

УДК 539.231

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ PVD И PACVD МЕТОДАМИ

Плотников С.А., Рубштейн А.П., Владимиров А.Б.

*ФГБУН «Институт физики металлов имени М.Н. Михеева» Уральского отделения
Российской академии наук, Екатеринбург, e-mail: sp555555@mail.ru*

Исследованы оптические и прочностные свойства алмазоподобных углеродных пленок, полученных из плазмы несамостоятельного разряда смеси ацетилена с различными газами (аргоном, кислородом и азотом) (а-С:Н) и импульсным дуговым распылением графита (та-С). Для исследования пленок были использованы методы эллипсометрии, ИК спектроскопии (инфрокрасной спектроскопии), КРС спектроскопии (спектроскопии комбинированного рассеянного света) и спектрометрии в видимом диапазоне света. Прочностные характеристики пленок определялись методом наноиндентирования. Определены основные оптические характеристики пленок и выявлена их зависимость от условий их осаждения. Прозрачность алмазоподобных пленок в видимом диапазоне волн зависит от способа и условий их осаждения. Наиболее прозрачные а-С:Н пленки получены методом деструкции углеводородов. Наибольшее влияние на прозрачность имеет водород. С увеличением напряжения несамостоятельного разряда падает содержание водорода в пленках, которое сопровождается падением прозрачности пленок. Пленки а-С типа наиболее твердые, но имеют низкую прозрачность. Повышение прозрачности таких пленок может быть обеспечено применением фильтрованного пучка ионов углерода. Сделан сравнительный анализ а-С:Н и та-С пленок. Лучшее сочетание твердости и прозрачности имеют многослойные системы, состоящие из чередующихся а-С:Н и та-С слоев. Такие пленки могут быть рекомендованы для улучшения эксплуатационных свойств стекол.

Ключевые слова: водородсодержащие углеродные пленки, алмазоподобные углеродные пленки, несамостоятельный разряд, оптические свойства

OPTICAL PROPERTIES OF CARBON FILMS DEPOSITED BY PVD AND PACVD TECHNOLOGY

Plotnikov S.A., Rubshteyn A.P., Vladimirov A.B.

*Federal State Budgetary Institution of Science «M.N. Mikheev Institute of Metal Physics
of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences», Ekaterinburg, e-mail: sp555555@mail.ru*

There were studied optical and mechanical properties of a-C:H films obtained by destruction of mixed an acetylene and working gas (argon, nitrogen or oxygen) and ta-C films obtained by pulse arc of graphite. The methods of ellipsometry, IR spectroscopy, Raman spectroscopy and spectrometry in the visible light range were used to study the films. The strength characteristics of the films were determined by the nanoindentation method. The physical properties of the films (optical characteristics) depend on deposition condition. The transparency of diamond-like films in the visible wave range depends on the method and conditions of their deposition. The most transparent a-C:H films are obtained by the method of hydrocarbon destruction. Hydrogen has the greatest impact on transparency. With the increase of the voltage of the non-self-sufficient discharge, the hydrogen content in the films decreases, which is accompanied by the fall of the transparency of the films. A-C type films are the most solid, but have low transparency. Increasing the transparency of such films can be provided by the use of a filtered carbon ion beam. Comparison of a-C:H films with ta-C films is made. The best combination of hardness and transparency have multilayer systems consisting of alternating a-C:H and ta-C layers. Obtained films can be recommended to improve the performance properties of glass.

Keywords: hydrogen carbon films, diamondlike carbon films, non self discharge, optical properties

Нанокompозитные пленки, в частности алмазоподобные углеродные а-С:Н и та-С, применяются для полезной модификации поверхности различных материалов. Одной из многочисленных областей применения а-С:Н пленок является защита поверхности изделий из прозрачных материалов (например, стекло, полимеры) от механических повреждений с сохранением прозрачности. Создание таких пленок – научно-техническая задача, сложность которой обусловлена как физико-химическими процессами в нанослоях пленки при конденсации, так и процессами в плазме, из которой формируется алмазоподобная структура пленки. Выделяют два основных типа алмазоподобных пленок:

гидрогенизированный или водородосодержащий алмазоподобный углерод (а-С:Н, та-С:Н) [1, 2] и алмазоподобный углерод без примеси водорода (а-С, та-С) [3, 4]. Как правило, алмазоподобный углерод представляет собой смесь наноразмерных структур, в которых углерод образует sp^3 - или sp^2 -гибридные связи. При преобладании графитовых sp^2 связей пленки имеют низкую твердость и при большой толщине являются оптически непрозрачными [5].

