeficientului de extinctie pentru filmele de SiC codepuse. Se observa ca alegand corespunzator parametrii de depunere (adica puterile aplicate celor doua tinte) se pot obtine filme subtiri de SiC avand proprietati optice variind in un domeniu larg: indicele de refractie intre 3-4,5 iar coeficientul de extinctie intre 0,2-1,6.



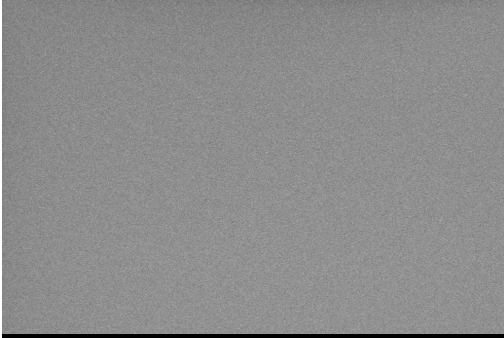
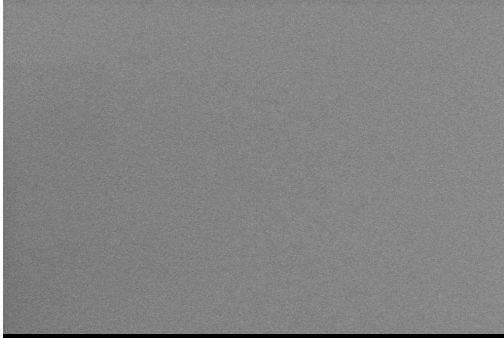
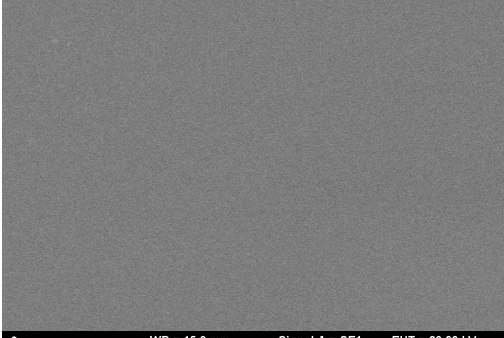
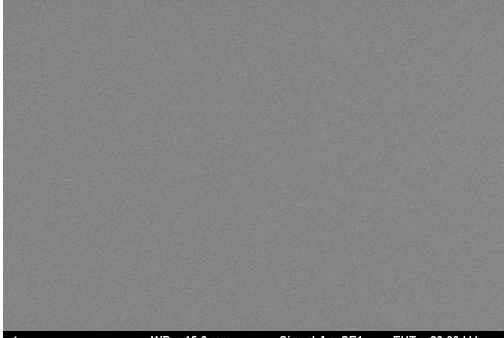
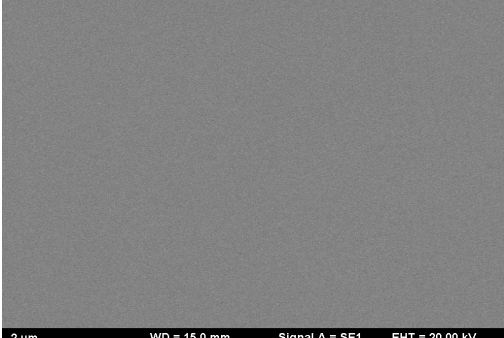
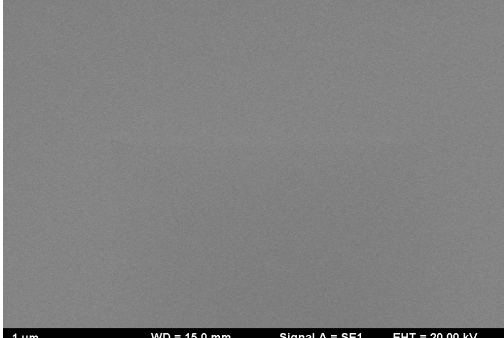
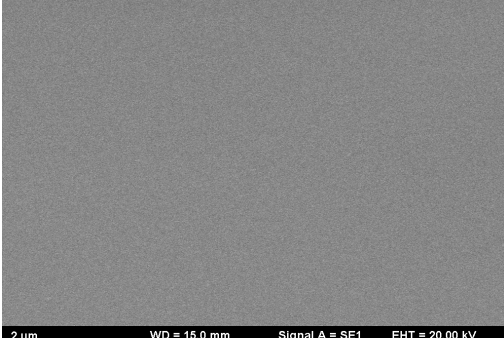
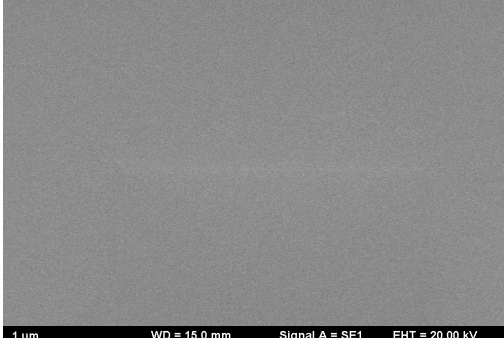
Activitatea III.5 Investigarea proprietatilor de material ale probelor de SiC depuse prin depunere secventiala.

