

Особенности синтеза и свойства алмазоподобных пленок, полученных ионно-лучевым методом

Н. Н. ФЕДОСЕНКО, Т. Н. ФЕДОСЕНКО

Отличительной особенностью алмазоподобных покрытий является сильная изменчивость свойств в зависимости от режимов и условий осаждения. Углерод способен образовывать прочные межатомные связи с различным типом гибридизации атомных орбиталей, которым соответствуют устойчивые, при нормальных условиях, кристаллические структуры (графит, карбин, алмаз). Химические потенциалы этих структур различаются незначительно. Поэтому, при осаждении твердой фазы из газовой среды конденсат, в общем случае, будет содержать фрагменты структуры, имеющие sp^3 – sp^2 – и sp – гибридные конфигурации. Большие перенасыщения в процессе роста пленок способствуют образованию метастабильных фаз, которые могут переходить, при определенных условиях, в более стабильные фазы, т.е. в углеродных пленках возможны твердофазные реакции типа $sp^3 \rightarrow sp^2$ и $sp \rightarrow sp^2$. Оптимизацией условий осаждения удается получить пленки с совокупностью уникальных механических, электрических, оптических характеристик, что открывает широкие перспективы для их технического применения.

Факторами, сдерживающими прогресс в использовании углеродных алмазоподобных пленок (АПП), являются:

1 высокие внутренние напряжения, противодействующие силам сцепления с подложкой, что ограничивает области используемых материалов подложек и не позволяет применять АПП в качестве защитных и просветляющих покрытий для наиболее востребованных механических и оптических элементов;

2 сложный и неоднородный состав пленок, что определяется наличием атомов углерода, находящихся в различных химических состояниях, а также присутствием в некоторых случаях химически связанного водорода [1].

Как известно, вещество считается аморфным, если оно не имеет упорядоченной структуры с размерами более 5 нм [2]. Для того, чтобы перевести вещество из кристаллического в аморфное состояние, достаточно изменить валентные углы, сохраняя при этом постоянную длину связи и координационное число. Аморфитизация материала при этом сопровождается уменьшением удельной плотности, что приводит к возникновению внутренних напряжений σ , которое определяется из соотношения

$$\sigma = K_v \frac{d\rho}{\rho};$$

где $\frac{d\rho}{\rho}$ – относительное изменение удельной плотности; K_v – коэффициент всестороннего сжатия, который пропорционален модулю Юнга (у алмаза максимален из всех известных материалов).

Параметром, определяющим характер изменения внутренних напряжений, является координационное число Z_k , которое для полупроводниковых и диэлектрических материалов изменяется от 2 до 4. Области $2 < Z_k < 3$ соответствуют перенапряженным аморфным материалам, а величина напряжений резко возрастает с увеличением Z_k . Отсюда следует, что химически связанный водород, присутствующий в растущей пленочной фазе, снижает внутреннее напряжение.

Среди известных методов нанесения АПП наибольший дефицит плотности характерен для пленок, получаемых с применением ВЧ потенциала осаждением из углеводородов [3] или распылением графита [4]. Слои, получаемые из ацетилена в плазме тлеющего разряда [5] или непосредственным ионным осаждением [6], имеют более высокую плотность.

При взаимодействии углеводородных ионов с подложкой их кинетическая энергия расходуется на разрыв С-С и С-Н связей. Важным, с точки зрения эксплуатационных характеристик пленок, является предотвращение дефектов, которые приводят к возникновению сжимающих напряжений, а их концентрация изменяется с увеличением энергии ионов и носит выраженный пороговый характер [7]. При увеличении энергии ионов выше энергии образования радиационных дефектов, составляющей 80 эВ, усиливаются вторичные процессы, при которых атом, выбитый из узла, оказывается способным к образованиям новых радиационных дефектов. При осаждении АПП из ионных пучков возможны два метода снижения внутренних напряжений в пленке:

1 из работ [6,7] следует, что с увеличением энергии осаждаемых ионов резко возрастают внутренние напряжения в осаждаемой пленке, в то время как ограничение энергии молекулярных ионов в пределах 70 эВ позволяет получать низкие внутренние напряжения;

2 вторым путем снижения внутренних напряжений σ является использование активации дефектов путем термического отжига. Эффективное решение проблемы внутренних напряжений путем осаждения на горячую подложку предложено в [8]. В случаях, когда нагрев подложек является нежелательным, производят ионный отжиг-бомбардировку растущей фазы ионами инертного газа или стимуляцию лазерным излучением [9].