В настоящей работе исследовали влияние параметров несамостоятельного разряда (напряжения разряда, состава газовой смеси) при осаждении водородосодержащих а-СН пленок, а также толщины пленок

на их оптические и прочностные свойства. Пленки осаждали на стекло. В качестве рабочего газа выбраны: аргон – инертный газ, азот, образующий с углеродом соединения типа C_2N , и кислород, образующий с углеродом летучие соединения.

Оптические и прочностные свойства безводородных ta-C пленок исследовали в зависимости от их толщины и использования магнитной фильтрации углеродного пучка во время напыления.

Материалы и методы исследования

Напыление пленок проводили на вакуумной установке, предназначенной для нанесения металлических и алмазоподобных покрытий. Модернизация установки сделала возможным получение алмазоподобных пленок как PVD (Physical Vapor Deposition, пленки a-C или ta-C), так и PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition, пленки a-C:H или ta-C:H) методами или их комбинацией [1, 6–8]. Для уменьшения количества капельной фазы (микрочастиц графита) в пленке отдельные напыления были проведены в условиях магнитной фильтрации углеродного пучка (поворот его на 45°). Такой метод называется FCVA (filtered cathodic vacuum arc) [4].

Для получения объективных данных прочностных свойств углеродных пленок, осажденных на высокопрочное стекло марки Gorilla Glass размером 2×3 см (твердость 8 ГПа), особое внимание было уделено адгезии пленок. Одним из свидетельств хорошей адгезии является отсутствие отслоения пленки вокруг отпечатков индентора при измерении твердости. Отслоение пленок в данном случае – это следствие накопления в пленках внутренних напряжений сжатия, которые приводят к возникновению трещин. Распространяющиеся вглубь пленки трещины достигают интерфейса подложка – пленка, что при плохой адгезии сопровождается отслоением пленки от подложки [9]. Улучшения адгезии пленки достигали выдержкой стекла в водном растворе плавиковой кислоты с последующим кипячением в течение часа в дистиллированной воде и финишной натиркой поверхности бязевой салфеткой, смоченной 95% этиловым спиртом. Все данные по прочностным свойствам получены на пленках с хорошей адгезией.

Пленки a-C:H:(Ar, N₂, O₂) осаждали методом разложения ацетилена (C_2H_2) в плазме пульсирующего несамостоятельного разряда (PACVD) [1] в следующих условиях: давление смеси ацетилена с рабочим газом – 0,15 Па, парциальное давление аргона, кислорода или азота в смеси – 0,07 Па. Энергию ионов ацетилена ($C_2H_2^+$ и $C_2H_2^{2+}$), Ar^+ , N_2^+ или O_2^+ варьировали путем изменения напряжения несамостоятельного разряда (150, 300 и 500 В). Пленки ta-C были получены импульсным дуговым распылением графита (PVD), давление в рабочей камере не более $3 \cdot 10^{-3}$ Па, энергия ионов C^+ – 100 эВ. Многослойные пленки получены чередованием ta-C и a-C:H:O₂ слоев, толщина отдельного слоя ~ 20 нм.

Прозрачность пленок, в том числе интегральную, измеряли в диапазоне волн (400–800) нм на спектрофотометрах «Спектр 2000» (ЛОМО, Россия) и Visible Microprocessor Transmission Test (Italy). Толщину пленки d , показатель преломления n и коэффициент поглощения k определяли на лазерном эллипсомере

ЛЭФ-3М (длина волны $\lambda = 0,63$ мкм). Оптическая ширина запрещенной зоны рассчитывалась из спектров пропускания.

