

О ВЛИЯНИИ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ НА СТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК УГЛЕРОДА

Введение

Под алмазоподобными пленками углерода (АПУ) понимают такую его форму, которая существует только в виде тонких пленок, осаждаемых в вакууме под действием ударов ионов. Такое название подчеркивает подобие оптических, механических и химических свойств этих пленок свойствам алмаза.

АПУ получают всеми известными методами ионно-плазменной технологии. В основу их классификации [1] положен общий принцип классификации методов осаждения из газовой фазы в зависимости от того, основаны ли они на чисто физической конденсации, или предполагают участие химической реакции, продуктом которой является конденсируемое вещество. Это позволило разделить методы его получения на две большие группы, исходя из того, является ли источником его получения графит или углеродсодержащее вещество. Основой для более дробной классификации, в пределах каждой из выделенных групп, является способ доставки вещества и энергии в зону конденсации, что позволяет группировать методы, исходя из качества энергии, переносимой в зону конденсации материала.

Способы получения и свойства АПУ широко освещены в работах [2 – 5].

Отличительной особенностью АПУ является сильная изменчивость свойств под влиянием условий осаждения. Оптимизацией условий осаждения удается получить пленки с уникальной совокупностью высоких механических, электрических, оптических свойств, открывающие широкие перспективы для их технического применения.

Работа выполнялась в рамках программы Министерства образования и науки "Новые и ресурсосберегающие и технологии в энергетике, промышленности и агропромышленном комплексе" (подсекция 13 – "Аэрокосмическая техника и транспорт") и по темам "Создание физико-технических основ повышения качества материала аэрокосмических конструкций" и "Разработка технологических основ интегрированных технологий плазменно-ионной обработки деталей аэрокосмической техники", а также в рамках хозяйственных работ и договоров о сотрудничестве.

Цель работы

Целью данной работы является изучение влияния условий осаждения на структуру, фазовый состав и свойства АПУ.

Основное содержание исследований

Существенную роль в структурообразовании АПУ играет средняя энергия осаждаемых частиц. Для определения нижней границы энергии, необходимой для формирования алмазного типа связи, целесообразно сравнить два эксперимента по осаждению углеродных пленок (табл. 1): методом ионного распыления углеродной мишени с дополнительной бомбардировкой инертного газа [3] и методом термического испарения углеродной мишени с такой же дополнительной бомбардировкой [6].

Таблица 1

№ п/п	Средняя энергия осажденных частиц $E_{ср}$ (эВ)	Тип связи	Литературный источник
1	0,1–10	алмазный	[3]
2	$\leq 0,1$	графитовый конденсат	[6]

Несмотря на идентичные параметры дополнительной бомбардировки, из табл. 1 видно, что в случае [6] пленки осаждались в виде графитового конденсата. Отсюда можно сделать вывод о том, что нижней границей средней энергии частиц для формирования алмазного типа связи можно считать примерно 1...5 эВ. При повышении энергии осаждаемых ионов углерода до 10 эВ отпадает необходимость в дополнительной бомбардировке ионами инертного газа.

Согласно экспериментальным данным [12, 13] область энергии 10...50 эВ можно считать оптимальной. Если же энергия ионов выше 50 эВ, пленки имеют гетерофазный состав. Это согласуется с величиной пороговой энергии дефектообразования в алмазе (60...80 эВ).

Исследование зависимости алмазоподобных свойств пленок от потенциала, подаваемого на подложку, показало, что увеличение энергии ионов ведет к повышению плотности дефектов и смещению фазового равновесия в сторону образования графита [17].

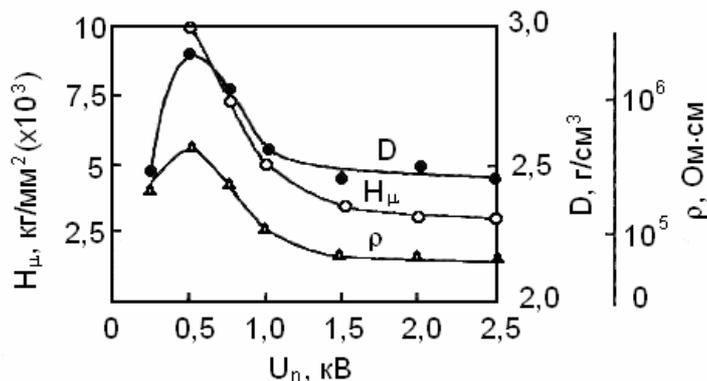


Рисунок 1 – Зависимости плотности (D), микротвердости (H_μ) и электросопротивления (ρ) алмазоподобных углеродных покрытий от потенциала подложки для несепарированного потока углеродной плазмы [17]