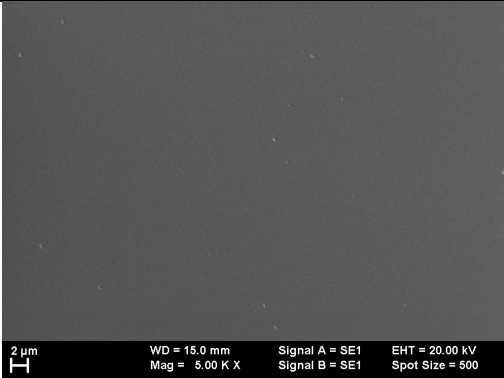
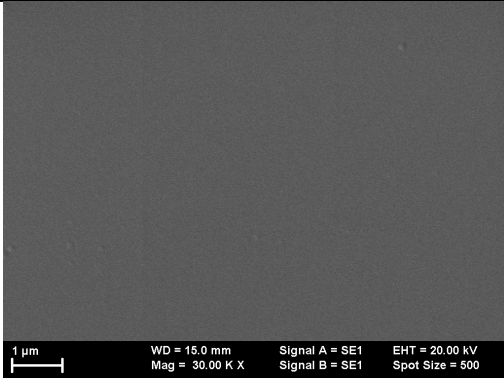
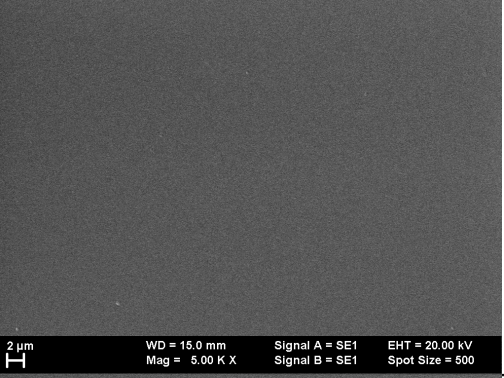
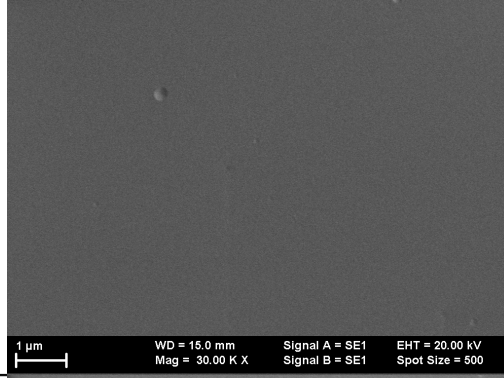
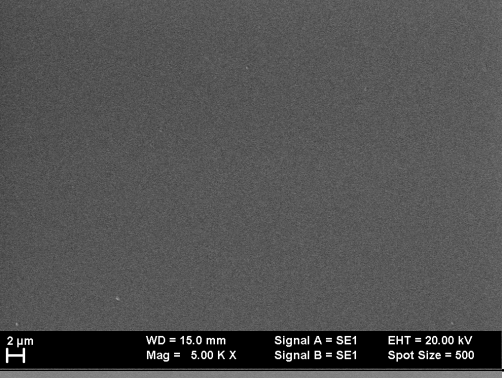
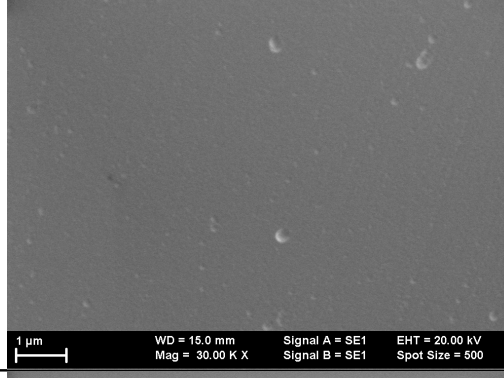
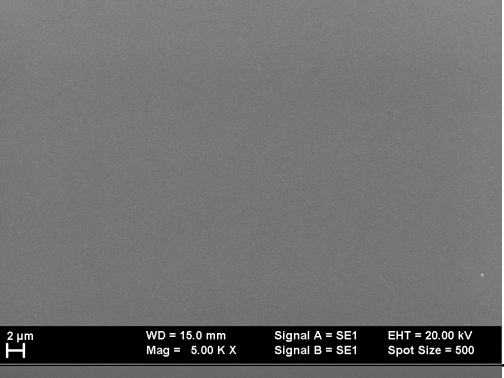
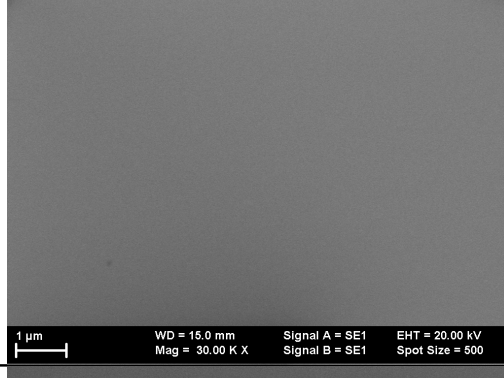
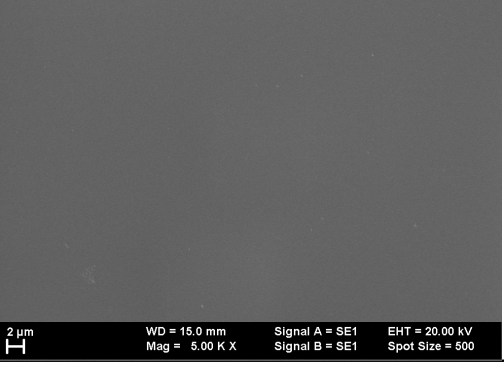
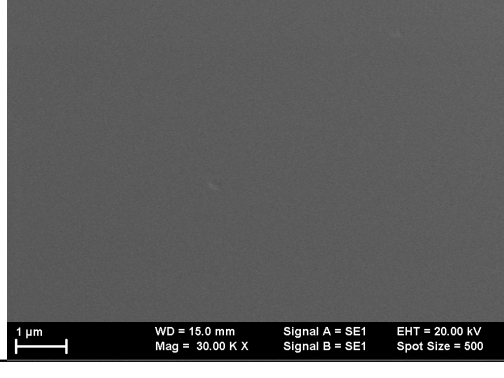
Material I de studiu: SiC codepus in Ar

Probele au fost analizate din punct de vedere morfologic prin microscopie electronica de baleiaj (SEM). Se observa din tabelul 2 in care sunt prezentate imagini SEM faptul ca toate probele sunt foarte netede pe arii largi. Grosimea acestor filme nu a putut fi investigata prin aceasta analiza deoarece filmele de SiC au fost depuse pe substrat de Si iar in analiza nu apare o diferenta de contrast.

Tabel 2. Analiza morfologica a filmelor subtiri de SiC.

Cod Proba	P_{RF} Si [W]	P_{RF} C [W]	Imagini SEM	
			2 μ m	1 μ m
SiC18	100	50		

SiC19	100	60	 <p>2 μm WD = 15.0 mm Signal A = SE1 EHT = 20.00 kV Mag = 5.00 K X Signal B = SE1 Spot Size = 300</p>	 <p>1 μm WD = 15.0 mm Signal A = SE1 EHT = 20.00 kV Mag = 30.00 K X Signal B = SE1 Spot Size = 300</p>
SiC20	100	70	 <p>2 μm WD = 15.0 mm Signal A = SE1 EHT = 20.00 kV Mag = 5.00 K X Signal B = SE1 Spot Size = 300</p>	 <p>1 μm WD = 15.0 mm Signal A = SE1 EHT = 20.00 kV Mag = 30.00 K X Signal B = SE1 Spot Size = 300</p>
SiC21	100	80	 <p>2 μm WD = 15.0 mm Signal A = SE1 EHT = 20.00 kV Mag = 5.00 K X Signal B = SE1 Spot Size = 300</p>	 <p>1 μm WD = 15.0 mm Signal A = SE1 EHT = 20.00 kV Mag = 30.00 K X Signal B = SE1 Spot Size = 300</p>
SiC22	100	90	 <p>2 μm WD = 15.0 mm Signal A = SE1 EHT = 20.00 kV Mag = 5.00 K X Signal B = SE1 Spot Size = 300</p>	 <p>1 μm WD = 15.0 mm Signal A = SE1 EHT = 20.00 kV Mag = 30.00 K X Signal B = SE1 Spot Size = 300</p>
SiC23	100	100	 <p>2 μm WD = 15.0 mm Signal A = SE1 EHT = 20.00 kV Mag = 5.00 K X Signal B = SE1 Spot Size = 300</p>	 <p>1 μm WD = 15.0 mm Signal A = SE1 EHT = 20.00 kV Mag = 30.00 K X Signal B = SE1 Spot Size = 300</p>

SiC24	100	110		
			2 μm WD = 15.0 mm Mag = 5.00 K X Signal A = SE1 Signal B = SE1 EHT = 20.00 kV Spot Size = 500	1 μm WD = 15.0 mm Mag = 30.00 K X Signal A = SE1 Signal B = SE1 EHT = 20.00 kV Spot Size = 500
SiC25	100	120		
			2 μm WD = 15.0 mm Mag = 5.00 K X Signal A = SE1 Signal B = SE1 EHT = 20.00 kV Spot Size = 500	1 μm WD = 15.0 mm Mag = 30.00 K X Signal A = SE1 Signal B = SE1 EHT = 20.00 kV Spot Size = 500
SiC26	50	100		
			2 μm WD = 15.0 mm Mag = 5.00 K X Signal A = SE1 Signal B = SE1 EHT = 20.00 kV Spot Size = 500	1 μm WD = 15.0 mm Mag = 30.00 K X Signal A = SE1 Signal B = SE1 EHT = 20.00 kV Spot Size = 500
SiC27	60	100		
			2 μm WD = 15.0 mm Mag = 5.00 K X Signal A = SE1 Signal B = SE1 EHT = 20.00 kV Spot Size = 500	1 μm WD = 15.0 mm Mag = 30.00 K X Signal A = SE1 Signal B = SE1 EHT = 20.00 kV Spot Size = 500
SiC28	70	100		
			2 μm WD = 15.0 mm Mag = 5.00 K X Signal A = SE1 Signal B = SE1 EHT = 20.00 kV Spot Size = 500	1 μm WD = 15.0 mm Mag = 30.00 K X Signal A = SE1 Signal B = SE1 EHT = 20.00 kV Spot Size = 500

SiC29	80	100		
SiC30	90	100		
SiC31	110	100		
SiC32	120	100		

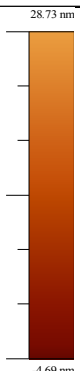

Prin analiza EDX pe probe (figura 6) s-au pus in evidenta pe langa cele specifice Si si C si liniile de difractie ale Fe si Ar, ceea ce inseamna ca depozitul contine si aceste elemente. Pentru Si si C nu s-au putut evalua concentratiile prin aceasta metoda deoarece substratul pe care s-a realizat depunerea a fost de Si iar C este un element care poate sa apara si din contaminare.