В связи с изложенным выше, представляется перспективным исследование процесса нанесения АПП с помощью автономных источников, формирующих пучки ионов углеводородов. Высокая интенсивность при низких энергиях генерируемого потока ионов, сочетается с низким давлением остаточного газа в камере и предопределяет хорошую корреляционную зависимость свойств синтезируемых покрытий от режимов осаждения. Целью проводимых экспериментов было определение наиболее оптимальных режимов получения алмазоподобных углеродных пленок методом ионно-лучевого синтеза. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 1.

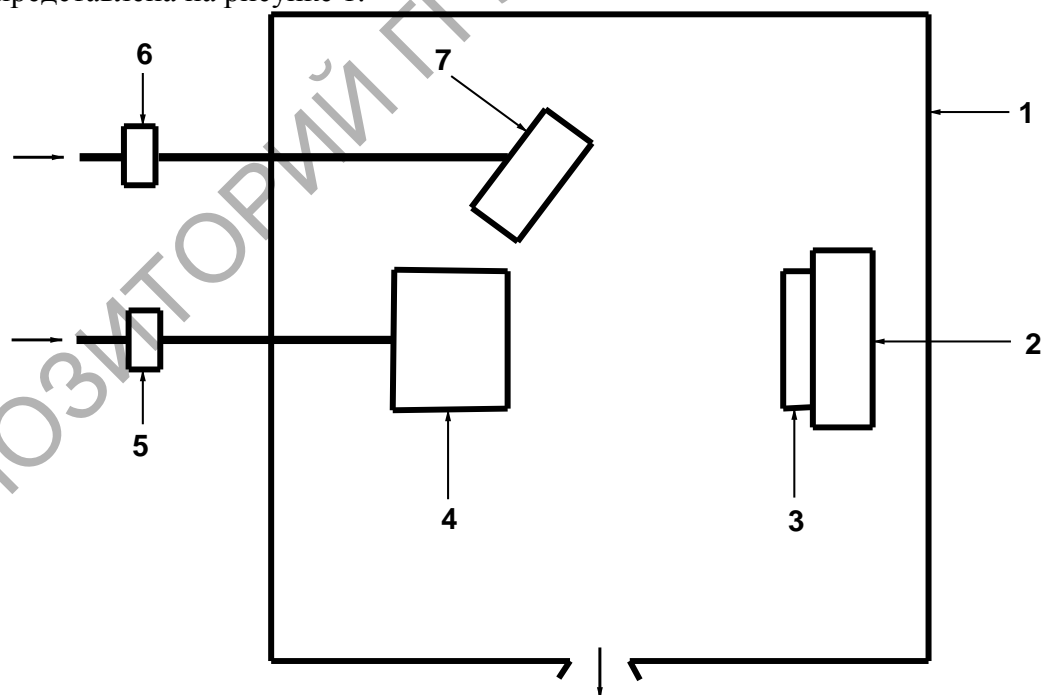


Рисунок 1 – Схема вакуумной установки ионно-лучевого синтеза углеродных алмазоподобных пленок: 1 – вакуумная камера; 2 – подложкодержатель, охлаждаемый водой; 3 – подложка; 4 – низкоэнергетический ионно-лучевой источник; 5, 6 – регуляторы расхода газа; 7 – высокоэнергетический ионно-лучевой источник.

В качестве рабочего газа использовались углеродсодержащие газы бутан, пропан, метан, пары толуола или их смесь с аргоном. Исследования показали, что наиболее оптимальными, с точки зрения качества, являются пленки, синтезированные из пропана. Выбор ионно-лучевого источника [10] для синтеза АПП был обусловлен тем, что присутствие в конденсирующемся потоке 1 – 2 % нейтральных частиц способствует заметной графитизации синтезируемых пленок [6]. Это подтверждает отсутствие алмазоподобных свойств у пленок, полученных распылением графита ионным пучком без бомбардировки растущей поверхности ионами инертных газов [11]. Таким образом, конденсирующийся поток должен состоять преимущественно из ионизированных частиц. Низкоэнергетический ионно-лучевой источник [10], выполненный по схеме торцевого холловского ускорителя с открытым анодным слоем, позволяет формировать пучок ионов с высокой степенью ионизации, что необходимо для минимизации нейтральной составляющей в потоке конденсируемого материала. Основная масса ионов в выбранном ионно-лучевом источнике лежит в интервале энергий 40 – 120 эВ, что, согласно [6, 7], обеспечивает максимальное содержание алмазной фазы в формирующейся пленке.