Экспериментальные зависимости микротвердости (H_μ), плотности (D) и электросопротивления (ρ) от величины постоянного отрицательного относительно плазмы потенциала подложки приведены на рис. 1. Максимальное значение микротвердости углеродного слоя составляет $10\,000 \text{ кгс/мм}^2$ при потенциале подложки 500 В (для природного алмаза $H_\mu = 15\,000 \text{ кгс/мм}^2$). С увеличением потенциала подложки микротвердость монотонно уменьшается, составляя 4700 кгс/мм^2 при $U_{\text{подл}} = 1000 \text{ В}$ и 3000 кгс/мм^2 при $U_{\text{подл}} = 2500 \text{ В}$. Аналогичный характер имеют зависимости плотности пленок $D(U)$ и их электросопротивления $\rho(U)$.

С повышением потенциала подложки уменьшается относительное содержание в плазменном конденсате промежуточной формы углерода, обеспечивающей высокие алмазоподобные свойства слоя. Увеличение энергии ионов приводит к повышению плотности дефектов и ухудшению стабильности растущего алмазоподобного конденсата. Это связано с локальными перегревами поверхности пленки, несвоевременным отводом тепловой энергии от этих точек и смещением термодинамического равновесия образования метастабильной промежуточной формы углерода к более стабильной структуре аморфного углерода или мелкодисперсного графита. Вследствие этого происходит частичный распад метастабильных зародышей новой фазы, приводящий к уменьшению ее относительного содержания в конденсате и снижению значений микротвердости (H_μ), плотности (D) и электросопротивления (ρ).

Образцы, полученные авторами [17] при постоянных потенциалах подложки менее 500 В, достаточно шероховаты, пористы и имеют малую плотность, что затрудняет измерение их микротвердости, удельное сопротивление при этом также уменьшается (рис. 1). Эти данные

говорят об ухудшении условий образования алмазоподобной фазы углерода.

При увеличении энергии осаждаемых ионов свыше 100 эВ на электронограммах конденсируемых пленок появляется линия, соответствующая $d=3,44 \text{ \AA}$, что свидетельствует о появлении фазы турбостратного графита. Свойства АПУ, осажденных из потока ионов с энергиями 500...5000 эВ, соответствуют графитной модификации [6, 7]. При дальнейшем увеличении энергии осаждаемых ионов (20...70 кэВ) структура и свойства конденсатов, видимо, будут близки к характеристикам амортизированного приповерхностного слоя алмаза ($\sim 1000 \text{ \AA}$), полученного в результате бомбардировки алмаза ионами углерода при низкой температуре подложки.

Важным фактором структурообразования АПУ в условиях осаждения ионов углерода с повышенной энергией является температура подложки. Многочисленными экспериментами [7, 16] по осаждению АПУ методами ионно-плазменной конденсации установлено, что существует довольно четкая верхняя граница диапазона температур подложек $\sim 320 \text{ K}$, выше которой наблюдается конденсация графитоподобных пленок. Так, в работе [7] наблюдалось резкое уменьшение микротвердости при температурах подложки, превышающих 323 K. Однако, по мнению авторов, графитизация начинается при температурах подложки выше 293 K, о чем говорит поведение такой характеристики, как электросопротивление (рис. 2).

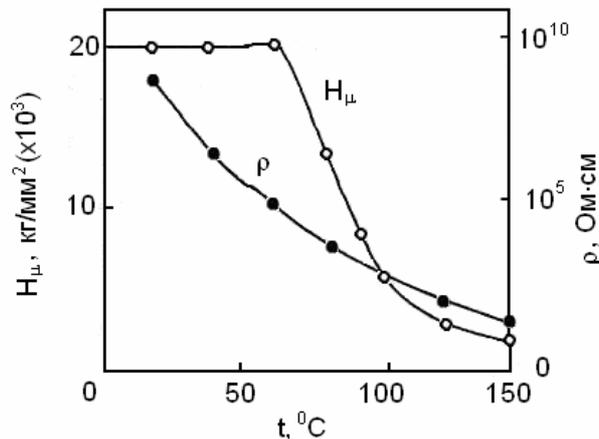


Рисунок 2 – Зависимость микротвердости H_μ и электросопротивления углеродных покрытий от температуры подложки [7]

При температурах подложки выше 523 K получают сплошные пленки черного цвета с макросвойствами графита ($H = 250 \text{ кг/мм}^2$, $\rho \ll 1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$). Структурные исследования показали, что при температурах подложек выше 320 K на электронограммах конденсатов появляется

дифракционная линия, соответствующая d_{002} турбостратного графита – 3,44 Å. При этом наблюдается увеличение размеров ОКР.

