

21. Sarna T., Menon J.A., Sealy R.C. Photo-active additives to bioactive compounds // Photochem. Photobiol. – 1985 – 42, N 5. – P. 529–532.
22. Создание легированных органо-неорганических пленок для защиты каменных памятников культурного наследия от биоразрушений / Т. В. Хамова, В. Ю. Власов, В. Ю. Долматов, и др. // Тонкие пленки и наноструктуры. Материалы Международной научной конференции. – М.: МИРЭА, 2005. – Ч. 2. – С. 199–201.
23. Патент РФ 2021823. Мембранное устройство и способ его изготовления / Басин Б. Я., Зеликсон Б. М., Гуревич К. Я. - Бюлл. «Изобретения». –1994, Вып 20.
24. Возняковский А. П., Кудояров М. Ф., Патрова М. Я. Модификация поверхности трековой мембраны ультратонкими пленками полисилоксановых блок-сополимеров //Письма в Журнал технической физики. – 2007. –33. – № 16. – С. 86–94.
25. Кудояров М. Ф., Возняковский А. П., Басин Б. Я. Трековые мембраны: получение, применение в медицине и биологии и перспективы. Статьи. // Российские нанотехнологии. – 2007. –2, № 9–10. – С. 90–95.
26. Структура упорядоченных фаз в полидифенилсилоксане / В. С. Папков, М. В. Герасимов, С. В. Бузин и др. // Высокомолекулярные соединения. – 1996. – 38, № 10. – С. 1687–1693.

Поступила 23.07.11

УДК 546.26:432.2

И. Г. Варшавская, В. Л. Буховец, кандидаты химических наук

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва

ПОЛУЧЕНИЕ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО УГЛЕРОДА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

Исследовано осаждение пленок гидрогенизированного аморфного углерода из смеси циклогексан-аргона и метана в низкотемпературной плазме тлеющего разряда при использовании двух электрических разрядов: частотой 50 Гц для создания проводящей среды и активации газа в положительном столбе тлеющего разряда, 5–80 и 250 кГц для управления потоком ионов на поверхность осаждения, а также соотношение параметров процесса, свойств и микроструктуры пленок.

Ключевые слова: пленки гидрогенизированного аморфного углерода, низкотемпературная плазма, тлеющий разряд, активация газа, параметры процесса, микроструктура.

Аморфные пленки гидрогенизированного углерода, или а-С:Н пленки, являются нанокompозитным материалом. Согласно двухфазной или кластерной модели, они состоят из sp^2 - и sp^3 -кластеров углерода, а также содержат $-CH_3$, $-CH_2$, $-CH$ группы и оборванные связи, либо из sp^2 -кластеров, включенных в углеводородную матрицу с преимущественной sp^3 -гибридизацией валентных орбиталей атомов углерода [1]. Содержание водорода может составлять 20–60%. В состав а-С:Н пленок могут быть инкапсулированы кластеры, содержащие атомы других элементов, в частности металлов. Такие нанокompозитные структуры могут существовать благодаря аллотропии углерода – способности атома находиться в различных валентных состояниях.

Наличие sp^3 -углерода в алмазоподобном углероде обеспечивает его свойствами, алмаза: механической твердостью, химической и электрохимической инертностью, большой шириной запрещенной зоны. Понятие «алмазоподобный углерод» включает не только безводородный (а-С), но и гидрогенизированный алмазоподобный углерод (а-С:Н), который обычно получают осаждением из газовой фазы, активированной электрическим разрядом [2]. Плазмообразующими газами в этом случае могут быть различные газообразные углеводороды, пары жидких углеводородов, их смеси, а также смеси с другими газами.

Алмазоподобный углерод можно получить различными методами, но обязательным условием образования sp^3 -кластеров углерода является ионная бомбардировка поверхности растущей пленки. Осаждению из углеводородной плазмы электрического газового разряда присущи большая гибкость в расположении подложки и геометрии камеры, поскольку покрытие осаждается на любой поверхности, экспонированной в плазме (в противоположность пучковым методам, могут быть покрыты большие

поверхности [3]). При этом существенно снижаются требования к вакууму, значительно удешевляется оборудование, а площадь покрытия ограничена лишь мощностью генератора и размерами камеры. Представлялось перспективным исследование осаждения алмазоподобных пленок в области низких и средних частот и зависимости свойств получаемых покрытий от параметров электрического разряда.

