

04;05;11;12

## Свойства алмазоподобных пленок, полученных в барьерном разряде при атмосферном давлении

© С.П. Бугаев, А.Д. Коротаев, К.В. Оскомов, Н.С. Сочугов

Институт сильноточной электроники СО РАН,  
634055 Томск, Россия

(Поступило в Редакцию 23 февраля 1996 г.)

Из газообразных углеводородов в барьерном разряде при атмосферном давлении получены алмазоподобные пленки. Проведены исследования покрытий методами просвечивающей электронной микроскопии, дифракции электронов и абсорбционной ИК спектроскопии. Изложена методика определения количественных характеристик пленок (доля водорода, соотношение разных видов углерод-углеродных связей и углеводородных групп) с помощью эталонных образцов. Покрытия с наилучшими характеристиками получены из метана (отношение атомов водорода и углерода  $H/C = 1.04$ , доля алмазоподобных и графитоподобных связей  $sp^3 : sp^2 = 100\% : 0\%$ ) и из смеси ацетилена и водорода в соотношении 1 : 19 ( $H/C = 0.73$ ,  $sp^3 : sp^2 = 68\% : 32\%$ ).

### Введение

Алмазоподобные пленки (АПП) привлекают к себе значительное внимание благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокая твердость (до 100 ГПа), низкие износ и коэффициент трения, высокое удельное сопротивление, химическая инертность и коррозионная стойкость, большой коэффициент теплопроводности, биосовместимость. Сегодня имеется достаточно широкий набор способов получения АПП [1].

Впервые алмазоподобные пленки были получены осаждением из пучков ионов углерода [2]. Пленки состояли практически полностью из атомов углерода ( $a$ -С пленки) с алмазной гибридизацией валентных электронов ( $sp^3$ -гибридизация), но размеры кристаллографически упорядоченных областей не превышали нескольких десятков нанометров. Свойства  $a$ -С пленок удалось улучшить благодаря использованию пучка ионов аргона для распыления графитовой мишени (с последующим осаждением атомов углерода на подложку) и для воздействия на покрытие во время роста [3]. Алмазоподобные пленки, полученные методами химического осаждения из газообразных углеводородов, активированных с помощью радиочастотной [4], микроволновой [5] и других видов плазмы, содержат значительное количество водорода (до 50 ат%) и состоят из нескольких фаз (мелкодисперсных алмазной, графитовой и полимерной). Тем не менее такие покрытия по ряду свойств близки к алмазу и называются аморфными алмазоподобными гидрогенизированными пленками, или  $a$ -С:H пленками.

Использование вакуумных плазменных методов для получения АПП определяет производительность и стоимость этих технологий. В связи с вышесказанным представляются оправданными попытки получения АПП с помощью электрических разрядов при атмосферном давлении. В литературе имеются сообщения о получении углеродных пленок в радиочастотной плазме [6], плазме дугового разряда [7], в пламени ацетиленовой горелки [8] и в барьерном разряде [9] при атмосферном давлении.

Кроме простоты барьерного разряда привлекательным моментом является возможность нанесения АПП на легкоплавкие подложки. Однако в настоящее время не существует данных о структуре и свойствах углеродных покрытий, получаемых в барьерном разряде при атмосферном давлении. Получение этой информации является целью данной работы.

### Методика экспериментов

Нанесение углеродных пленок в барьерном разряде производилось в реакционной камере (рис. 1), которая состояла из двух плоскопараллельных электродов 1 и 2, расположенных между ними диэлектрическим барьером 3 (стеклянной пластиной толщиной 1.5 мм) и вакуумно-уплотненным (6) газовым промежутком 4 толщиной около 1 мм, через который с помощью системы ввода-вывода 5 прокачивался реакционный газ ( $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_2 + H_2$ ,  $C_2H_2 + Ar$ ). Давление в камере равнялось атмосферному. При подаче на высоковольтный электрод однополярных микросекундных импульсов напряжения длительностью 100–200 мкс, амплитудой  $U$  от  $-17$  до  $+17$  кВ и частотой повторения  $f = 0.2–3$  кГц в газовом промежутке возникал барьерный разряд. Реакционный газ при этом подвергался диссоциации, а из образовавшихся радикалов на диэлектрическом барьере

