

УДК 621

Аналіз технології отримання вуглецевих плівок

Зелінський Д.В., к.т.н., Семікіна Т.В.

Анотація: В роботі зроблено огляд трьох технологічних методів, котрі застосовуються для отримання алмазоподібних вуглецевих плівок (АВП). Наведено технологічні параметри методів магнетронного та лазерного розпилення, а також метода газотранспортних реакцій, зміна яких дозволяє регулювати характеристики осаджуваних плівок.

Вступ

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

Серед практичних застосувань представляють інтерес тонкі вуглецеві

плівки на металевих поверхнях, які можуть володіти рядом корисних функціональних властивостей в поєднанні з високими механічними характеристиками. Зокрема, прогнозується їх висока корозійна стійкість.

Існують різні методи отримання вуглецевих плівок. Найбільш поширеними є: метод хімічних газотранспортних реакцій (в закордонній літературі це метод CVD) [1, 2], магнетронного розпилення [3], лазерного розпилення [4], іонно-променевого розпилення та інші. Кожен метод осадження дозволяє отримувати плівки з властивостями, які будуть відрізнятися від властивостей, одержуваних іншими методами. Вивчення властивостей плівок, отриманих певним технологічним методом, є актуальним завданням, оскільки в різних застосуваннях потрібні плівки з різними властивостями. Тому в даній роботі проводиться аналіз особливостей технологій і властивостей плівок, одержуваних за цією технологією. Розглядаються методи газотранспортних реакцій, магнетронного розпилення і лазерного розпилення.

1. Технологія газотранспортних реакцій

1.1. Отримання плівок з толуолу

Для вирощування алмазоподібних вуглецевих плівок (АВП) на підкладці зі скла марки М4 був використаний метод хімічного газофазного плазмового осадження [1]. Під час вирощування плівок використовується суміш вуглеводневої сполуки C_7H_8 (толуол) і молекулярного азоту. Модернізована технологія дозволяє отримувати плівки з товщиною від 40 до 120 нм. Одним з відомих методів зміни провідності (опору) АВП є впровадження різних домішок, зокрема, атомів металів, азоту, бору і т.п. Однак, на практиці впровадження атомів азоту в матрицю АВП, де переважають зв'язки sp^3 , малоймовірно. І навпаки, якщо в матриці переважають атоми вуглецю з sp^2 зв'язками, то ймовірність впровадження атомів азоту в структуру АВП зростає. Наявність азоту під час синтезу плівок сприяє утворенню в будові АВП кластерів, в яких переважають атоми вуглецю з sp^2 гібридизацією. При цьому треба відзначити, що азот виступає в якості донора і сприяє зростанню провідності плівок. Однак, зі збільшенням кількості sp^2 зв'язків в матриці АВП його оптичні характеристики змінюються, зокрема, пропускання в оптичному діапазоні зменшується. Тому під час росту АВП, за допомогою технологічних параметрів потрібно знайти оптимальне співвідношення sp^2 і sp^3 зв'язків, при якому пропускання характеристики плівок суттєво не змінюються. Для

отримання АВП з наперед заданими фізичними властивостями був розроблений плазмовий метод осадження з легуванням атомами азоту. Вирощування таких плівок відбувається з використанням джерела постійного струму, який встановлений на модернізованій вакуумній технологічній установці марки УВН-71П-3.

Показник заломлення вирощуваних АВП можна змінити за допомогою зміни потужності плазми і концентрації азоту. Для виявлення цієї залежності проводилися детальні вимірювання. Зі збільшенням потужності плазми в межах від 50 до 120 Вт показник заломлення в середньому збільшується від значення 1.6 до 2.5. Вище значення 120 Вт зі збільшенням потужності плазми показник заломлення або не змінюється, або зменшується в залежності від кількості азоту.

Метод хімічного газофазного плазмового осадження дає можливість вирощувати тришарові АВП на склі з толуолу і молекулярного азоту з наперед заданими параметрами. Це дозволяє отримати захисні покриття на склі. Відзначимо, що відображення АВП у видимій області спектра приймає значення приблизно 3%.