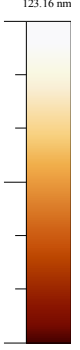
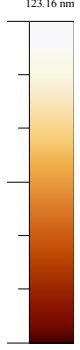
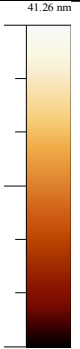
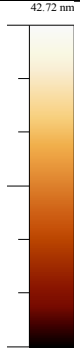
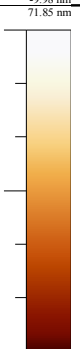
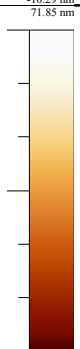
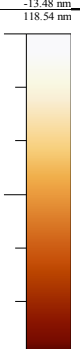
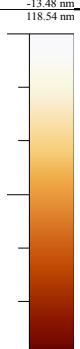
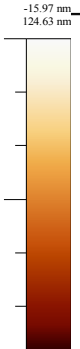
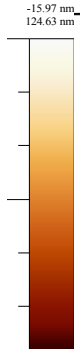


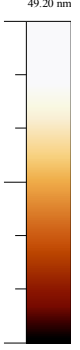
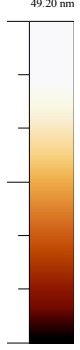
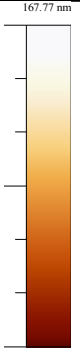
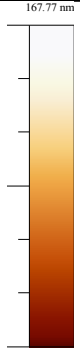
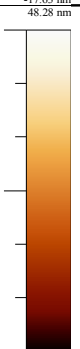
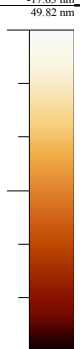
Figura 6. Analiza EDX pe proba SiC24.

Pe anumite probe, a fost realizata si analiza rugozitatii filmelor de SiC. Selectia probelor s-a facut ca urmare a observatiilor rezultate la analiza de microscopie electronica. In tabelul 3 sunt prezentate rezultatele obtinute folosind microscopul de forta atomica (AFM). Analizele de rugozitate au fost realizate pe aceeasi suprafata pentru o buna comparare a rezultatelor dupa cum se observa din imaginile AFM. Aceasta analiza pune in evidenta o rugozitate foarte scazuta, ceea ce confirma rezultatele obtinute prin SEM. O rugozitate mai mare (RMS = 5,86 nm, RA = 3,53 nm) a fost obtinuta pe proba SiC27. De asemenea, si in imaginile AFM se observa acele formatiuni pe suprafata probelor, observate si prin analiza SEM, de forma semisferica, cu inaltimei diferite.

Tabelul 3. Rezultate AFM pe filme de SiC/Si.

Cod proba	P _{RF} Si [W]	P _{RF} C [W]	Aria 20x20 μm (3D)	Aria 20x20 μm(2D)	RMS /RA
SiC19	100	60			RMS= 0.47nm RA= 0.29nm

SiC2 1	100	80			RMS= 4.01nm RA = 1.58nm
SiC2 3	100	100			RMS= 3.05nm RA= 2.52nm
SiC2 5	100	120			RMS =2.8nm RA = 1.09nm
SiC2 6	50	100			RMS =1.24nm RA =0.47nm
SiC2 7	60	100			RMS =5.86nm RA= 3.53nm

SiC2 8	70	100			RMS = 1.43nm RA = 0.83nm
SiC3 0	90	100			RMS = 4.82nm RA = 2.5nm
SiC3 2	120	100			RMS = 1.3nm RA = 0.9nm

Pentru aceste probe am încercat și o analiză Raman și pentru asta am ales proba SiC27 (fig.7). În acest spectru Raman se evidențiază doar liniile Raman specifice substratului de Si. Acest lucru se datorează faptului că filmul de SiC este probabil foarte subțire sau amorf.

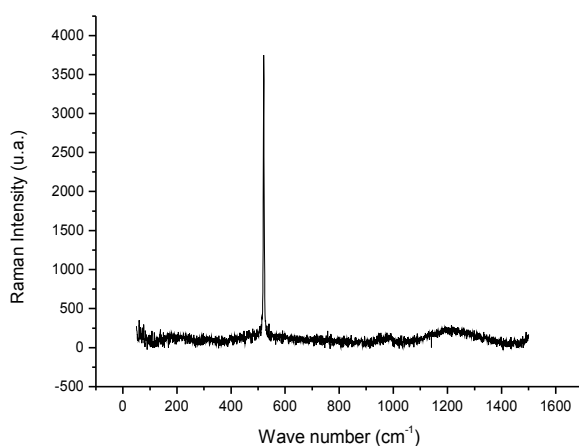
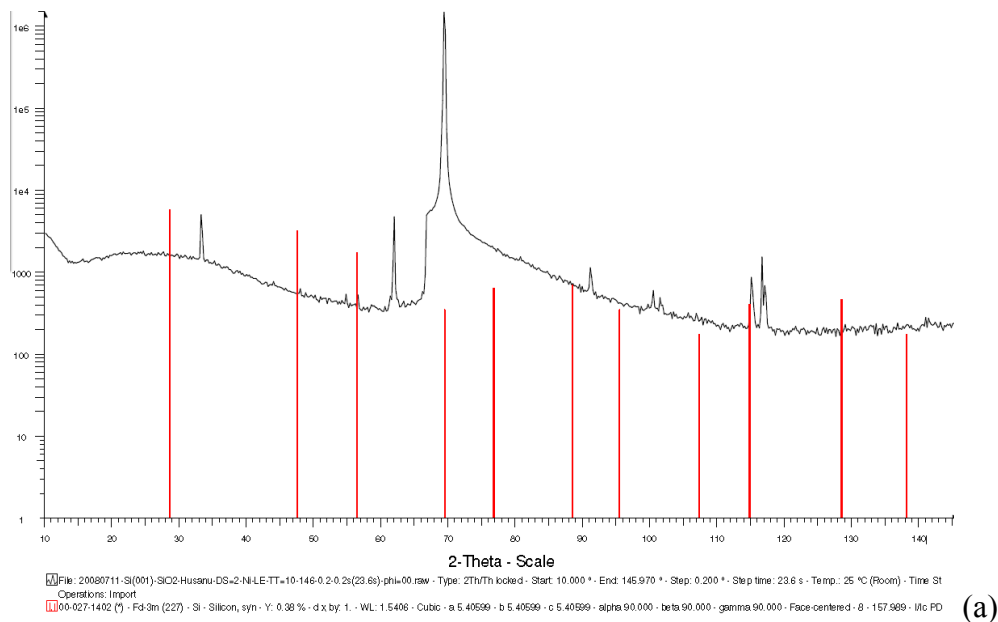
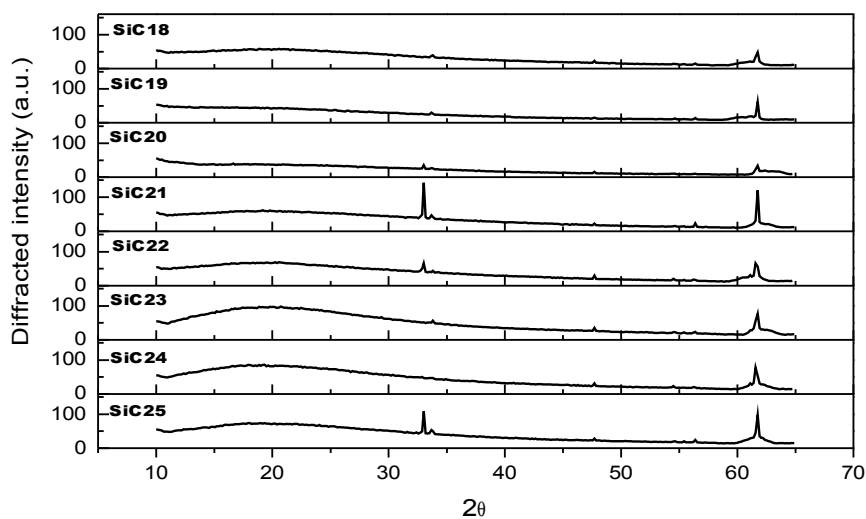