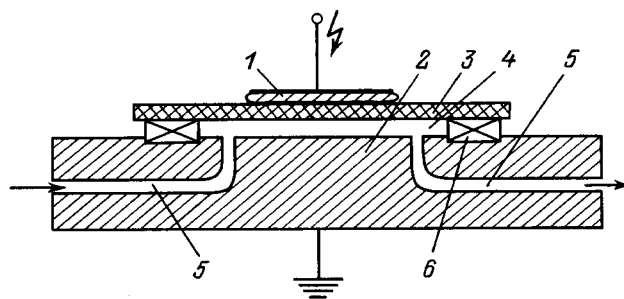


Рис. 1. Реакционная камера.

и на заземленном электроде осаждались углеродные пленки.

Было установлено, что на катоде образуются покрытия лучшего качества, чем на аноде, причем их качество, как и в [9], улучшается с ростом напряжения пробоя газового промежутка. Это, по-видимому, связано с пространственной неоднородностью барьерного разряда [10]. Исходя из этого все последующие эксперименты по нанесению покрытий проводились при  $U = -17$  кВ и  $f = 1$  кГц. Расход газа составлял 3–4 л/ч. Дальнейшее повышение частоты повторения импульсов  $f$  приводило к уменьшению напряжения пробоя газового промежутка вследствие остаточной ионизации газа, а при понижении  $f$  не происходило каких-либо изменений кроме замедления скорости роста покрытий. Изменение расхода газа в пределах 1–30 л/ч также не сказывалось на качестве пленок.

Полученные покрытия исследовались методами просвечивающей электронной микроскопии, дифракции электронов и абсорбционной ИК спектроскопии. Так как углеродные алмазоподобные пленки обычно являются аморфными, то наиболее полную информацию об их структуре и химическом составе дают спектроскопические методы: комбинационное рассеяние света (рамановская спектроскопия) [11], оже-спектроскопия [12], спектроскопия потерь энергии электронов [13] и другие. Абсорбционная ИК спектроскопия является одним из наиболее информативных и в то же время достаточно простым и доступным методом исследования  $a$ -C:H пленок.

Для количественного и качественного анализа структуры и состава  $a$ -C:H пленок используется область валентных колебаний C–H связей. Известно, что частота и интенсивность поглощения отдельной C–H связи зависят не от элементного и фазового состава покрытия в целом, а только от состояния атома углерода, непосредственно соединенного с атомом водорода (тип его электронной гибридизации  $sp^3$ ,  $sp^2$  или  $sp$  и тип углеводородной группы, в которую он входит  $CH_3$ ,  $CH_2$  или  $CH$ ) [14]. Концентрация любой из перечисленных выше разновидностей C–H связей пропорциональна абсорбционному интегралу, вычисленному в области валентных колебаний данного типа связи [15],

$$n_i = A_i \int [(\alpha(k)/k)dk]_i, \quad (1)$$

где  $\alpha(k)$  — коэффициент поглощения,  $k$  — волновое число,  $A_i$  — коэффициент пропорциональности.

В [16] на этом основании предложена формула для определения отношения атомов водорода к атомам углерода

$$H/C = 1/96 (\text{см}^{-1}) \int (\alpha(k)/k)dk. \quad (2)$$

Однако, согласно работе [15], в которой проведен подробный теоретический и экспериментальный анализ поведения различных Si–H групп в  $a$ -Si:H пленке при

ИК спектроскопии, интенсивности поглощения Si–H связей в SiH, SiH<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub> существенно различаются. Это заставляет предположить, что коэффициенты пропорциональности  $A_i$  для A–C:H пленки также будут неодинаковы, следовательно формула (2) в общем случае неприменима. Последующие эксперименты подтвердили эти предположения.

Так как зависимость коэффициента поглощения от волнового числа для каждого вида C–H связи приблизительно описывается кривой Лоренца, центр которой соответствует характеристической частоте поглощения [15], то формулу (1) можно переписать в виде

$$n_i = A_i S_i / k_i, \quad (3)$$

где  $S_i$  — площадь под кривой;  $k_i$  — волновое число, соответствующее характеристической частоте поглощения для данного типа C–H связи.