1.2. Отримання плівок з метану

Плазмохімічне осадження вуглецю з газової фази проводили на базі установки «Плазма 600 Т» в кварцовому реакторі з зовнішніми електродами [1], розряд ємнісного типу частотою 13.56 МГц. Через реактор пропускали метан або

ацетилен при тиску 40 Па, підкладки з кварцового скла, кремнію, полістиролу розміщували на ВЧ - електроді. Потужність розряду підтримували постійною (250 Вт в разі осадження з метану, 200 Вт в разі осадження з ацетилену). Кількість осадженого вуглецю регулювали, змінюючи час осадження від 15 с до 15 хв. Нагрів реактор за час осадження при включеному розряді - від кімнатної температури до <80 °С.

Для плівок на підкладках з полістиролу (товщина 0.4 та 4 мм) та кварцового скла (товщина 1 мм) отримані оптичні спектри пропускання в області довжини хвиль 200-1100 нм. Для визначення поверхневої концентрації осадженого вуглецю використовували кремнієві підкладки, які перед плазмохімічним осадженням α - C: H відпалювали на повітрі при 800 °С для очищення від забруднень і створення на поверхні підкладок шару оксиду кремнію (SiO_2), щоб зблизити умови початкової стадії осадження на кварцових і кремнієвих підкладках. Підкладки з плівкою α -C:H поміщали в мікрореактор в потік інертного газу – носія (гелій). Потім в мікрореактор, нагрітий до 800 °С вводили кілька доз (імпульсів) кисню для спалювання плівки аморфного гідрованого вуглецю: α - C: H (твердий) + O_2 (газ) \rightarrow CO_2 (газ), CO (газ). Кількість монооксиду CO та діоксиду вуглецю CO_2 , що утворився визначали на газовому хроматографі ЛХМ - 80 з детектором по теплопровідності. По знайденій кількості вуглецю на підкладці (сума молей CO і CO_2)

розраховували поверхневу концентрацію вуглецю, $\text{мкг} / \text{см}^2$.

Товщину плівок (вище 100 нм) вимірювали інтерференційним методом на мікроскопі МІІІ – 4. Рельєф поверхні підкладок з плівками сканували на атомно - силовому мікроскопі NT - MDT. В якості полістирольних підкладок використовували пластини товщиною 4 мм.

Колір плівок на прозорих підкладках (полістирол, кварц) - коричневатий, що підсилюється із ростом товщини плівок. При дуже великих часах осадження (15 хв) в реакторі утворився пухкий коричневий порошок, що осів на верхньому (переважно) і на нижньому ВЧ-електродах.

При однаковому часі осадження і меншій потужності розряду (200 Вт для C_2H_2 , 250 Вт для CH_4) з плазми ацетилену утворюються більш товсті плівки, ніж з метану. Кількість осадженого вуглецю C_s , а також пропорційна товщині оптична щільність плівок (-1гТ , наприклад, для довжини хвилі 400 нм) зростають лінійно з часом осадження, при цьому швидкість осадження з ацетилену перевищує швидкість осадження з метану в 1,5 рази.

За значеннями поверхневої концентрації вуглецю C_s і безпосередньо вимірюної товщині плівок була знайдена щільність плівок ρ , яка склала $1,7 \text{ г/см}^3$. Для всього діапазону товщини, починаючи з найтонших плівок, дослідні значення C_s були перераховані в еквівалентну

(середньо масову) товщину плівки $h = C_s/\rho$. За однаковий час осадження товщина плівок на товстих підкладках (4 мм пластини полістиролу) була приблизно вдвічі нижче, ніж на осаджених тонких підкладках, так як поверхня зростання плівки перебувала далі від ВЧ - електрода.

Осаджені на полістирол з метану та ацетилену плівки α -C:H характеризуються високим електричним опором – для отриманих плівок товщиною до 200 нм значення $R > 10^{12}$ Ом. Оцінка питомого опору $\rho_e = 10^7$ Ом см.

Типова схема установки газотранспортних реакцій представлена на рис. 1.