Figura 7. Spectru Raman pe SiC24 obținut la lungimea de undă de excitare de 1064 nm.

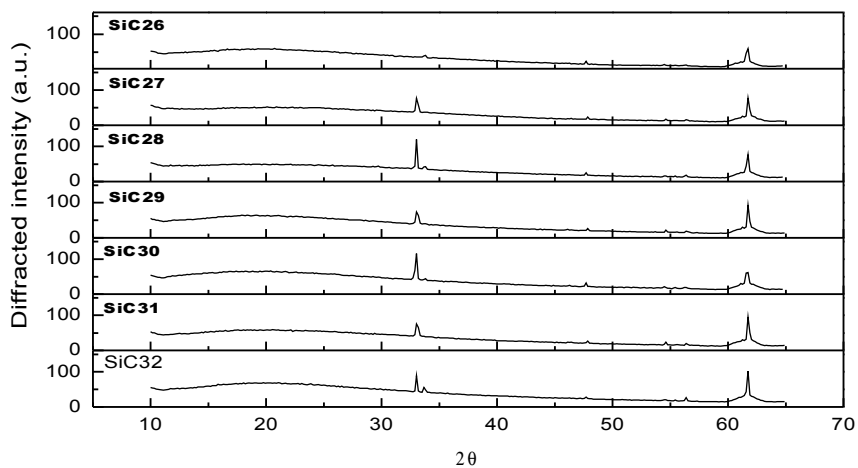
Faptul că toate aceste probe sunt amorfe a rezultat din difractogramele de raze X (fig. 8) înregistrate pe acestea. În figura 8(a) este prezentată difractograma substratului SiO₂/Si(001). În difractogramele realizate pe probele de SiC sunt evidențiate maximele corespunzătoare substratului, ceea ce implică faptul că materialul depus este amorf. Având în vedere natura monocristalină a substratului la analiza structurală prin difracție de raze x se pot obține și semnale parazite corespunzătoare radiației k_{β}



(a)



b)



(c)

Figura 8. Difractogramele de raze X inregistrate pe (a) substrat si pe probele de SiC pentru care a fost constanta: (b) $P_{RF}(Si)$ si (c) $P_{RF}(C)$.

Material II de studiu: SiC codepus in Ar care a fost apoi expus la plasma de deuteriu

Analiza morfologica a probelor de SiC codepus in Ar care au fost expuse apoi la plasma de deuteriu este prezentata in fig. 4 comparativ cu cea realizata pe probele de SiC neexpuse la plasma de deuteriu. Se observa din imaginile SEM (fig.9) inregistrate la diferite mariri ca nu apar modificari ale morfologiei suprafetei filmului dupa expunerea la plasma de deuteriu.

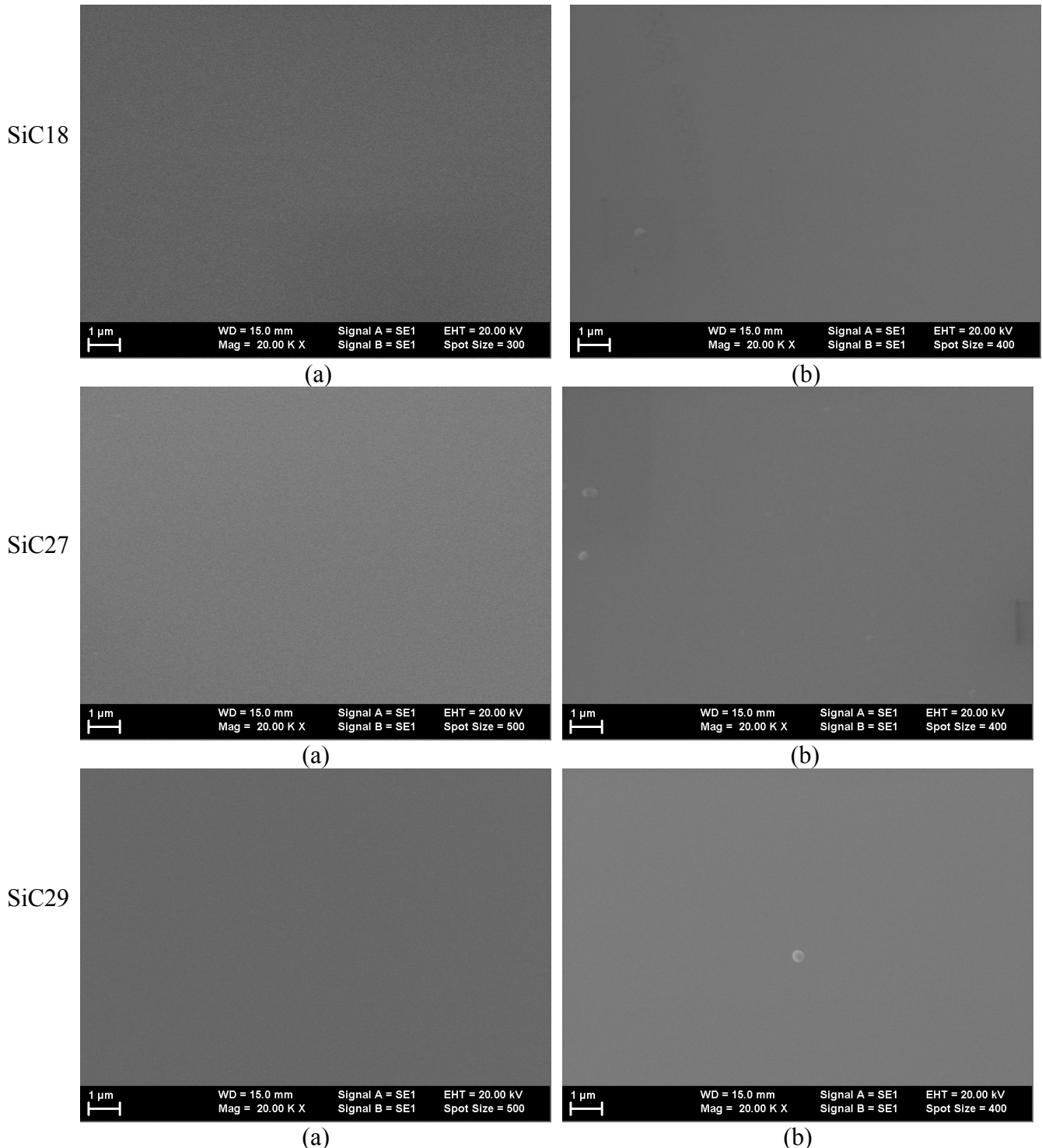


Figura 9. Imagini SEM ale probelor de SiC neexpuse (a) si expuse (b) la plasma la plasma de deuteriu.