Теперь коэффициенты пропорциональности  $A_i$  легко найти из (3), проведя разбиение спектрограммы вещества известного химического состава и плотности на кривые Лоренца (используя табличные значения  $k_i$ ), вычислив соответствующие площади  $S_i$  и рассчитав концентрации  $n_i$  соответствующих типов C–H связей по табличным данным.

Такая процедура была проведена нами для тонких пленок полипропилена и полистирола. Зависимости  $\alpha(k)$  получали из спектрограмм, снятых с помощью инфракрасного спектрометра ИКС-29. Разбиение на кривые Лоренца проводилось с помощью программного пакета ORIGIN, значения  $k_i$  брались из [14]. Таким образом, нам удалось получить коэффициенты пропорциональности  $A_i$  для углеводородных групп  $sp^3CH_3$  (a) (2960),  $sp^3CH_2$  (a) (2925),  $sp^3CH$  (2900),  $sp^3CH_3$  (c) (2870),  $sp^3CH_2$  (c) (2850),  $sp^2CH$  (3030) (здесь  $sp^3$ ,  $sp^2$  и  $sp$  — тип гибридизации атома углерода; цифры в скобках — волновое число в  $\text{см}^{-1}$ , соответствующее характеристической частоте поглощения связи; (a) и (c) обозначают антисимметричные и симметричные колебания). Из-за отсутствия эталонных тонких пленок, содержащих группы  $sp^2CH_2$  (3080) и  $spCH$  (3300), прямой эксперимент по определению для них коэффициентов пропорциональности не проводился. Эти величины, согласно [14], примерно совпадают с коэффициентами пропорциональности для  $sp^2CH$  (3030) и  $sp^3CH_2$  (2925) соответственно, что и было нами использовано в расчетах. Необходимо учитывать, что антисимметричные и симметричные колебания относятся к одному и тому же типу CH группы, и в расчетах использовать какой-либо один вид колебаний.

Теперь, получив из спектрограммы неизвестной углеводородной пленки зависимость  $\alpha(k)$  и разбив ее согласно вышеприведенному списку частот, из (3) можно найти  $n_i$ , так как коэффициенты пропорциональности  $A_i$  для всевозможных C–H связей уже известны. Далее легко вычислить отношения углеводородных групп разного типа ( $CH_3 : CH_2 : CH$ ), углерод-углеродных связей разной гибридизации ( $sp^3 : sp^2 : sp$ ) и отношение атомов водорода

к атомам углерода

$$H/C = 12/(\rho/(\sum n_i \cdot 1_u) - 1), \quad (4)$$

где  $\rho$  — плотность пленки,  $1_u$  — атомная единица массы.

Данный подход дает, по нашему мнению, более точные количественные характеристики углеводородных пленок в общем случае.

## Результаты экспериментов и их обсуждение

При использовании в качестве реакционного газа метан скорость осаждения углеводородной пленки составила около 2 мкм/ч. Плотность покрытия, измеренная методом погружения после его отделения от подложки, составила 1.3 г/см<sup>3</sup>. Исследования методами просвечивающей электронной микроскопии показали, что покрытия имеют мелкодисперсную, аморфную структуру (рис. 2). Видно, что покрытие неоднородно по плотности и, скорее всего, состоит из нескольких фаз. Дифракционная картина, полученная с участка покрытия, представляет собой два диффузных кольца, центры которых соответствуют межплоскостным расстояниям 2.08 и 1.18 Å. В [17] теоретически и экспериментально показано, что данная картина характерна для алмазоподобных пленок, в которых размеры областей когерентного рассеяния электронов не превышают 5–10 Å.

Зависимость коэффициента поглощения от волнового числа в области валентных колебаний C–H связей для покрытия, полученного в барьерном разряде из метана, показана на рис. 3. Разбиение  $\alpha(k)$  на составляющие обозначено штриховыми линиями. Расшифровка буквенных обозначений была дана выше.