В соответствии с поставленными задачами использовали два варианта схемы установки. В первом случае исследовали влияние параметров разряда – частоты, скважности, температуры подложки, давления и расхода газа – на скорость осаждения и твердость алмазоподобных пленок. Для создания разряда использовали генератор прямоугольных импульсов частотой 5–80 кГц и перестраиваемой скважностью, или генератор синусоидальных сигналов частотой 250 кГц. Во втором варианте, т. е. асимметричной схеме, (асимметрия заключалась в разновеликости площадей коаксиально расположенных электродов, что позволило достичь большого смещения на центральном высоковольтном электроде) для создания разряда в протоке метана использовали генератор синусоидальных сигналов частотой 200 кГц. Геометрия камеры позволяла наносить покрытия на боковую поверхность цилиндрических деталей. При необходимости небольшие образцы помещали на верхнем торце высоковольтного электрода. Разогревали образцы только за счет ионной бомбардировки во время предварительной обработки в аргоне, а также при осаждении.

Механические, оптические, электрофизические и другие свойства алмазоподобных а-С:Н пленок (далее – пленок) определяются долей атомов углерода с sp^2 - и sp^3 -гибридизацией электронных орбиталей и содержанием связанного водорода, что зависит от концентрации углеводородных радикалов в плазме и энергии бомбардирующих ионов [4]. Последние, в свою очередь, задаются макропараметрами разряда: давлением газа, величиной протока, напряжением, расстоянием между электродами и их размерами, размерами вакуумной камеры и пр.

В разряде переменного тока при положительном импульсе напряжения к поверхности заземленного электрода устремляется поток ионов, при отрицательном – поток электронов. В плазме независимо от полярности напряжения ток проводимости осуществляется преимущественно электронами. Электронный ток активизирует газовую фазу, в данном случае метан, т. е. создает сверхравновесные при конкретной температуре концентрации ионов и радикалов, которые, в свою очередь, могут формировать более тяжелые углеводороды (конверсия метана).

Макропараметры процесса (электрические – частота f , скважность q (отношение периода повторения импульсов напряжения к длительности электронного импульса), средняя за период плотность ионного тока j ; газокинетические – давление P , температура подложки T_s , расход газа g , геометрические – расстояние между электродами L и радиус реактора r) влияют как на ионную, так и на электронную составляющую тока разряда.

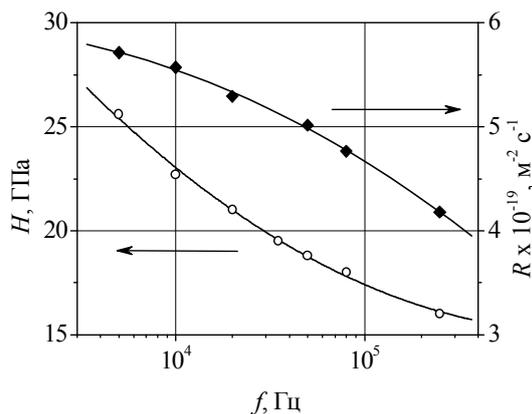


Рис. 1. Зависимость скорости роста пленок на молибдене R и микротвердости H (при толщине пленки 3 мкм и нагрузке 0.25 Н) от частоты f при $P = 100$ Па, $T = 470$ К, $j = 3$ А·м⁻², $q = 3$, $g = 1,17 \cdot 10^{-7}$ м³·с⁻¹

При изменении частоты тока разряда от 5 до 250 кГц при $q = 3$, т. е. при сокращении длительности ионного импульса, скорость роста пленок R и микротвердость H снижались (рис. 1).

Изменение скважности при $f = 20$ кГц приводило к аналогичной тенденции: скорость роста углеродных пленок существенно повышалась при увеличении длительности ионного импульса. Микротвердость H резко повышалась при изменении q от 1,5 до 3, а далее практически не изменялась до $q = 17$ (рис. 2). Качество пленок при $q > 5$, также как и при $f < 10$ кГц, ухудшалось. Они были напряжены, вследствие чего отслаивались и «взрывались». В процессе роста возникали локальные дуги. При $q \rightarrow \infty$ и при $f \rightarrow 0$ условия осаждения приближались к условиям на катоде в разряде постоянного тока: электрический заряд

накапливался на поверхности растущей диэлектрической пленки, что приводило к ее пробою. При $q \rightarrow 1$ процесс на электроде приближается к анодному, $R \rightarrow 0$. Выполненные эксперименты продемонстрировали определяющую роль ионов в процессе роста пленок.