In concluzie, filmele de SiC netratat sunt uniforme cu suprafata foarte neteda. Dupa tratamentul in plasma de deuteriu morfologia acestora nu se schimba. Din informatiile date de analiza elementala rezulta ca in compozitia materialului apare si Fe si Ar. Analiza structurala a evidentiat faptul ca filmele sunt amorfe.

Activitatea III.9 partea I: Determinarea prin tehnici nucleare (ERDA,RBS) a stoichiometriei, grosimii si a profilelor de H si D in filmele de SiC SD

a) Masuratori prin metoda RBS a stoichiometriei si grosimii filmelor de SiC depuse prin metoda secventiala de depunere.

Masuratorile s-au efectuat utilizind un fascicol de ${}^4\text{He}^{++}$ avind o energie de 3.794 MeV furnizat de acceleratorul Tandetron de 3 MV al IFIN-HH. Probele sub forma unor filme subtiri depuse pe suporti de Si au fost montate in camera de reactie destinata masuratorilor prin tehnici IBA (Ion Beam Analysis) cu care este dotata una din cele trei extensii tubulare ale acceleratorului. Vidul realizat in camera de reactie in cursul masuratorilor a fost de 10^{-7} Torr.

Suportul pe care au fost montate probele este parte componenta a unui goniometru de precizie care permite orientarea probelor la diferite unghiuri fata de fascicol. Spectrele energetice ale particulelor α retroimprastiate au fost masurate cu doi detectori de Si, unul fix si altul mobil, plasati in camera de reactie. Detectorul fix este plasat la 165° fata de fascicol; diametrul detectorului este de 8 mm iar distanta intre tinta si detector este de 175 mm, unghiul solid fiind de $\Delta\Omega=1.641$ msr. Detectorul mobil poate fi plasat la orice unghi intre 0° si 180° in raport cu fascicolul; diametrul detectorului este de 8 mm iar distanta intre tinta si detector este de 90 mm. In fata detectorului mobil a fost montata o fanta circulara cu un diametru de 3.2 mm. delimitind un unghi solid de aproximativ $\Delta\Omega=1.00$ msr. pentru detectorul mobil. Pentru masuratori, detectorul mobil a fost plasat la 145° . Pentru a evita efectul de canalizare probele au fost inclinate la 7° fata de fascicul. Pentru analiza cantitativa a spectrelor masurate s-a folosit codurile RUMP [6] si SIMNRA [7]. Pentru analiza spectrelor masurate s-a folosit pentru sectiunea diferentiala de imprastiere elastica a ${}^4\text{He}$ pe ${}^{12}\text{C}$ sectiunea evaluata de Gurbich, extrasa de pe siteul IBANDL al IAEA. S-au masurat un numar de 15 probe constind in filme subtiri de SiC depuse prin metoda secventiala de depunere pe suporti de Si.

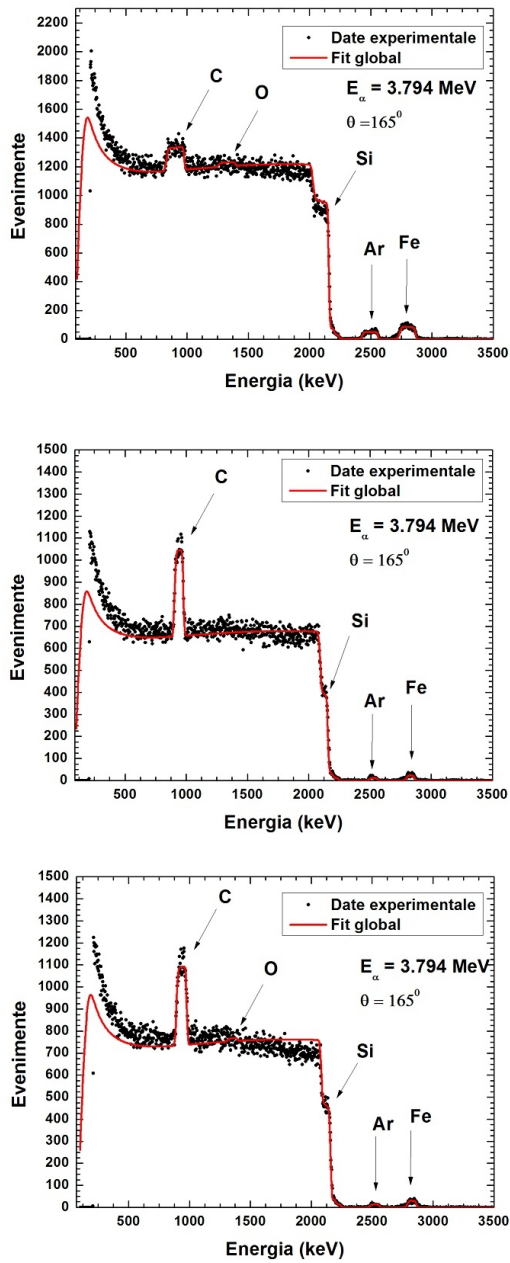


Fig.10

In Fig.10 se prezinta spectrele masurate pentru 3 probe: SiC18, SiC26 si SiC27. Cu linie continua este prezentat rezultatul analizei cu codul RUMP. Inafara de Si si C in probele analizate s-a mai evidentiat prezenta de Fe, Ar si O in filme. Rezultatele obtinute sint sintetizate in Tabelul 1.

b) Determinarea prin metode IBA a continutului de H si D in probele de SiC hidrogenate si/sau deuterate

Masuratorile prin metoda ERDA s-au efectuat utilizind un fascicol de $^4\text{He}^{++}$ avind o energie de 2.58 MeV furnizat de acceleratorul Tandetron de 3 MV al IFIN-HH. Probele sub forma unor filme subtiri depuse pe suporti de Si au fost montate in camera de reactie destinata masuratorilor prin tehnici IBA. Vidul realizat in camera de reactie in cursul masuratorilor a fost de 10^{-7} Torr. Detectorii utilizati sint cei din masuratorile prin metoda RBS; unghiurile solide subintinse au fost aceleasi. Dispozitivul experimental utilizat, prezentat in Figura 11, permite investigarea probelor simultan prin doua tehnici: RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) si ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis).