Расчеты по формуле (4) показывают, что данное покрытие содержит значительное количество водорода ( $H/C = 1.04$ ). Из (3) получены соотношения углеводородных групп и C–C связей  $CH_3 : CH_2 : CH = 26\% : 12\% : 62\%$ , а алмазоподобные связи составляют 100%. Это подтверждает предположение [18], что высокое содержание водорода в пленке и в газовой фа-

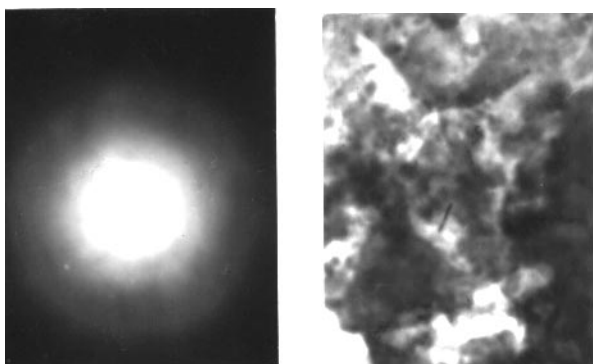


Рис. 2. Участок покрытия, осажденного из метана, и соответствующая дифракционная картина, полученные методами просвечивающей электронной микроскопии.

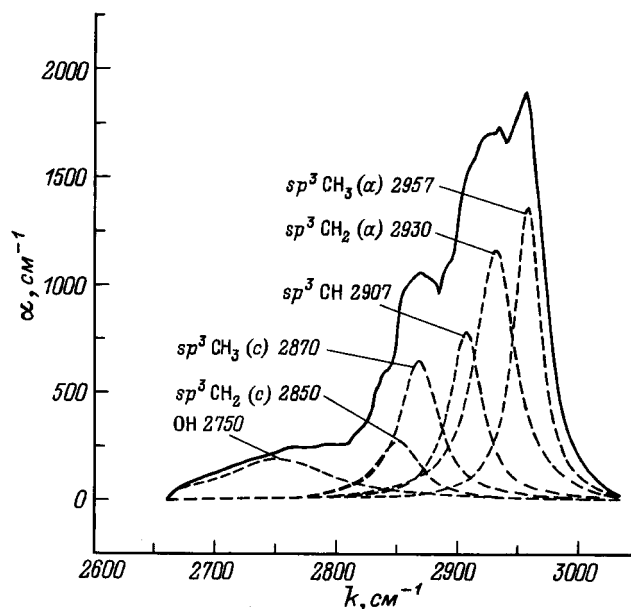
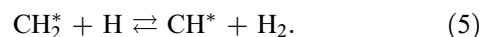
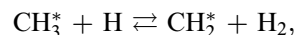
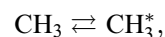


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения от волнового числа для пленки, полученной из метана, и ее разбиение на составляющие.

зе ( $H/C = 4$ ) способствует образованию преимущественно алмазоподобных связей. Положительную роль здесь играет также изначальная  $sp^3$ -гибридизация углерода в молекуле метана. Относительно высокое содержание  $CH_3$  групп в покрытии говорит о преимущественно метильном механизме его образования [19]. Метильные радикалы, участвующие в образовании пленки в барьерном разряде, как и в любой неравновесной плазме, появляются вследствие диссоциации молекул метана электронным ударом. Наличие  $CH_2$  и  $CH$  групп объясняется активным удалением связанного водорода с поверхности покрытия в процессе роста (\* — радикалы, включенные в пленку) [20]



Широкая полоса поглощения вблизи  $2750\text{ см}^{-1}$  на рис. 3 свидетельствует о наличии в пленке кислорода, включение которого объясняется недостаточной степенью чистоты метана. Хроматографический анализ показал наличие в  $CH_4$  около 1 об.% кислорода. Если учесть его высокую химическую активность, то этого вполне достаточно для ухудшения свойств покрытия и прежде всего адгезии. Все атомы углерода в рассматриваемом покрытии имеют  $sp^3$ -гибридизацию, тогда как для типичных  $a$ -C:H пленок отношение  $sp^3/sp^2$  лежит в пределах от 1 до 4 [21]. Плотность пленки ( $1.3\text{ г/см}^3$ ) была выше, чем у большинства полимеров ( $0.95\text{ г/см}^3$ ), но ниже, чем у твердых алмазоподобных пленок ( $> 1.7\text{ г/см}^3$ ) [22].