Прочностные характеристики пленок (адгезия и твердость) определяли на приборе Nanotect 600 (Micro Materials Ltd.). Значения твердости покрытия (H_v) вычислялись по методу Оливера – Фарра [2].

Расчет процентного содержания углерода, образующего sp^3 гибридные связи, а также размеров кластеров графита в пленках определяли по Рамановским спектрам [10]. Содержание водорода в пленках качественно оценивали по ИК спектрам, полученным на спектрометре «Nicolet 6700» (Termo electron corporation) с помощью приставки нарушенного полного внутреннего отражения.

Результаты исследования и их обсуждение

С помощью КРС спектроскопии были исследованы все образцы, как a-C:H, так и ta-C типа. Рамановские спектры ta-C пленок (PVD FCVA) имели характерную для алмазоподобного углерода с большим содержанием sp^3 связей асимметричную полосу с максимумом на 1560 см^{-1} (табл. 1). Сравнивая спектры углеродных a-C:H пленок, можно наблюдать уменьшение асимметрии спектральной кривой с увеличением напряжения несамостоятельного разряда, т.е. увеличение интенсивности пика G. Появление G пика обусловлено колебаниями sp^2 -связанных атомов в различных элементах структуры, таких как графитовые кольца или линейные цепочки. D пик обусловлен колебаниями при наличии беспорядка [11].

Данные по КРС всех типов пленок приведены в табл. 1.

В табл. 1 приведены расчетные значения размера поглощающих графитовых нанокластеров (L_a) для всех типов пленок. При возбуждении спектров в видимой области (у нас 512 нм) преобладает рассеяние от sp^2 связанных нанокластеров вследствие большого сечения рассеяния, которое в 100–200 раз превосходит сечение рассеяния от sp^3 связанных областей [10]. Следовательно, с уменьшением среднего размера углеродных нанокластеров, т.е. при общем возрастании количества sp^2 связей, повышается его эффективность в поглощении света. Исходя из этого принципа, наиболее прозрачными должны были быть ta-C пленки, так как средний размер углеродных нанокластеров у них наибольший (см. табл. 1, образцы № 1 и 2). Но вследствие присутствия в пленках большого количества графитовых микрочастиц их прозрачность снижается примерно на 20% по сравнению с a-C:H:O₂ пленками одинаковой толщины (рис. 2, а и б). С помощью магнитной фильтрации удалось снизить количество графитовых микрочастиц, что привело к увеличению их прозрачности (пленка № 2, табл. 1, ta-C FCVA).

Таблица 1

Данные Рамановской спектроскопии и оптические свойства ta-C и a-C:H пленок

№ п/п	Тип пленки, рабочий газ, напряжение разряда В / метод	d, нм	I_D/I_G	G пик, $см^{-1}$	G_w , $см^{-1}$	sp^3 , %	L_a , нм	T, %	E_g , эВ
1	ta-C / PVD	90	0,26	1557	230	70–80	17,2	50	1,35
2	ta-C / PVD+FCVA	100	0,21	1560	150	80–90	21,2	65	1,46
3	a-C:H:Ar, 150 / PACVD	120	0,85	1575	105	30–40	5,3	60	1,65
4	a-C:H:Ar, 300 / PACVD	100	0,65	1560	135	40–50	6,8	50	1,55
5	a-C:H:Ar, 500 / PACVD	100	0,35	1540	210	60–70	12,7	45	1,49
6	a-C:H:N ₂ , 150 / PACVD	120	0,88	1540	150	30–40	5,1	70	1,45
7	a-C:H:N ₂ , 300 / PACVD	100	0,74	1544	155	30–40	6,0	60	1,35
8	a-C:H:N ₂ , 500 / PACVD	120	0,45	1546	156	50–60	9,9	45	1,19
9	a-C:H:O ₂ , 150 / PACVD	100	0,65	1560	135	40–50	6,8	78	1,54
10	a-C:H:O ₂ , 300 / PACVD	200	0,5	1554	146	40–50	8,9	65	1,46
11	a-C:H:O ₂ , 500V / PACVD	120	0,45	1553	270	40–50	9,9	50	1,25

Примечание. I_D/I_G – отношение интенсивностей D и G пиков, G – позиция пика, $см^{-1}$, G_w – ширина G пика на половине высоты, L_a – размер графитовых кластеров нм, T, % – интегральная прозрачность пленок (400– 800) нм, E_g – ширина запрещенной зоны эВ.