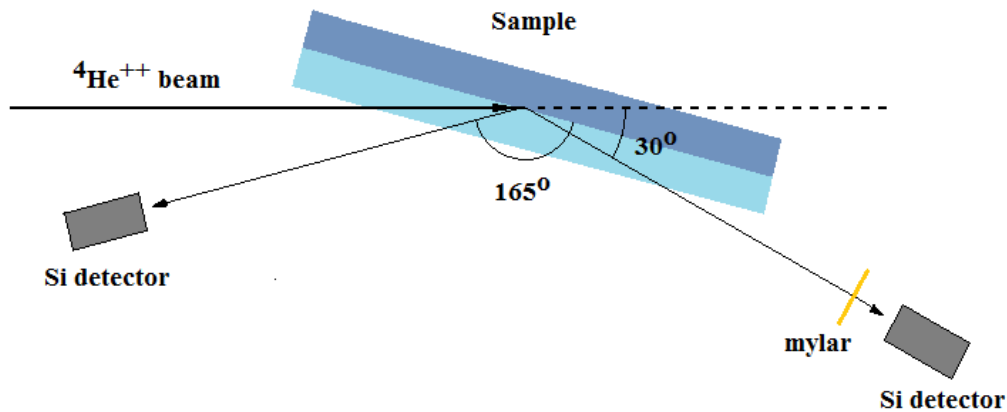


Fig.11

In timpul masuratorilor prin metoda ERDA in fata detectorului mobil plasat la 30° fata de fascicol s-au inserat folii de Mylar avind rolul de a opri particulele α imprastiate pe elementele medii si grele din probe (C, O, Ar, Si, Fe) precum si nucleeele de recul mai grele decit H si D. S-au folosit folii de Mylar de doua dimensiuni: $2.5\mu\text{m}$ si $6.35\mu\text{m}$. Pentru a obtine rezultate precise privind analiza probelor s-au masurat, intr-un experiment separat, grosimile foliilor de Mylar. Valorile gasite au fost de $24600 \times 10^{15} \text{at/cm}^2$ pentru folia de $2.5\mu\text{m}$ si $56800 \times 10^{15} \text{at/cm}^2$ pentru folia de $6.35\mu\text{m}$, respectiv. Spectrele au fost masurate simultan cu ambii detectori; electronica utilizata a constat din preamplificator, amplificator linear si converter analog digital. Viteza de numarare a fost mentinuta mica, astfel ca timpul mort sa fie neglijabil. Pentru masuratori probele au fost fixate pe suportul de probe, parte componenta a goniometrului si au fost orientate la un unghi de incidenta al fascicolului de 75° fata de normala la suprafata probei. Unghiurile detectorului fix si a celui mobil au fost de 165° si respectiv 30° fata de fasciculul incident. Pentru analiza cantitativa a spectrelor masurate s-a folosit codul SIMNRA [6]. Pentru analiza spectrelor masurate pentru refulurile de H si D s-au folosit sectiunile diferentiale $d\sigma/d\Omega$ raportate de V. Quillet et al. [7]. Este de remarcat ca in literatura exista raportate mai multe masuratori, majoritatea pentru H. Totusi, rezultatele sint adesea in dezacord unele cu altele sau sint putin precise.

S-au investigat un numar de sapte probe. Trei dintre probele masurate au fost depuse utilizind parametrii de proces pentru care au fost obtinute filme de SiC aproape stoichiometrice, unul din filme fiind apoi hidrogenat iar un al doilea deuterat. Urmatoarele trei probe au fost obtinute utilizind trei din filmele de SiC depuse prin metoda secventiala (SiC18, SiC27, SiC29) supuse apoi unui proces de deuterare prin expunerea la plasma de D2 generata de o descarcare de RF. Inafara de cele sase probe mentionate mai sus s-a mai investigat si o proba etalon de DLC ($\text{H}_x\text{C}_y/\text{Si}$).

Pentru analiza spectrelor masurate pentru refulurile de H si D s-au folosit sectiunile diferentiale $d\sigma/d\Omega$ raportate de V. Quillet et al. [8]. Este de remarcat ca in literatura exista raportate mai multe masuratori, majoritatea pentru H. Totusi, rezultatele sint adesea in dezacord unele cu altele sau sint putin precise.

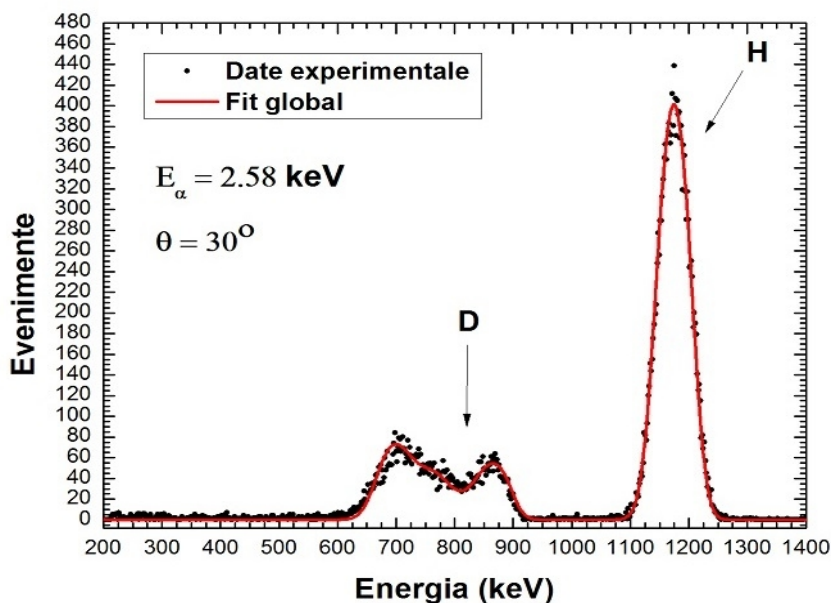
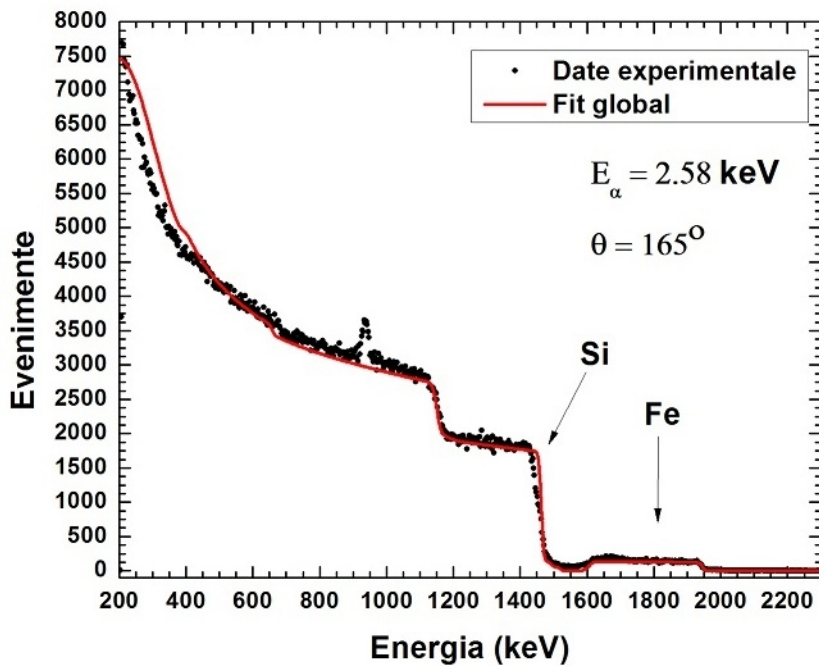


Fig.12

In Fig.12 se prezinta spectrele masurate pe detectorul plasat la 165° si pe detectorul plasat la 30° pentru proba SiC29D, constind intr-un film de SiC deus pe Si si deuterat prin expunerea la o plasma de D2. Deoarece ^1H si ^2H au masele mai mici decit masa nucleelor ^4He din fascicolul incident pe proba particulele α imprastiate pe ^1H si pe ^2H nu apar la unghiuri in spate. In spectrul masurat la 165° apar exclusiv particulele α imprastiate elastic pe C continut in film si pe Si din suport. In spectrul masurat la 30° cu folia de Mylar plasata in fata detectorului de Si apar doar recurile de H si D; atit particulele α imprastiate pe C si Si cit si recurile mai grele sint oprite de folia de Mylar. Cu linie plina sint prezentate rezultatele analizei cu codul SIMNRA. Spectrul masurat la 30° atesta prezenta atit a H cit si a D incorporate in filmul de SiC. Prezenta la energii mai mici al unui al doilea peak de H, partial suprapus peste primul atesta patrunderea de H in substratul de Si in procesul de depunere. Spectrul masurat la 165° atesta prezenta unei impurificari cu Fe a filmului de SiC. Spectrele masurate pentru probele SiC18D si SiC27D prezinta o structura asemanatoare. Si in aceste probe apare H, atit in strat cit si in substratul de Si. Concentratiile de D masurate sint de 0.160, 0.150 si 0.100 in probele SiC29D, SiC18D si SiC27D respectiv.