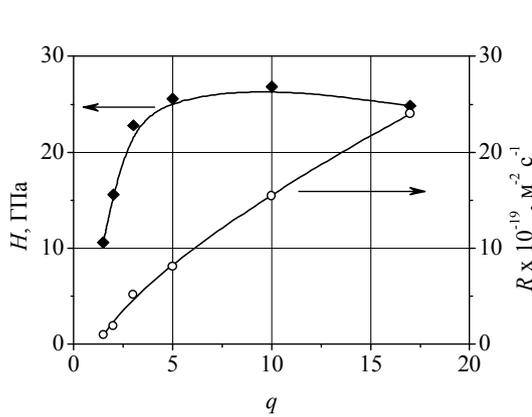


Рис. 2. Зависимости скорости роста пленок на молибдене R и микротвердости H (при толщине пленки 3 мкм и нагрузке 0,25 Н) от скважности q при $P = 100$ Па, $T = 470$ К, $j = 3$ А·м⁻², $f = 20$ кГц, $g = 1,17 \cdot 10^{-7}$ м³·с⁻¹

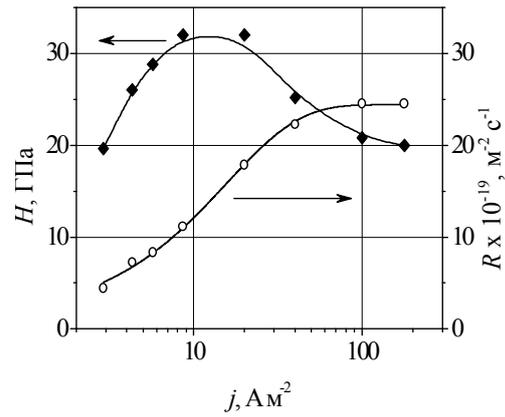


Рис. 3. Зависимости скорости роста пленок на молибдене R и микротвердости H (при толщине пленки 3 мкм и нагрузке 0,25 Н) от средней плотности тока на электроде j при $P = 100$ Па, $T = 470$ К, $f = 20$ кГц, $q = 3$, $g = 1,17 \cdot 10^{-7}$ м³·с⁻¹

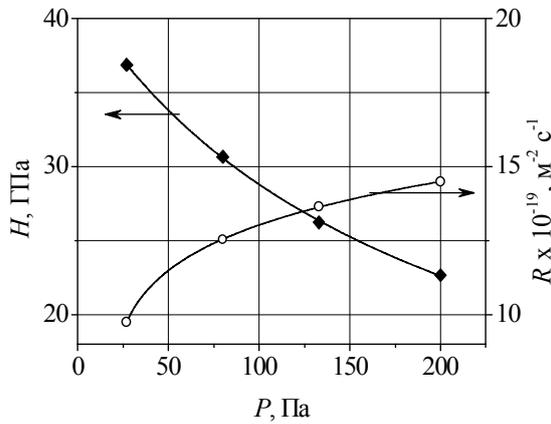


Рис. 4. Зависимости скорости роста пленок на молибдене R и микротвердости H (при толщине пленки 3 мкм и нагрузке 0,25 Н) от давления метана P при $T = 470$ К, $j = 5$ А·м⁻², $f = 20$ кГц, $q = 3$, $g = 1,17 \cdot 10^{-7}$ м³·с⁻¹

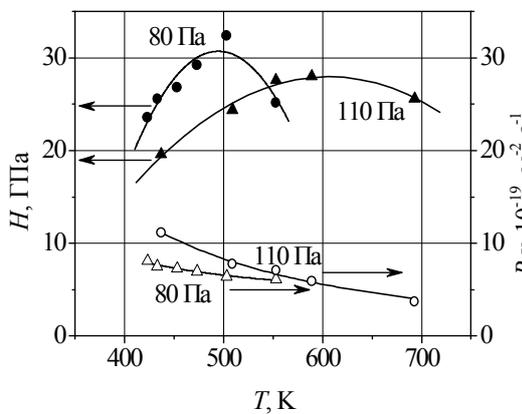


Рис. 5. Скорость роста R и микротвердость H (при толщине пленки 3 мкм и нагрузке 0,25 Н) пленок, полученных при двух значениях давления метана (80 и 110 Па), $j = 3$ А·м⁻², $f = 20$ кГц, $q = 3$, $g = 1,17 \cdot 10^{-7}$ м³·с⁻¹ на молибдене и различной температуре подложки T_s

При фиксированных q и f средняя плотность ионного тока в направлении заземленного электрода определяется его амплитудой. Вместе с плотностью тока повышается напряжение и, следовательно, энергия бомбардирующих ионов. Возрастает также поток радикалов из плазмы вследствие увеличения электронного тока. Зависимости скорости роста и микротвердости пленок от плотности тока представлены на рис. 3.