Более высокие температуры подложек использовались для получения алмазоподобных структур методами деструкции углеводородов в плазме [8]. Верхняя граница области оптимальной температуры подложки равна примерно 500 К [8]. При более высоких температурах подложек также наблюдается рост графитоподобных конденсатов. Структура таких пленок при нагреве подложек от 523 до 1073 К соответствует поликристаллической графитной.

Также на процесс структурообразования АПУ влияет снижение температуры подложки. Известно, что при осаждении пленок на подложки, охлажденные до температуры жидкого азота, пленки имели аморфную структуру, а при охлаждении подложки до 160 К структура АПУ практически не изменяется.

Определенным образом оказывают влияние на структуру и свойства АПУ состав осаждаемых потоков ионов и давление, а также состав остаточной атмосферы в области подложки. Так, при осаждении сепарированных по массам пучков ионов углерода одним из условий получения однофазной, однородной АПУ является выполнение принципиального соотношения между потоком осажденных ионов и потока атомов остаточной атмосферы $\gamma_{\text{и}}/\gamma_{\text{п}} \geq 10$. В противном случае на 3–4 порядка увеличивается число включений различных фаз углерода, проявляется непостоянство структуры.

Также известно, что присутствие в ионном пучке углерода нескольких процентов высокоэнергетических ионов и нейтралей приводит в процессе осаждения к некоторой степени графитизации конденсата. Установлено также, что легирование любыми газовыми примесями вызывает ухудшение свойств конденсата (уменьшаются микротвердость, электросопротивление, электрическая проводимость). Примесями, наиболее существенно влияющими на свойства углеродных слоев, являются азот и водород.

Присутствие в пучке ионов углерода ионов других элементов, например аргона, как это происходит в некоторых экспериментах по ионному осаждению [10, 13], приводит к интенсивному захвату атомов аргона. Содержание аргона в таких конденсатах может достигать 5 ат.%, при этом образуются включения аргона, выделяющиеся в виде дисков по плоскостям (110) алмазных кристаллитов, что вызывает искажение решетки.

Значительным содержанием водорода характеризуются углеродные пленки, получаемые деструкцией углеводородов в плазме. Его содержание может достигать 39% и в ИК-спектре поглощения видны полосы, соответствующие различным конфигурациям связи С-Н. Выводы о связанном состоянии водорода в углеродных конденсатах подтверждаются данными масс-спектроскопического анализа пленок.

Однако на основании анализа ИК-спектров поглощения можно сделать вывод о том, что почти все С-Н-связи в пленке разорваны. Большая концентрация водорода в пленках приводит к значительным напряжениям в конденсатах, ограничивающим толщину пленок несколькими микронами из-за отрыва их от подложек. Отжиг гидрогенизированных пленок при температуре 400...600 К приводит к перераспределению водорода в конденсате, а при 730 К в конденсате появляются пузыри вследствие хемосорбированного и имплантированного при осаждении водорода.

При температурах выше 870 К происходит освобождение ~73% растворенного водорода. При этом структура конденсата становится графитоподобной. Структурные свойства углеродных конденсатов при различных условиях синтеза и их изменения при отжиге подробно описаны авторами [9].

Выводы

Таким образом, анализ влияния условий осаждения на характеристики углеродных пленок позволил определить некоторую область оптимальных условий конденсации, при которых структура и свойства пленок позволяют называть их алмазоподобными. Итак, структура и свойства пленок в основном определяются: энергией осаждаемых ионов [3, 7, 10, 12, 13], температурой подложки [3, 7], составом осаждаемого пучка [12], вакуумными условиями [16].

Используя накопленный материал, можно выявить некоторые закономерности формирования алмазоподобных углеродных пленок, которые могут быть определены как оптимальные условия осаждения. В табл. 2 приводятся условия конденсации, реализуемые в методах ионно-плазменной конденсации для получения алмазоподобных пленок.