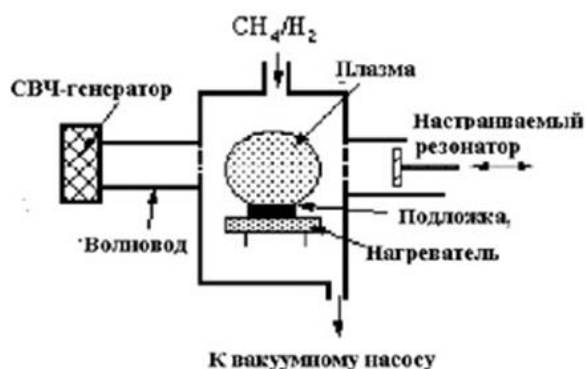


Рис.1. Схема установки газотранспортних реакцій.

2. Технологія магнетронного розпилення

Плівки вуглецю на поверхні армованого заліза були отримані методом магнетронного напилення на постійному струмі з використанням графітових мішеней в установці "Катод-1М" при температурі підкладки 473К [3]. Типова схема

установки магнетронного розпилення представлена на рис.2.

Залишковий тиск в камері напилення становив 10^{-4} Па. Напуск аргону проводився до робочого тиску $2 \cdot 10^{-1}$ Па. Товщина плівок була виміряна на Мікроінтерферометрі МИИ-4 і склала в середньому 30-35 нм. Отримані плівки візуально мали темно-сірий блискучий колір і були стійкі до стирання. Іонно-променеве перемішування плівок вуглецю проводили бомбардуванням іонами Ar^+ з енергією 30 кеВз дозами $D = 5 \cdot 10^{16}$ і 10^{17} іон / cm^2 вертикально до поверхні мішені в установці на базі надвисоковакуумного поста УВУ-4 з плазмовим джерелом іонів з холодним катодом імпульсно-періодичної дії "Півонія-1М" з тривалістю імпульсу 1мс, частотою проходження імпульсів 100 Гц і щільністю струму в імпульсі $100A/cm^2$. Параметри опромінення обрані з тією умовою, щоб глибина іонного розпилення не перевищила товщину вуглецевої плівки, при цьому проективний пробіг досягав або перевищував межу розділу плівка/підкладка. Проективний пробіг іонів Ar^+ в графіті при кінетичній енергії іонів 30 кеВ становить ~ 25 нм і, таким чином, можна порівняти з вихідною товщиною напилених плівок. У процесі опромінення за допомогою термопари контролювалася температура зразків, до якої відбувався їх розігрів під дією іонного пучка. Температура зразків в кінці опромінення з вибраними дозами не перевищувала $80^\circ C$ і $140^\circ C$ відповідно. Залишковий тиск в камері опромінення становила 10^{-4} Па, тиск

аргону високої чистоти при поверхня покриттів набувала світло-імплантації досягав 10^{-1} Па. Після бежевий відтінок, блиск і прозорість. опромінення спочатку темно-сіра