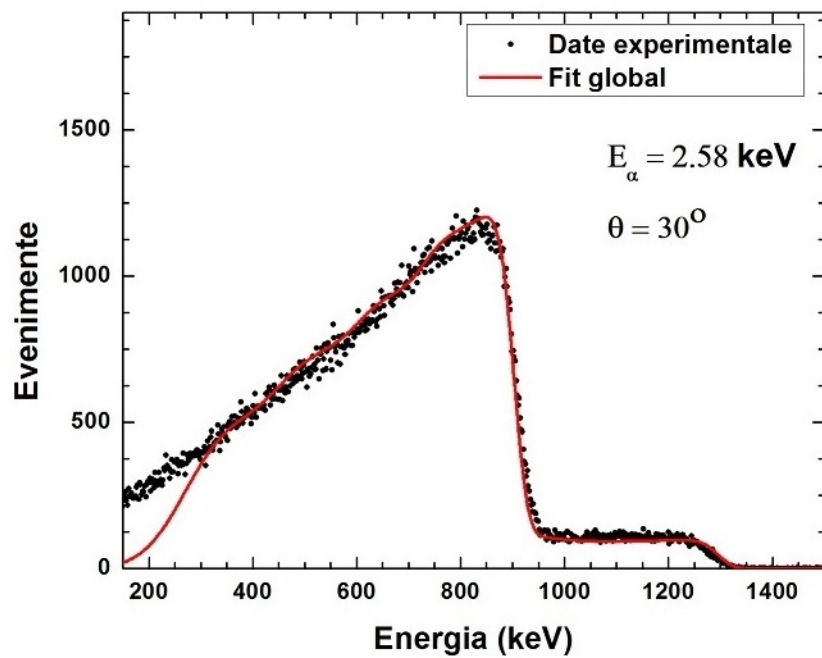
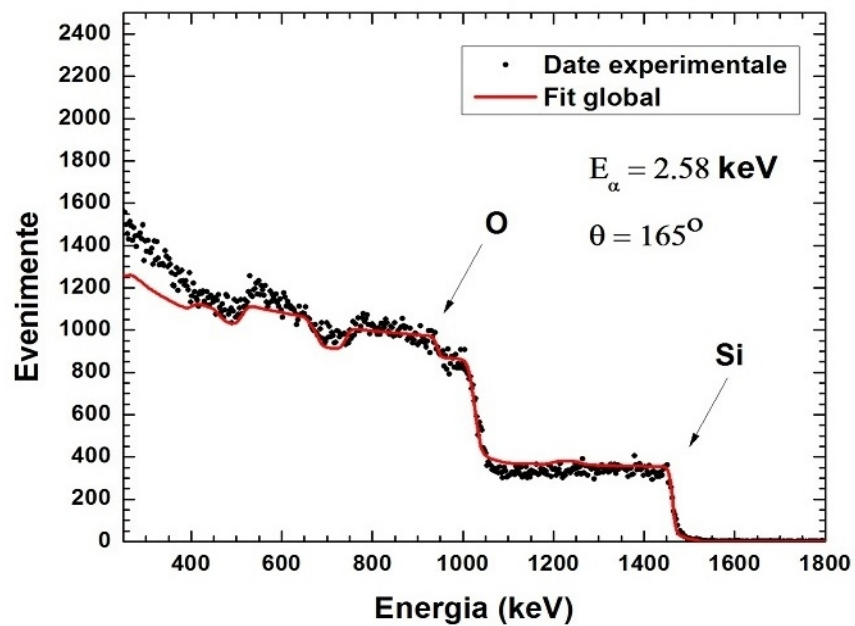


Fig. 13

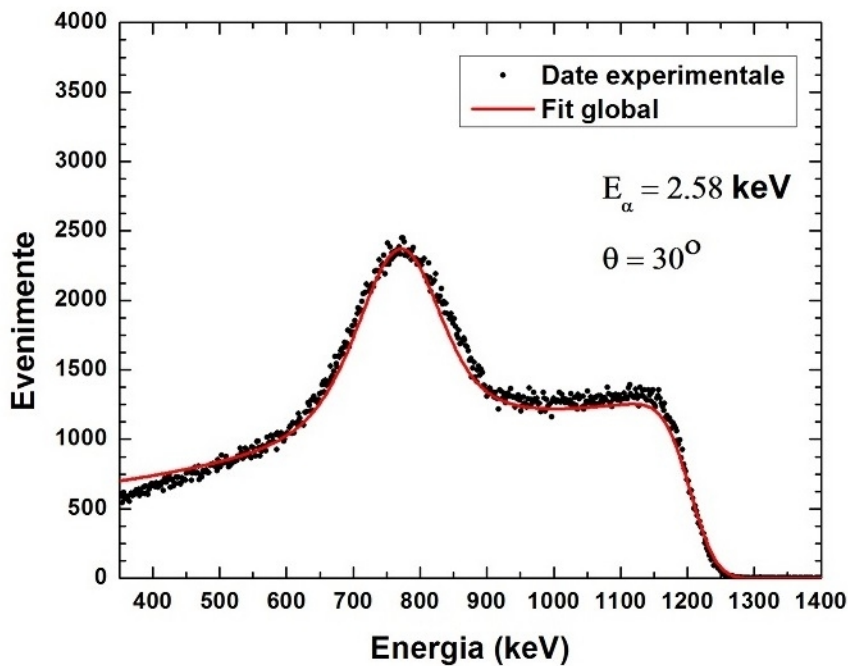
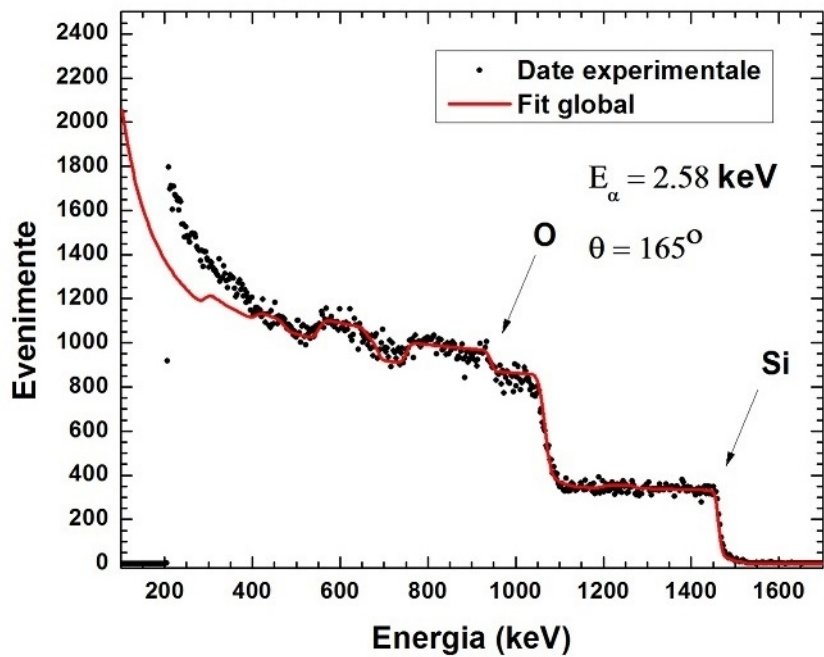


Fig. 14

In Fig.13 si Fig.14 se prezinta spectrele masurate pe detectorul plasat la 165° si pe detectorul plasat la 30° pentru probe de SiC/Si hidrogenate si deuterate, respectiv, in care filmul de SiC a fost depus cu parametrii de proces pentru care au fost obtinute filme de SiC stoichiometrice. Cu linie plina sint prezentate rezultatele analizei cu codul SIMNRA. Spectrul masurat la 30° pentru proba SiCH atesta prezenta atit a H cit si a unei mici cantitati de D rezidual incorporate in filmul de SiC. Spectrul masurat la 30° pentru proba de SiCD atesta prezenta D in filmul de SiC.