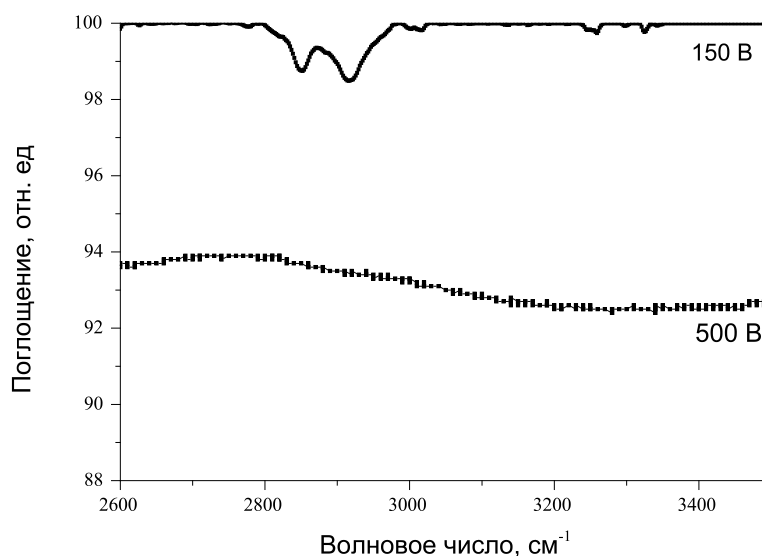


Рис. 1. ИК спектры a-C:H:Ar пленок (длины волн, характерные для антисимметричных и симметричных колебаний CH связей), полученных при напряжении несамостоятельного разряда U_r (150 и 500 В)

Данные табл. 2 показывают, с увеличением несамостоятельного разряда происходит увеличение среднего размера углеродных нанокластеров a-C:H пленок. Это должно приводить к увеличению прозрачности. Но наши эксперименты показали обратную тенденцию – снижение прозрачности с увеличением L_a . Известно, что a-C:H пленки содержат значительное количество водорода [11]. Качественно содержание водорода в пленках можно оценить по ИК спектрам. На рис. 1 представлены ИК спектры a-C:H пленок, полученных при разных напряжениях несамостоятельного разряда U_r .

В пленке, полученной при $U_r = 150$ В, наблюдается сильное поглощение в области 2800–3100 $см^{-1}$, что является суперпозицией различных C – H колебаний, в которых водород связан с sp^3 и sp^2 связанными углеродными атомами. В пленке, полученной при $U_r = 500$ В, таких колебаний не наблюдается, что говорит о значительном снижении содержания в ней водорода. Поэтому логично связать высокую прозрачность a-C:H пленок с наличием в них химически связанного водорода.

На рис. 2 представлены зависимости прозрачности пленок от длины волны света. В области больших длин волн (≥ 700 нм)

все пленки достаточно прозрачны. С уменьшением длины волны (≤ 700 нм) прозрачность пленок значительно снижается, особенно сильно для a-C пленок (рис. 2, б). Кроме того, видна сильная зависимость прозрачности от толщины пленок.

Наиболее прозрачные пленки одинаковой толщины – пленки a-C:H типа. Однако такие пленки имеют низкую твердость (около 4 ГПа), низкий показатель преломления (табл. 2) и, следовательно, не годятся для упрочнения стекла, имеющего твердость 8 ГПа. Характеристики полученных пленок приведены в табл. 2.