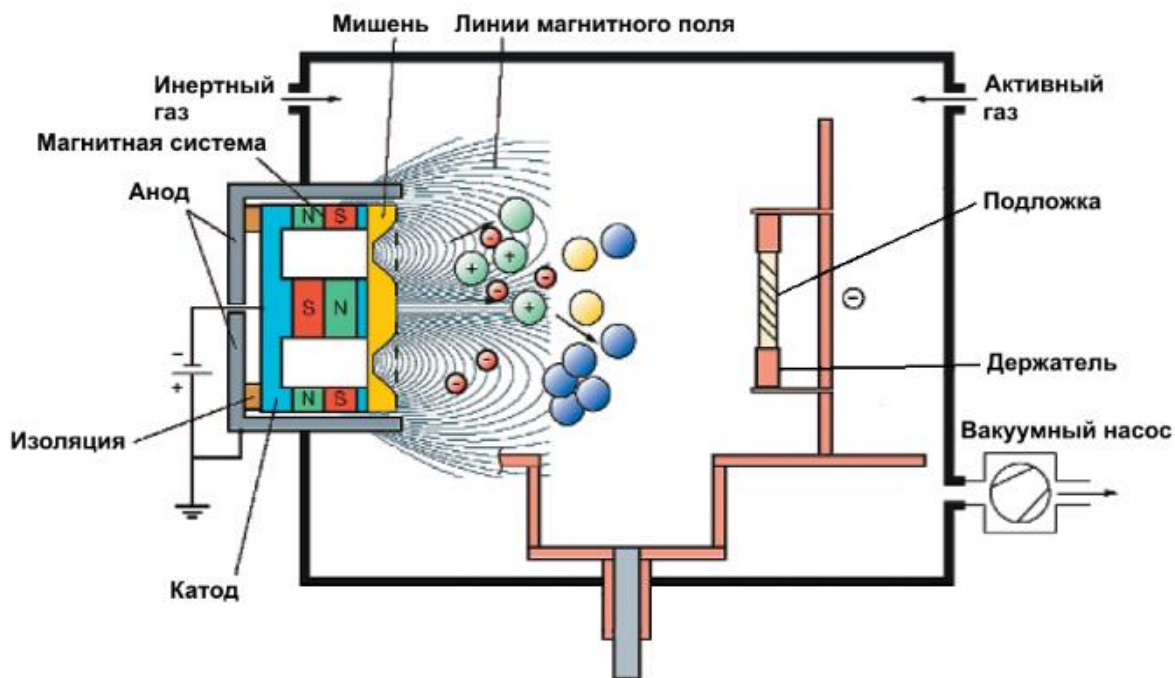


Рис. 2. Схема установки магнетронного розпилення.

3. Лазерне розпилення

Експериментальна установка включає в себе: 1) вакуумний універсальний пост (ВУП-4) - призначений для створення розрідження в робочому обсязі за допомогою форвакуумного і дифузійного насосів (залишковий тиск становить 5×10^{-4} мм рт.ст.), яке необхідно для запобігання окислення (горіння) мішені при лазерному впливі (рис. 3); 2) твердотільний неодимовий лазер на ІАГ (ЛТН-103) - виробляє лазерне випаровування матеріалу мішені [4] (довжина хвилі 1064 нм, робоча потужність в безперервному режимі 100 Вт) шляхом розігріву

поверхні при впливі сфокусованого випромінювання до температури понад 3600 К (рис. 4); 3) механізм позиціонування лазерної мішені - рухома металева конструкція з керамічним затискачем для мішені (використання кераміки перешкоджає розсіюванню енергії мішені шляхом теплопровідності, що дозволяє досягти необхідної температури поверхні), розташована всередині робочого об'єму, і фокусуються лінза, що є вхідним вікном в робочу область для випромінювання лазера (рис. 5); 4) підкладки для напилення - скляні пластини, склеєні у формі коробка; в деяких з них зроблені отвори: два - на лінії поширення лазерного променя

(щоб виключити поглинання і розсіювання прямого випромінювання) і одне - для розміщення мішені всередині короба на шляху променя (рис. 6, рис. 7); 5) мініатюрна вуглецева мішень - тонка пластина у вигляді «тенісної ракетки» (середня маса близько 5 мг, контролювалася виміром на аналітично вагах), виточена з вуглецевого стержня (електрода) (рис. 8).



Рис. 3. Робоча область універсального поста (ВУП-4) в ході процесу.



Рис. 4. Неодимовий лазер (зліва панель блока управління).

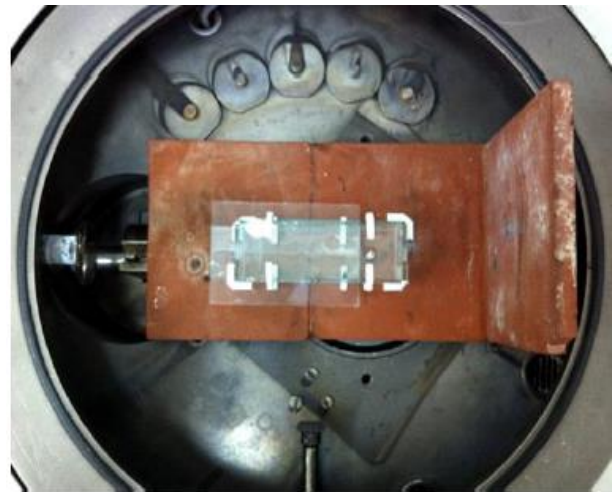


Рис. 5. Механізм позиціонування лазерної мішені.