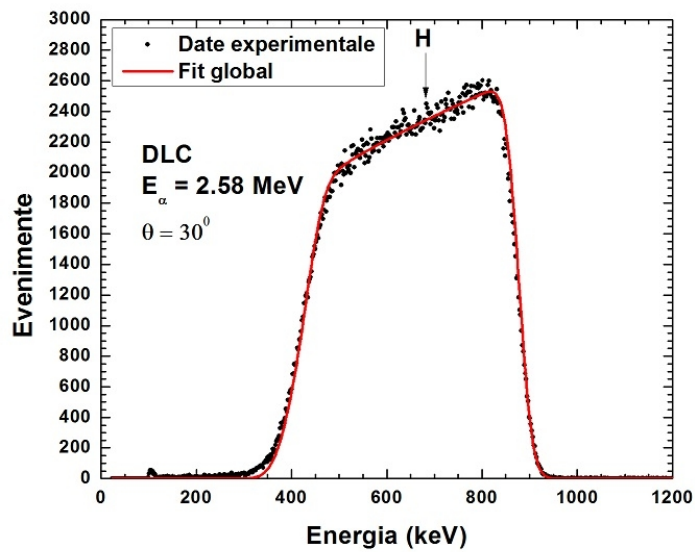
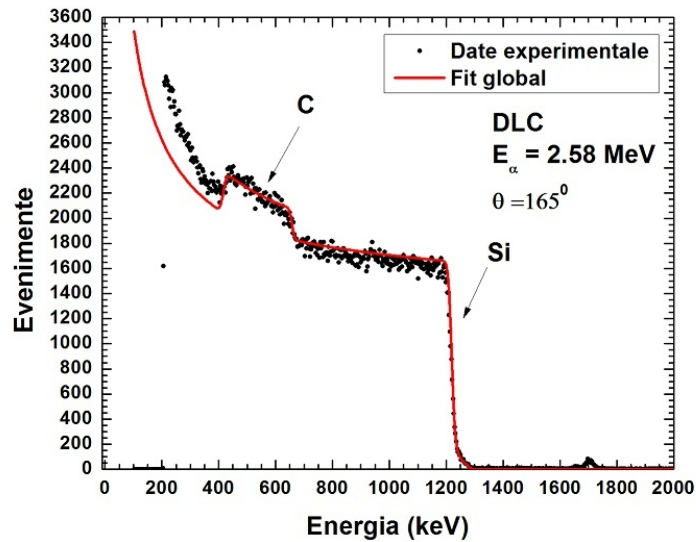


Fig. 15

In Fig. 15 se prezinta spectrele masurate pe detectorul plasat la 165° si pe detectorul plasat la 30° pentru proba etalon de DLC/Si. Cu linie plina sint prezentate rezultatele analizei cu codul SIMNRA. Analiza cu codul SIMNRA a permis reproducerea ambelor spectre cu aceeasi grosime si compozitie a filmului. Valorile gasite au fost: 6500×10^{15} at/cm^2 pentru grosimea filmului si 0.315, 0.685 pentru concentratia de H si de C, respectiv. Aceste valori sint in bun acord cu valorile date de cei care au depus filmul.

Diseminarea rezultatelor

3.1 A fost redactata si publicata lucrarea stiintifica:

T. Acsente, R. F. Negrea, A. Lazea-Stoyanova, L.C. Nistor, G. Dinescu, *Microstructure of the a-C:H/W layers deposited by plasma assisted sequential deposition method*, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures Vol. 9, No. 2, April - June 2014, p. 443 – 450

3.2 In urma participarii la Conferinta Internationala ESCAMPIG 2014 (The XXII Europhysics Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases) care s-a desfasurat in Greifswald, Germania, Iulie 15-19, 2014 au rezultat:

-Prezentarea poster:-T. Acsente, G. Dinescu, R. Negrea, L.C. Nistor, E. Matei, C. Grisolia, *Properties of clusters obtained by condensation of tungsten sputtered atoms in an argon gas flow*, XXIIth ESCAMPIG, July 15-19, 2014 Greifswald, Germany, poster P3-07-03

- Abstract extins (2 pagini) cu acelasi titlu, publicat in *XXIIth ESCAMPIG Europhysics Conference Abstract Booklet*, EPS ECA (Europhysics Conference Abstracts number) 38 B, ISBN: 2-914771-86-X, edited by André Melzer and Jürgen Meichsner (http://www.escampig2014.org/downloads/xxii_escampig_abstract_booklet_final.pdf)

Conferinta ESCAMPIG 2014 a fost organizata in parteneriat de :

- Institute of Physics of the University of Greifswald (IfP)
- Leibniz Institute for Plasma Science and Technology (INP Greifswald)
- Max Planck Institute for Plasma Physics (IPP), Greifswald branch.

3.3 A fost publicata lucrarea stiintifica:

D. Pantelica, P. Ionescu, H. Petrascu, C. R. Nita, E. Matei, O. Rasoga, T. Acsente, G. Dinescu *Characterization of hydrogenated and deuterated thin carbon films deposited by magnetron sputtering*, Nucl. Instr. Meth. B331(2014)121-124

Referinte bibliografice

- [1] B. L. Doyle and P. S. Peercy, Appl. Phys. Lett. 34(1979)811
- [2] T. Acsente, E.R. Ionita, D. Colceag, A. Moldovan, C. Luculescu, R. Birjega, G. Dinescu, *Properties of composite a-C:H/metal layers deposited by combined RF PECVD/magnetron sputtering techniques*, Thin Solid Films, Volume 519, Issue 12, Carbon- or Nitrogen-Containing Nanostructured Composite Films, 1 April 2011, Pages 4054-4058, ISSN 0040-6090, DOI: 10.1016/j.tsf.2011.01.201.
- [3] T. Acsente, E.R. Ionita, C. Stancu, M.D. Ionita, G. Dinescu, C. Grisolia, *OES monitoring of sequential deposition of C/W layers by PECVD/magnetron sputtering techniques*, Surface and Coatings Technology, Volume 205, Supplement 2, 25 July 2011, Pages S402-S406, ISSN 0257-8972, 10.1016/j.surfcoat.2011.03.085.
- [4] T. Acsente, R. F. Negrea, A. Lazea-Stoyanova, L.C. Nistor, G. Dinescu, *"Microstructure of the a-C:H/W layers deposited by plasma assisted sequential deposition method"*, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures Vol. 9, No. 2, April - June 2014, p. 443 – 450
- [5] L. Calcagno, F. Giorgis, A. Makthari, P. Musumeci & F. Pirri , Philosophical Magazine Part B, **79**,10, 1999,1685-1694.
- [6] L. R. Doolittle, Nucl. Instr. Meth. B9(1985)344
L. R. Doolittle, Nucl. Instr. Meth. B15(1986)227
- [7] SIMNRA home page, <http://ome.rzgmpg.de/~man/>
- [8] V. Quillet et al., Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B83(1993)47-61

Consideram ca faza a fost realizata integral.

Director Proiect
Dr. Dan Pantelica