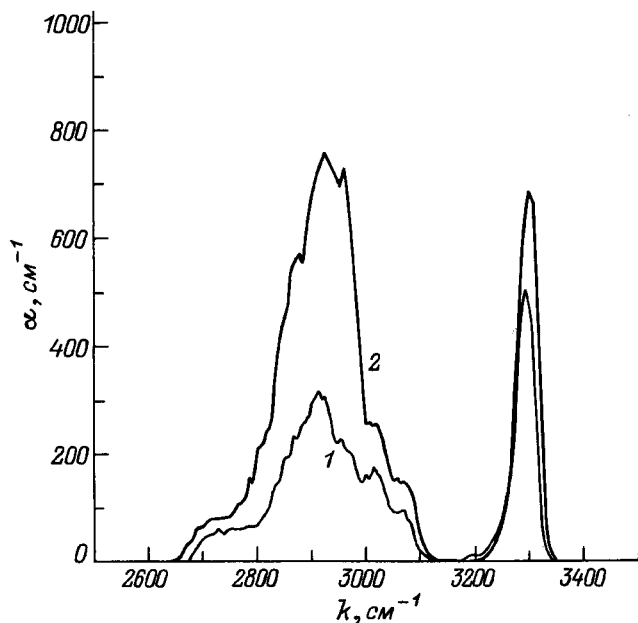


Рис. 4. Зависимости коэффициентов поглощения от волнового числа для покрытий, осажденных в барьерном разряде. 1 —  $C_2H_2$ , 2 — 7%  $C_2H_2$  + 93% Ar.

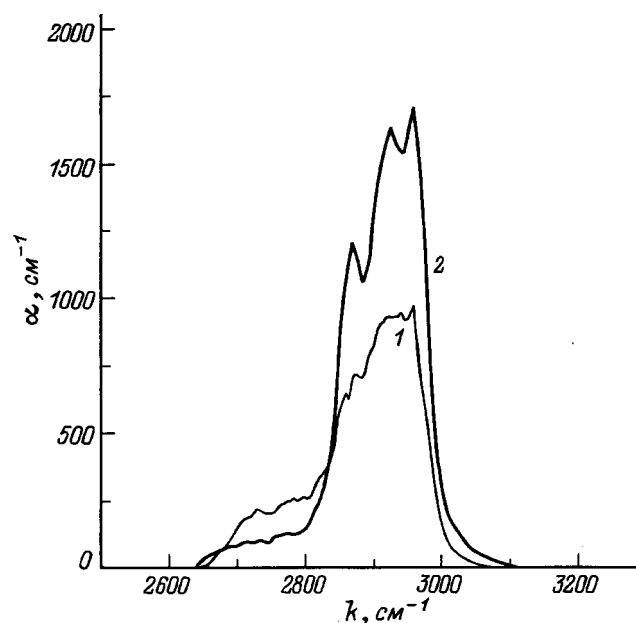


Рис. 5. Зависимости коэффициентов поглощения от волнового числа для покрытий, осажденных в барьерном разряде. 1 — 5%  $C_2H_2$  + 95%  $H_2$ , 2 — 2.5%  $C_2H_2$  + 97.5%  $H_2$ .

Поэтому можно предположить, что покрытие состоит из смеси по крайней мере двух фаз: полимерной, характеризующейся большим содержанием водорода и мелкодисперсной алмазной. Доля водорода в покрытии превышает среднее значение для твердых алмазоподобных пленок ( $H/C = 0.3-0.5$ ), но находится вблизи верхней границы интервала допустимых значений  $H/C$ , так как существуют сообщения об  $a-C:H$  пленках твердостью 30–40 ГПа, содержащих 50–60 ат% водорода [22,23]. Таким образом, углеродные покрытия, синтезированные нами в барьерном разряде из метана можно отнести к классу алмазоподобных  $a-C:H$  пленок.