Для получения хорошей адгезии синтезируемых пленок к различным подложкам нами было внесено изменение в традиционную схему ионно-лучевого синтеза АПП [12, 13]. Для очистки поверхности подложек был применен высокоэнергетический ионный источник, конструкция которого представлена в работе [14].

Работа установки осуществляется следующим образом. Вакуумная камера 1 откачивается до остаточного давления $2-4 \cdot 10^{-3}$ Па; далее производится очистка поверхности подложек 3 ионами аргона с помощью высокоэнергетического ионного источника 7 в течение 5 мин. Параметры разряда ионного источника составляют: $U_a=2$ кВ, $I_a=40$ мА. Рабочий вакуум поддерживался в пределах $1-3 \cdot 10^{-2}$ Па. Аргон в ионный источник 7 подается через натекагель 6. После выключения высокоэнергетического ионного источника 7 через натекагель 5 в низкоэнергетичный ионный источник 4 подается углеродсодержащий газ (бутан, пропан, метан или их смесь с аргоном). Низкоэнергетический ионный источник позволяет формировать пучок ионов с энергией (20 – 200) эВ, имеющий угол разлета ионов (140-160)°. Параметры разряда ионного источника составляют: $U_a=110 - 150$ В, $I_a=2 - 4$ А. Для обеспечения максимальной адгезии пленки к подложке выключение высокоэнергетического ионного источника производилось постепенно. В течение 1 – 3 минут производилось осаждение АПП из низкоэнергетического источника 4 при работающем ионном источнике 7 с параметрами разряда $U_a=2$ кВ, $I_a=20$ мА. Подложки 3, поддерживаемые при комнатной температуре с помощью устройства для охлаждения водой 2, располагаются на расстоянии ~ 30 см от ионного источника 4. Покртия, полученные описанным способом, отличаются высокой равномерностью < 5% на площади до 100 см², светопропусканием в видимой и ИК областях спектра до 80% при толщине $d \sim 300$ нм. Скорость осаждения покрытий описанным методом достигала ~ 20 нм/мин.

Режимы нанесения АПП установлены экспериментально и обеспечивают хорошую воспроизводимость результатов и качество пленок. Было установлено, что при увеличении давления рабочего газа скорость синтеза алмазоподобной пленки линейно растет. Однако при скоростях нанесения АПП более 20 нм/мин полученные пленки обладают высокими внутренними напряжениями, что приводит к отслаиванию пленок. При уменьшении скорости нанесения покрытия внутренние напряжения снижаются. Влияние скорости нанесения АПП на величину внутренних напряжений объясняется тем, что процесс конденсации на подложке превалирует над процессом формирования структуры пленки, что приводит к образованию кратных связей и как следствие, росту внутренних напряжений.

Наиболее оптимальные скорости синтеза АПП установлены экспериментально и составляют ~20 нм/мин, что соответствует давлению рабочего газа $1-2.5 \cdot 10^{-2}$ Па. Увеличение скорости роста выше указанного предела приводит к отслаиванию синтезированных пленок, а снижение не технологично. Выбор параметров разряда ионного источника $U_a=110-150$ В, $I_a=2-4$ А обусловлен максимальным содержанием в ионном потоке ионов с энергиями 60-80 эВ. Увеличение анодного напряжения выше 150 В приводит к увеличению энергии конденсирующихся ионов и образованию в формирующейся пленке значительного числа дефектов

типа атом в междоузлии, вакансий и дивакансий, что, в свою очередь, приводит к большим внутренним напряжениям в формирующейся пленке. Присутствие ионов с энергией менее 25 эВ при снижении анодного напряжения менее 110 В приводит к формированию в пленке структуры графита. Ионно-лучевой синтез углеродных алмазоподобных пленок при соблюдении указанных параметров формирования позволяет получать АПП с приемлемыми для промышленного использования оптическими и механическими свойствами.