Рис. 6. Підкладка для наплення до експерименту.



Рис. 7. Підкладка з нанесеним вуглецевим покриттям.

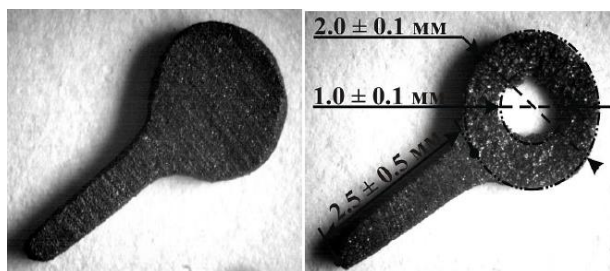


Рис. 8. Мініатюрна вуглецева мішень до і після експерименту.

Для осадження АВП застосовувався імпульсний YAG: Nd3 + лазер LS-2137 фірми Lotis-III з довжиною хвилі $\lambda = 1064$ нм і тривалістю імпульсу $\tau = 20$ нс. Частота проходження лазерних імпульсів дорівнювала 5 Гц. У всіх проведених експериментах середня щільність потужності лазерного випромінювання становила $1,7 \cdot 10^8$ Вт/см² при тривалості осадження - 10000 лазерних імпульсів. Мішені були виготовлені з графіту УПВ1 і встановлювалися під кутом 45° до осі лазерного пучка. Підкладки, виготовлені з кремнію КДБ10, розташовувалися паралельно поверхні графітової мішені. Відстань між підкладкою і мішенню становило 10 см. Додаткова негативна напруга, величина якої варіювалася в діапазоні від 0 до 1000 В, подавалася на кільцевій електрод, розташований в 1 см над поверхнею підкладки. Осадження плівок проводилося при кімнатній температурі. З вивчених залежностей товщини осаджених вуглецевих плівок від величини прискорюючої напруги було отримано, що товщина АВП досягає максимуму при прискорюючій напрузі 300 В. Подальше збільшення

негативного потенціалу на електроді приводить до різкого зменшення товщини осаджених покриттів. Очевидно, що коли енергія іонів вуглецю перевищує 300 еВ, починається процес розпилення поверхні покриттів прискореними частинками.

Для покриттів, осаджених без прискорювальної напруги, мікротвердість складає 34 ± 7 ГПа. Для покриттів, осаджених при прискорюючій напрузі 300 В спостерігається деяке зростання мікротвердості, хоча відмінності від вихідного зразка лежать в межах похибки експерименту. Подальше збільшення негативного потенціалу на електроді приводить до зниження мікротвердості АВП аж до 8 ГПа при прискорюючій напрузі 1000 В. Видно, що поверхня плівки, осадженої без прискорювальної напруги, має стовбчасту структуру з розміром структурних елементів кілька десятків нанометрів. Для плівки, осадженої при прискорюючій напрузі 300 В, конусоподібні стовпчасті елементи ще проявляються, але межі між ними згладжені. Нарешті, при прискорюючій напрузі 1000 В, спостерігається збільшення розмірів структурних елементів АВП та ще більше згладжування кордонів між ними. Структура плівки змінюється зі стовбчастої на рівновісну. Покриття, осаджене без прискорювальної напруги, характеризується сильним адгезійним зціпленням з матеріалом контртіла. В результаті спостерігається істотний абразивний знос сталевого інструменту. Середне