Резкое увеличение скорости роста покрытия (до 60 мкм/ч) при замене метана на ацетилен согласуется с экспериментальными результатами других авторов [24] и объясняется тем, что энергия активации для роста пленки из  $C_2H_2$  меньше, чем та же величина для  $CH_4$  [25]. Зависимость коэффициента поглощения пленки, полученной из ацетилена, от волнового числа (рис. 4) отличается от аналогичной зависимости для пленки, полученной из метана (рис. 3), присутствием значительного количества графитовой (полосы поглощения вблизи 3020 и 3070  $cm^{-1}$ ) и карбиновой фаз (330  $cm^{-1}$ ). Соотношение типов  $C-C$  связей и  $CH$  групп составило  $sp^3 : sp^2 : sp = 34\% : 55\% : 11\%$  и  $CH_3 : CH_2 : CH = 5\% : 13\% : 82\%$  соответственно. Плотность покрытия составила около 1.2 г/см<sup>3</sup>. Несмотря на довольно низкое содержание водорода ( $H/C = 0.66$ ), эти пленки нельзя назвать алмазоподобными, так как в них велика доля графитовой и карбиновой фаз.

Даже сильное разбавление ацетилена аргоном (7%  $C_2H_2$  + 93% Ar) не приводит к каким-либо

положительным изменениям в структуре пленки. На фоне незначительного увеличения доли алмазоподобных связей за счет уменьшения карбиновых ( $sp^3 : sp^2 : sp = 39\% : 54\% : 7\%$ ) и связанного с этим уменьшения процентного содержания групп  $CH$  ( $CH_3 : CH_2 : CH = 6\% : 19\% : 75\%$ ) (рис. 4) резко возрастает относительное количество водорода в пленке ( $H/C = 1.30$ ). Причиной этому, возможно, является увеличение средней энергии электронов в разряде. Подобный эффект — увеличение степени электронной диссоциации молекул углеводородного газа при разбавлении его аргоном наблюдался и моделировался в дуговом плазменном реакторе [20].

Разбавление ацетилена водородом также не приводило к каким-либо существенным изменениям вплоть до 5%  $C_2H_2$  в  $H_2$ . На рис. 5 приведена зависимость коэффициента поглощения от волнового числа для покрытия, полученного в барьерном разряде из смеси 5%  $C_2H_2$  + 95%  $H_2$ . Скорость роста пленки снизилась до 20 мкм/ч, а ее плотность составила 1.3 г/см<sup>3</sup>. По сравнению с двумя предыдущими образцами в пленке не зафиксировано карбиновой фазы, количество графитоподобного углерода также значительно уменьшилось ( $sp^3 : sp^2 : sp = 68\% : 32\% : 0\%$ ). Увеличение доли групп  $CH_3$  и  $CH_2$  ( $CH_3 : CH_2 : CH = 22\% : 12\% : 66\%$ ), а также увеличение количества алмазоподобных связей говорит о том, что идет процесс насыщения атомарным водородом ненасыщенных углерод-углеродных связей ( $C \equiv C, C = C$ ). При этом содержание водорода в покрытии остается низким ( $H/C = 0.73$ ), так как имеет место удаление связанного водорода из пленки при взаимодействии его с атомарным водородом, присутствующим в

разряде. Таким образом, если не принимать во внимание наличие неизвестного количества примеси кислорода (полоса поглощения вблизи  $2750 \text{ см}^{-1}$ ), покрытие имеет параметры, типичные для алмазоподобных  $a\text{-C:H}$  пленок.

Дальнейшее увеличение содержания водорода в реакционной смеси ( $2.5\% \text{C}_2\text{H}_2 + 97.5\% \text{H}_2$ ) наряду с увеличением доли алмазоподобных связей ( $sp^3 : sp^2 : sp = 89\% : 11\% : 0\%$ ) приводит к росту отношения атомов Н/С в пленке до  $\text{H/C} = 1.45$  (рис. 5). Углеводородные группы соотносятся как  $\text{CH}_3 : \text{CH}_2 : \text{CH} = 18\% : 11\% : 71\%$ . Совокупность параметров позволяет отнести это покрытие к полимероподобным  $a\text{-C:H}$  пленкам.