Abstract. In this paper peculiarities of carbon diamond-like films formation by ion-beam synthesis are considered. Strong changeability of properties in accordance with deposition regimes and conditions is the characteristic feature of diamond-like carbon coatings. Carbon can form strong interatomic bonds with different types of atomic orbitals hybridization, which corresponds to stable under normal conditions crystal structures (graphite, carbon, diamond). Chemical potential of these structures doesn't differ significantly. That is why during solid phase deposition from the gas phase in the general case condensate will contain structure fragments with sp^3 -, sp^2 - and sp - hybrid configurations. Strong supersaturation during film growth promotes formation of metastable phases, which can transfer at certain conditions to more stable phases, i.e. in carbon films solid state reactions of $sp^3 \rightarrow sp^2$ and $sp \rightarrow sp^2$ type are possible. Optimization of deposition conditions allows forming films with unique complex of mechanical, electrical, optical characteristics, which opens up wide prospects for their technical application.

Литература

1. Балаков А.В. Алмазоподобные углеродные покрытия: проблемы и достижения // ОМП.-1989.-№6.-С.48-56.
2. Мотт Н., Дэвис Э. Элементарные процессы в некристаллических веществах.- М.:Мир,1982.-232с.
3. Taube K. Carbon-based coatings for dry sheet-metal working // Surface and Coatings Technology.-1998.-V.98.-P.976-984.
4. Erickson L.C. Correlation between microstructural parameters, micro-mechanical properties and wear resistance of plasma sprayed ceramic coatings / L.C. Erickson, H.M. Hawthorne, T. Troczynski // Wear, 2001. – Vol. 250, № 1-12. – P. 569-575.
5. Hieke A. Diamantähnliche kollenstoffsichten (DLC) – verschleißfest und reibarm // Tribologische Schichten-Innovative Schmierstoffe der Zukunft: Tagungsunterlagen von 1 Workshop 10. November 1999 J. / Fraunhofer Institut Schicht – und Oberflächentechnik, Braunschweig.-1999.-P.4.
6. CVD-process by hollow cathode glow discharge / A. Hellmich, T. Jung, A. Kielhorn, M. Ribland // Surface and Coatings Technology. – 1998.-V.98.-P.1541-1546.
7. Бакай А.С., Стрельницкий В.Е. О структуре углеродных пленок, образуемых при осаждении быстрых ионов // ЖПС,Т.55.№7.1990.С.2414-2416.
8. Effects of substrate temperature of amorphous carbon films / N.H.Cho, D.K.Veirs, S.W.Ager et al. // J.Appl.Phys.-1992.V.71,№ 5.-P.2243-2248.
9. А. В. Рогачев, Н.Н. Федосенко, Н.И. Саян, Д.Л. Горбачев, Д.Г. Пилипцов Кинетические закономерности формирования структуры углеродных алмазоподобных пленок из лазерного эрозионного факела // INTERMATIC – 2005: Матер. Междунар. науч.-техн. конф. «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения», г. Москва, 25-28 октября 2005 г. – М.: МИРЭА, 2006. – Ч 1. – С. 143-147.
10. Свадковский И.В. Ионно-плазменные методы формирования тонкопленочных покрытий: Монография/ Под ред. А.П.Достанко. – Мн.: Бестпринт, 2002. – 214с.
11. Fukui H. An investigation of the wear track on DLC (cc-C:H) film by time-of-flight secondary ion mass spectroscopy / H. Fukui, M. Irie, Y. Utsumi, K. Oda, H. Ohara // Surf. Coat. Technol. – 2001. – Vol. 146-147. – P. 378-383.

12. Production of diamond like carbon films using energetic beams / V.J.Shiripov, V.V.Pankov, I.V.Svadkovski, A.E.Koklov, S.M.Zavadski, G.N.Fedosenco // Chemical Vapor Deposition.-1996. ,V.4.,№ 4. – P.311-317.

13. Применение энергетичных пучков для получения алмазоподобных углеродных пленок / А.П.Достанко, В.А.Емельянов, Г.Н.Федосенко и др.// Электронная обработка материалов.-1996.-№2.-С. 35-37.

14. Получение алмазоподобных углеродных пленок с применением энергетических пучков / В.Я.Ширипов, В.В.Панков,И.В.Сватковский, С.М.Завадский, Г.Н.Федосенко // C-BN and Diamond Crystallization under Reduced Pressure.Тез.докл.Межд.конф.-Варшава,1995.-С.123.

Гомельский государственный
университет им. Ф. Скорины

Поступило 15.10.08

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