С увеличением давления скорость роста пленок слабо повышалась, а микротвердость H снижалась (рис. 4). Давление собственно метана как реагента не может непосредственно влиять на скорость осаждения и микротвердость. Коэффициент прилипания молекул метана значительно меньше, чем метильного радикала, поэтому его роль в процессе осаждения незначительна, однако давление газа влияет на параметры разряда, кинетику газофазных плазмохимических реакций, от которых, в свою очередь, зависят скорость роста и свойства пленок.

Зависимости R и H от температуры подложки T_s для двух значений давления показаны на рис. 5. С повышением температуры скорость роста пленок снижалась, а микротвердость H достигала максимума. При низком давлении и, следовательно, более высокой энергии ионов максимум достигался при более низкой температуре подложки T_s .

Результаты анализа Раман-спектров пленок показывают, что высота G - и D -пиков (I_D и I_G) с повышением температуры увеличивается, а их отношение практически не изменяется. Следовательно, с увеличением температуры

увеличивается доля кластеров графита в пленке, а их средний размер, определяемый отношением I_D/I_G , практически не изменяется и составляет 5–6 нм. Параметры Раман-спектров пленок и их удельное сопротивление при комнатной температуре приведены в таблице.

Пленки, полученные при условиях, указанных на рис. 5, исследовали также методом Оже-спектроскопии. Из анализа спектров следует, что отношение sp^3/sp^2 -гибридного углерода с повышением температуры изменяется от 40 до 20%. Кроме того, в углеводородной составляющей пленки при низкой температуре осаждения преобладают CN_2 группы, при высокой – CN .

Параметры Раман-спектров пленок: положение максимумов k_D , k_G и отношение интенсивностей I_D/I_G G- и D-пикув, размер кластеров L_a графита в объеме пленок, их удельное сопротивление ρ при комнатной температуре в зависимости от температуры осаждения T_s

T_s , К	k_D , cm^{-1}	k_G , cm^{-1}	I_D/I_G	L_a , нм	T_s	ρ , Ом·м
440	1373	1579	0,788	5,6	440	$3,3 \cdot 10^8$
520	1382	1583	0,863	5,1	520	$5,0 \cdot 10^7$
550	1392	1586	0,824	5,3	550	$1,4 \cdot 10^7$

Геометрический фактор (форма, расположение и относительные размеры электродов) является определяющей особенностью асимметричного емкостного разряда. Отношение постоянных составляющих напряжения на высоковольтном и экранном электродах (автоматические отрицательные смещения V_{b1} и V_{b2}) обратно пропорционально отношению площадей электродов A_1 , A_2 в степени $\pi/2$. В опытной установке электроды располагались коаксиально [5]. Площадь поверхности центрального высоковольтного электрода составляла $0,0355 \text{ м}^2$, экранного – $0,1884 \text{ м}^2$, расстояние между электродами $0,16 \text{ м}$, следовательно, $A_1/A_2 = 5,3$ и $V_{b1}/V_{b2} > 13,7$, т. е. практически вся измеряемая постоянная составляющая напряжения между электродами V была равна напряжению смещения на центральном электроде ($V \approx V_{b1} \equiv V_b$).

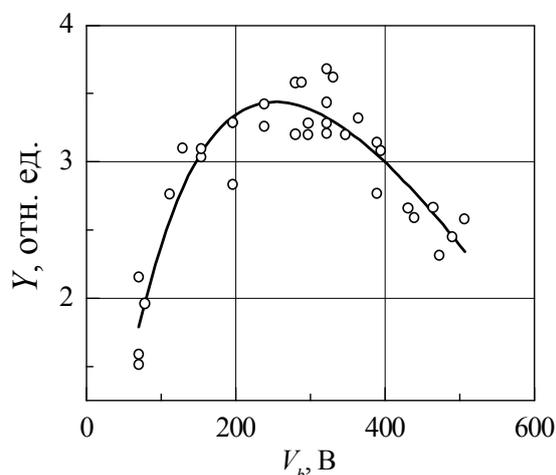


Рис. 6. Зависимость приведенной скорости осаждения пленок на алюминии от напряжения смещения $Y(V_b) = R/(g^{0.73} P^{0.22})$

По мере возрастания амплитуды синусоидального напряжения возрастало напряжение смещения, что приводило к увеличению скважности электронных импульсов напряжения и тока (рис. 6).