Таблица 2

Условия осаждения	Литературный источник		
	10, 13	7, 11, 14	12, 15
Энергия осажденных ионов, эВ	40-100	20-70	20-100
Температура подложки, К	≤ 320	~ 320	~ 320
Состав осаждаемого пучка	C_1^+, C_2^+, \dots Ar^+	C^+ Отсутствие нейтралей	C^+ Отсутствие нейтралей
Давление остаточных газов, мм.рт.ст.	10^{-5}	10^{-6}	10^{-8}
Отношение потока осаждаемых ионов к потоку атомов остаточной атмосферы	≤ 1	≥ 10	≥ 10

Список использованных источников

1. Алмазоподобные пленки углерода / Химическая промышленность. Сер.: Монокристаллы и особо чистые вещества. Обзорная информация. – М.: НИИТЭХИМ, 1985. – С. 14.
2. Комарь И.А. Способы получения алмазоподобных пленок для защитных покрытий деталей авиационной техники / И.А. Комарь, Т.В. Лоза // Вопросы проектирования и производства конструкций летательных аппаратов: сб. науч. тр. Нац. аэрокосм. ун-та им. Н.Е. Жуковского "ХАИ". – Вып. 39 (4). – Х., 2004. – С. 101 – 111.
3. Бевилогуа К. Методы изготовления и свойства твердых прозрачных углеродных пленок / К. Бевилогуа, Х. Вейсмантель // Взаимодействие атомных частиц с твердым телом: материалы V Всесоюзн. конф. Мн., 1979. – Ч. 3. – С. 157 – 165.
4. Балаков А.В. Способы получения и свойства углеродных алмазоподобных пленок / А.В. Балаков, Е.А. Коншина // Оптико-механическая промышленность. – 1982. – № 9. – С. 52 – 59.
5. Костюк Г.И. Трибологические свойства алмазоподобных углеродных покрытий и возможные области их применения / Г.И. Костюк, И.А. Сыпченко // Вісті Академії інженерних наук України: Наук.-техн. та громадський часопис Президії Академії інженерних наук України. – Вип.3 (30). – К., 2006. – С. 251 – 259.
5. Teer D.G. The ion plating of carbon / D.G. Teer, M. Salama // Thin Solid Films. – 1977. – V.45, №3. – P.553 – 561.

6. Влияние температуры подложки и энергии ионов углерода на свойства и структуру плазменного конденсата / И.И. Аксенов, С.И. Вакула, В.В. Кунченко и др. // Сверхтвердые материалы. – 1980. – Вып. 3. – С. 12 – 16.
7. Зорин Е.Н. Осаждение карбиновых и алмазоподобных пленок в плазме газового ВЧ-разряда / Е.Н. Зорин, В.В. Сухоруков, Д.И. Тетельбаум // ЖТФ. – 1980. – Вып. 1. – С. 175 – 177.
8. Структурные и физические свойства углеродных конденсатов, полученных осаждением потоков быстрых частиц. – М., 1984.
9. Aisenberg S. Ion-beam deposition of diamondlike carbon films / S. Aisenberg, R. Shabot // J. Appl. Phys. – 1971. – V. 42, № 7. – P.2953 – 2958.
10. О некоторых свойствах алмазоподобных углеродных покрытий, полученных конденсацией вещества из плазменной фазы / В.А. Стрельницкий, И.И. Аксенов, С.И. Вакула и др. // Письма в ЖТФ. – 1978. – Т. 4, вып. 22. – С. 1355 – 1358.
11. Чайковский Э.Ф. Осаждение алмазных пленок из ионных пучков углерода / Э.Ф. Чайковский, В.М. Пузиков, А.В. Семенов // Кристаллография. – 1981. – Т. 26, вып. 1. – С. 219 – 222.
12. Spenser E.G. Ion-beam deposited polycrystalline diamond-like films / E.G. Spenser, P.H. Schmidt, D.C. Joy // Appl. Phys. Lett. – 1976. – V. 29, № 2. – P. 118 – 120.
13. Аксенов И.И. Высокоэффективный источник чистой углеродной плазмы / И.И. Аксенов, С.И. Вакула, В.Г. Падалка // ЖТФ. – 1980. – Т. 50, вып. 9. – С. 2000 – 2004.
14. Чайковский Э.Ф. Развитие аппаратуры и методов осаждения пленок из ионных пучков низких энергий / Э.Ф. Чайковский, В.М. Пузиков, А.В. Семенов // Процессы роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок: тез. докл. VI Всесоюз. науч. конф. 1982 г. – Т. 2. – Новосибирск, 1982. – С. 239.
15. Чайковский Э.Ф. Влияние условий осаждения на структуру пленок углерода, полученных из пучков ионов низких энергий / Э.Ф. Чайковский, В.М. Пузиков, Г.Х. Розенберг // Электронная микроскопия и электронография в исследовании образования и структуры и свойств твердых тел: тез. докл. Всесоюзн. симп., 1983.– С. 68.
16. Падалка В.Г. / В.Г. Падалка, В.Е. Стрельницкий, С.И. Вакула // ЖТФ. – 1978. – Т. 48. – С. 377.