С увеличением напряжения несамостоятельного разряда от 150 до 500 В наблюдается рост показателя преломления пленок, который приближается к значениям показателя преломления для природного алмаза ($n = 2,4$). При этом наблюдается также рост твердости до 12–13 ГПа. При низком напряжении несамостоятельного разряда низ-

коэнергетические ионы углерода образуют полимероподобную гидрогенизированную углеродную пленку со связями водород-углерод sp^2 и sp^3 типа. Повышение напряжения несамостоятельного разряда ведет к увеличению энергии атомов и ионов, которые могут внедряться в поверхность растущей пленки и образовывать связи C-C sp^2 и sp^3 типа, что приводит к большей «алмазности» этих пленок, но снижается их интегральная прозрачность. Из табл. 2 следует, что при увеличении напряжения несамостоятельного разряда происходит уменьшение прозрачности a-C:H пленок и уменьшение ширины запрещенной зоны (ΔE_g). Сочетание высокой твердости и хорошей прозрачности можно получить путем осаждения многослойных структур, состоящих из твердых a-C (28 ГПа) и прозрачных a-C:H:O₂ слоев. Многослойные пленки, содержащие 7 чередующихся a-C и a-C:H слоев показали наилучшие значения твердости (табл. 2) и прозрачности (рис. 3).

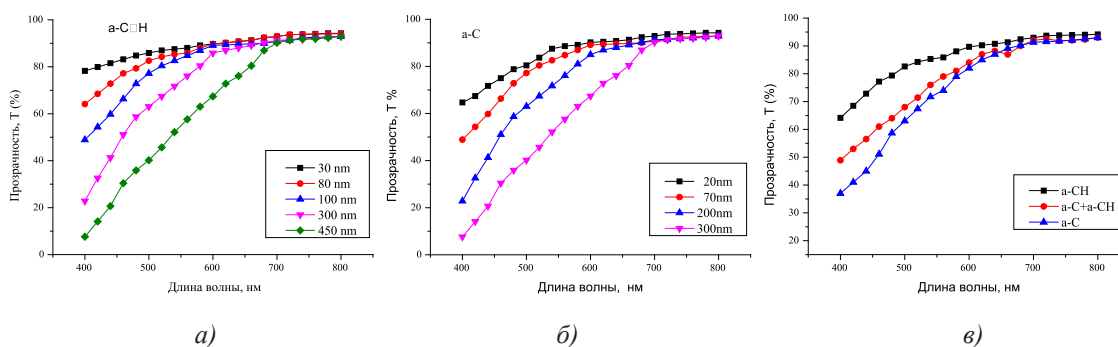


Рис. 2. Зависимости прозрачности (Т) a-C:H (а), a-C (б) и многослойных (a-C + a-C:H) (в) пленок разной толщины от длины волны света. Толщина пленок на рис. 2 в – 100 нм

Таблица 2

Свойства углеродных пленок (ta-C и a-C:H типов) и многослойных систем

№ п/п	Тип пленки, рабочий газ, напряжение разряда В / метод	d, нм	n	Коэффициент поглощения, k	H _v , GPa	T, %
1	ta-C / PVD	100	2,1	0,02	28	50
2	ta-C / PVD+FCVA	100	2,2	0,01	28	65
3	ta-C+a-C:H:O ₂ , 300 / PVD+PACVD / 5 layer	100	1,95	0,02	20	70
4	ta-C+a-C:H:O ₂ , 300 / PVD+PACVD / 7 layer	150	1,97	0,02	20	70
5	a-C:H:Ar, 150 / PACVD	120	1,80	0,01	6	60
6	a-C:H:Ar, 300 / PACVD	100	1,84	0,06	8	50
7	a-C:H:Ar, 500 / PACVD	100	1,85	0,08	13	45
8	a-C:H:N ₂ , 150 / PACVD	100	1,80	0,01	6	70
9	a-C:H:N ₂ , 300 / PACVD	100	2,00	0,02	8	60
10	a-C:H:N ₂ , 500 / PACVD	120	1,94	0,08	10	45
11	a-C:H:O ₂ , 150 / PACVD	100	1,8	0,01	8	78
12	a-C:H:O ₂ , 300 / PACVD	110	1,87	0,01	11	65
13	a-C:H:O ₂ , 500V / PACVD	120	2,05	0,02	12	50

Заключение

Таким образом, проведенные исследования позволяют рекомендовать алмазоподобные углеродные пленки для полезной модификации поверхности стекла, а также полимерных материалов (например, РС – поликарбонат и РЕТ – полиэтилен).