значення коефіцієнта тертя перевищує 0,4. Подача прискорює напруги 300 В призводить до помітного зниження адгезійної взаємодії між плівкою і контртіло. Коефіцієнт тертя знижується в 2 рази. Зменшується і знос покриття і контртіла. Для плівки, осадженої при прискорюючій напрузі 1000 В, після проходження початкової ділянки (~ 200 циклів) спостерігається різке зниження коефіцієнта тертя аж до 0,05. Схожий ефект спостерігається в і трактується як результат фазового переходу $sp^3 \rightarrow sp^2$ в поверхневому шарі АВП під впливом локального розігріву і пластичної деформації в зоні тертя. В результаті фазового переходу на поверхні індентора формується перехідна плівка з графітоподібною структурою, яка грає роль мастила. Наявність подібної плівки добре видно на мікрофотографії «відпрацьованого» індентора. Разом з тим, збільшення прискорюючої напруги до 1000 В призводить до зниження зносостійкості АВП. В результаті в центральній частині треку відбувається повне стирання покриття з поверхні підкладки. Спостережувані залежності топології поверхні і коефіцієнта тертя АВП від величини прискорюючої напруги можна пояснити з наступних позицій. АВП з високим вмістом sp^3 -зв'язаного вуглецю характеризуються наявністю на поверхні великої кількості обірваних зв'язків. В результаті в парі тертя алмазоподібні вуглецева плівка - сталь відбувається хімічна взаємодія поверхонь тертьових тіл, що приводить до зростання коефіцієнта

тертя і сильному абразивного зносу більш м'якого сталевго індентора. Опромінення в процесі осадження поверхні АВП іонами вуглецю, прискореними до енергії ~300 еВ, призводить до активізації процесів поверхневої дифузії і, як наслідок, до зменшення числа обірваних зв'язків на поверхні плівки. В результаті знижується взаємодія між плівкою і індентором. Опромінення поверхні АВП іонами вуглецю з енергією ~1000 еВ, призводить до активізації процесів об'ємної дифузії, в результаті яких відбувається не тільки зростання розмірів вуглецевих кластерів і замикання обірваних зв'язків, але і перехід частини атомів вуглецю в більш стабільний sp^2 -стан. Коефіцієнт тертя в парі АВП - сталева поверхня знижується, але в той же час знижуються твердість і зносостійкість покриття.

Висновки

Застосування методу газотранспортних реакцій, де активація газу йде за рахунок плазмового розряду дозволяє варіювати оптичні властивості плівок та їх твердість за рахунок зміни газу (толуол, метан, ацетилен), за рахунок додаткового напуску азоту та водню в реакційну камеру, а також за рахунок зміни напруги ВЧ- розряду.

В методі магнетронного розпилення на властивість АВП плівок впливають відстань між вуглецевою мішенню та підкладкою, потужність розряду та енергія іонів аргону. Змінюючи ці

параметри, можна регулювати твердість та прозорість АВП плівок.

В методі лазерного розпилення основне значення мають тип застосованого лазера, геометрія графітової мішені, кут розпилення, відстань мішень – підкладинка, наявність чи відсутність додаткових прискорюючих напруг.

Література

1. Ж.Р.Паносян, А.Ж.Хачатрян, Д.Б.айрапетян. Трехслойные антиотражающие алмазоподобные углеродные пленки на стекле. Известия НАН Армении, Физика, т.50, №1, с.96-104 (2015)
2. Т.С. Картапова, О.Р. Бакиева, В.Л. Воробьев, А.А. Колотов, О.М. Немцова. Характеризация тонких углеродных пленок на поверхности железа, сформированных

магнетронным напылением с ионно-лучевым перемешиванием. Физика твердого тела, 2017, том 59, вып. 3

3. Соломатин К.В. Получение тонких углеродных пленок путем конденсации пара, образующегося при лазерном воздействии на мишень. ЭФТЖ, т. 7, 2012
4. Г.А. Гусаков, В. К. Гончаров. Структура и свойства углеродных покрытий, полученных лазерно - плазменным осаждением при различных значениях ассистирующего ускоряющего напряжения. Материалы 9-й Междунар. конф., 20-22 сент. 2011 г. — Минск, 2011.