Наличие максимума при напряжении смещения 270 В можно объяснить следующим

образом. В столкновительном режиме, когда длина пробега иона меньше толщины приэлектродного слоя, напряжение смещения V_b является характеристикой суммарного энерговклада в приэлектродный слой газа. Кроме ионов становится существенным поток "горячих нейтралов", рождающихся при столкновениях с ионами в результате перезарядки [6, с. 358]. Результирующая скорость осаждения представляла собой алгебраическую сумму скорости хемосорбции потока ионов и «горячих» нейтральных частиц и химического распыления. Роль нейтральных радикалов из плазмы в данной геометрии разряда незначительна, из-за низкой плотности тока в коаксиальном зазоре между электродами.

Плотность покрытия во всем диапазоне параметров составляет $(1830 \pm 50) \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, что характерно для алмазоподобных а-С:Н пленок. Максимальная твердость покрытия на алюминии (10 ГПа) достигалась при отношении потока ионов к скорости осаждения пленок $F_i/R \approx 1$.

Выводы

Получены алмазоподобные пленки гидрогенизированного углерода на металлических подложках при осаждении из метана, активированного емкостным электрическим разрядом переменного тока в диапазоне частот 5–250 кГц и скважности импульса напряжения разряда 1,5–17. Изменение параметров разряда (частоты, скважности, плотности тока, давления метана, величины

протока газа), температуры подложки, геометрии вакуумной камеры позволяют в широком диапазоне влиять на скорость осаждения, свойства и структуру пленок.

Алмазоподобные пленки гидрогенизированного углерода представляли собой нанокompозитный материал. Размер sp^2 -кластеров составлял 5–6 нм, а отношение sp^3/sp^2 -углерода и содержание связанного водорода уменьшалось с повышением температуры подложки, плотности тока при снижении давления метана.

Досліджено осадження плівок гідрогенізованого аморфного вуглецю з суміші циклогексан-аргону і метану в низькотемпературній плазмі тліючого розряду при використанні двох електричних розрядів: частотою 50 Гц для створення провідного середовища та активації газу в позитивному стовпі тліючого розряду, 5-80 і 250 кГц для управління потоком іонів на поверхню осадження, а також співвідношення параметрів процесу, властивостей і мікроструктури плівок.

Ключові слова: *плівки гідрогенізованого аморфного вуглецю, низькотемпературна плазма, тліючий розряд, активація газу, параметри процесу, мікроструктура.*

Deposition of hydrogenated amorphous carbon films in low-temperature cyclohexan-argon and methane plasma of glow discharge was studied. Two electric discharges were applied: for creation of conductive medium and gas activation in positive column of glow discharge (50 Hz) and for ion flux training onto deposition surface (5-80 kHz and 250 kHz). Relation between the process parameters, properties and microstructure of carbon films was examined.

Key words: *hydrogenated amorphous carbon films, low-temperature plasma, glow discharge, gas activation, process parameters, microstructure.*

Литература

1. Theye V.-L., Paret V. Spatial organization of the sp^2 -hybridized carbon atoms and electronic density of states of hydrogenated amorphous carbon films // Carbon.– 2002. – 40. – P. 1153–1166.
2. Федосеев Д. В., Варшавская И. Г., Толмачев Ю. Н. Синтез и свойства аморфных пленок гидрогенизированного углерода // Коллоид. журн.– 1996. – 58.– № 3. – С. 401.
3. Pierson H. O. Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Applications.– N. Y.: Noyes Public., 1994. – 405 p.
4. Theye M.-L., Paret V., Sadki A. Relations between the deposition conditions, the microstructure and the defects in PECVD hydrogenated amorphous carbon films; influence on the electronic density of states // Diamond Rel. Mater. – 2001. – 10. – P. 182–190.
5. Deposition of diamond-like films on aluminum substrates by RF-PECVD technique: influence of process parameters / N. Ravi, V. L. Bukhovets, I. G. Varshavskaya, G. Sundararajan // Diamond Rel. Mater. – 2007.– 16.– P. 90–97.
6. Lieberman A. M., Lichtenberg A. J. Principles of plasma discharges and materials processing.– N. Y.: John Wiley & Sons Inc., 1994. – 572 p.

Поступила 17.06.11