Прозрачность алмазоподобных пленок в видимом диапазоне волн зависит от способа и условий их осаждения. Наиболее прозрачные а-С:Н пленки получены методом деструкции углеводородов. Наибольшее влияние на прозрачность имеет водород. С увеличением напряжения несамостоятельного разряда падает содержание водорода в пленках, которое сопровождается падением прозрачности пленок.

Пленки а-С-типа наиболее твердые, но имеют низкую прозрачность. Повышение прозрачности таких пленок может быть обеспечено применением фильтрованного пучка ионов углерода. Поворот пучка на 45° недостаточно эффективен, требуется более качественная фильтрация (поворот на 90° или двойной поворот S-типа).

Лучшее сочетание твердости и прозрачности имеют многослойные системы, состоящие из чередующихся а-С:Н и а-С слоев. Получены пленки толщиной ~ 100 нм, твердостью 20 ГПа и прозрачностью 70%.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Спин», № АААА-А18-118020290104-2), при частичной поддержке РФФИ (проект № 17-58-53076).

Список литературы

1. Gavrilov N.V., Mamaev A.S., Plotnikov S.A., Trakhtenberg I.Sh., Rubshtein A.P., Ugov V.A. Comparison

Testing of Diamond-Like a-C:H Coatings Prepared in Plasma Cathode-Based Gas Discharge and ta-C Coatings Deposited by Vacuum Arc // Surface and Coatings Technology. 2010. Vol. 204. P. 4018–4024.

2. Gavrilov N.V., Mamaev A.C., Kaygorodov A.C. Deposition of Diamond-Like a-C:H Coatings by Decomposition of Acetylene in Nonsustained Plasma Cathode Discharge // Technical Physics Letters. 2009. Vol. 35/1. P. 69–72.

3. Vladimirov A.B., Plotnikov S.A., Trakhtenberg I.Sh., Rubshtein A.P., Volkova E.G. Nanocomposite Films Prepared by Arc-Plasma Deposition of Titanium and Carbon. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2015. Vol. 51. № 2. P. 231–234.

4. Tsai P.-C., Chen K.-H. Evaluation of microstructures and mechanical properties of diamond like carbon films deposited by filtered cathodic arc plasma // Thin Solid Films. 2008. Vol. 516. № 16. P. 5440–5444.

5. Ferrari A.C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 2004. Vol. 362. № 1824. P. 2477–2512.

6. Гаврилов Н.В., Меньшаков А.И. Источник широких электронных пучков с самонакаливаемым полым катодом для плазменного азотирования нержавеющей стали // ПТЭ. – 2011. – № 5. – С. 140–148.

7. Emlin D.R., Plotnikov S.A., Gavrilov N.V. Scaling of DLC chemical vapor deposition method with the use of the plasma cathode // Изв. вузов. Физика. 2012. Т. 55, № 12/2. С. 66–69.

8. Benedikt J. Plasma-chemical reactions: low pressure acetylene plasmas // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. Vol. 43. № 43043001. P. 1–21.

9. Kondratyev V.V., Trakhtenberg I.Sh., Gapontsev A.V. Calculation of the elastic-stressed state under concentrated loading in diamond-like-metal substrate system, Diamond and Related Materials. 2001. № 10. P. 1829.

10. Ferrari A.C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like and nanodiamond // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 2004. Vol. 362, № 1824. P. 2477–2512.

11. Jackson M.J., Robinson G.M., Sein H., Ahmed W., Ali N., Misra D.S. 2005. J. Matter. Eng. Perform. 14666.