## Выводы

Аморфные алмазоподобные гидрогенизированные покрытия ( $a\text{-C:H}$  пленки) были синтезированы с большими скоростями роста (десятки мкм/ч) в барьерном разряде при атмосферном давлении из углеводородных газов. Покрытия с наилучшими свойствами получены из метана и из смеси  $5\% \text{C}_2\text{H}_2 + 95\% \text{H}_2$ , которая является оптимальной ацетиленово-водородной смесью для барьерного разряда.

Для определения химического состава и других количественных характеристик пленок использовались данные ИК спектроскопии. Применена усовершенствованная методика, основанная на использовании эталонных углеводородных покрытий. Для покрытия, полученного из метана  $\text{H/C} = 1.04$ ,  $sp^3 = 100\%$ , а для покрытия из смеси  $5\% \text{C}_2\text{H}_2 + 95\% \text{H}_2$   $\text{H/C} = 0.73$  и  $sp^3 : sp^2 = 68\% : 32\%$ . По совокупности параметров эти пленки можно отнести к алмазоподобным, что подтверждают исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

## Список литературы

- [1] Aisenberg S. // J. Vac. Sci. Technol. 1990. Vol. A8. N 3. P. 2150–2154.
- [2] Aisenberg S., Chabot R. // J. Appl. Phys. 1971. Vol. 42. P. 2953.
- [3] Spencer E., Schmidt P. // Appl. Phys. Lett. 1976. Vol. 29. P. 118.
- [4] Zhiao Z. // Vacuum. 1990. Vol. 40. N 6. P. 505.
- [5] Moller W. // Proc. of 3<sup>rd</sup> TATF. Strasbourg (France), 1991. P. 273.
- [6] Owano T.G., Kruger C.H. // Plasma Chem. & Plasma Processing. 1993. Vol. 13. N 3. P. 433–446.
- [7] Baldwin S.K., Owano T.G. // Appl. Phys. Lett. 1995. Vol. 67. N 2. P. 194–196.
- [8] Oakes D.B., Butler J.E. // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 69. N 4. P. 2602–2610.
- [9] Schwarz R., Salge J. // Proc. of ISPC 11. Loughborough (England), 1993. P. 1071–1076.
- [10] Gibalov V., Braun D. // Proc. of ISPC10. Bochum (Germany), 1991. Vol. 3.2. P. 7.1–7.6.
- [11] Kumar S. // Appl. Phys. Lett. 1991. Vol. 58. N 17. P. 1836–1838.
- [12] Слепцов В.В., Елинсон В.М., Ивановский Г.Ф. // Вакуумная техника и технология. 1992. Т. 2. № 4. С. 69–72.
- [13] Cuomo J.J., Doyle J.P. // Appl. Phys. Lett. 1991. Vol. 58. N 5. P. 466–468.
- [14] Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Л., 1963. 590 с.
- [15] Cardona M. // Phys. Stat. Sol. (B). 1983. Vol. 118. N 2. P. 463–481.
- [16] Zou J.W., Schmidt K. // J. Appl. Phys. 1989. Vol. 67. N 1. P. 487–494.
- [17] Чайковский Э.Ф., Пузиков В.М., Семенов А.В. // Arch. Nauki o Materialach. 1986. Vol. 7. N 2. P. 187–190.
- [18] Dischler B., Bayer E. // J. Appl. Phys. 1990. Vol. 68. N 3. P. 1237–1241.
- [19] Goodwin D.G. // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 74. N 11. P. 6888–6894.
- [20] Манкелевич Ю.А., Рахимов А.Т., Суетин Н.В. // Физика плазмы. 1995. Т. 21. № 10. С. 921–927.
- [21] Jiang X., Reichelt K. // J. Appl. Phys. 1990. Vol. 68. N 3. P. 1018–1022.
- [22] Catania P., Sampour Y. // Proc. of CIP 93. Antibes (France), 1993. P. 116–120.
- [23] Hat M., Lou K. // J. Vac. Sci. Technol. 1990. Vol. A8. N 3. P. 2149–2154.
- [24] Buuron A., Schram D. // Proc. of CIP 93. Antibes (France), 1993. P. 89–91.
- [25] Дерягин Б.В., Федосеев Д.В. Рост алмаза и графита из газовой фазы. М.: Наука, 1977. 115 с.