

Физические и механические свойства, модель формирования и структура защитных пленок на основе углерода

Д.П. Николаев

Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»
101000, Российская Федерация, г. Москва
ул. Мясницкая, 20

В статье рассмотрены физические свойства, условия охлаждения и структура углеродных пленок; достоинства и недостатки алмазоподобных углеродных пленок, области применения; методы PVD. Предложена модель связывания атомов углерода, имплантированных в аморфную углеродную матрицу, согласно которой единственным и достаточным условием является ограничение температуры матрицы. Модель sp^3 -связывания позволяет оценить понимание механизма PVD углеродных пленок, а также нестабильных фаз других веществ и материалов.

Ключевые слова: алмазоподобные углеродные пленки, аморфные углеродные пленки, методы нанесения углеродных пленок, имплантированные атомы.

Углеродные пленки, получаемые различными технологическими методами, находят широкое применение в разных областях науки и техники.

Уникальность их свойств, таких как твердость, удельное электрическое сопротивление, оптическая прозрачность в видимом и ИК-диапазонах электромагнитного излучения, низкий коэффициент трения, высокая стойкость в агрессивных химических средах, биосовместимость, объясняется огромным интересом к исследованию и применению углеродных пленок. Их можно получить всеми известными методами плазменного осаждения, но с учетом определенного набора условий, при которых они приобретают свои уникальные свойства [1].

Углеродные пленки могут быть различной структуры (фазовый и химический составы) в зависимости от методов и условий осаждения. Поэтому в научно-технической литературе такие пленки имеют различные названия. Пленки, имеющие кристаллическую структуру алмаза, карбида или графита, обычно называются по соответствующим модификациям углерода. Гораздо сложнее вопрос в отношении углеродных пленок, обладающих аморфной или квазикристаллической структурой, характерной для пленок, получаемых ионно-плазменными методами осаждения. Такие пленки получили название «алмазоподобные» (АПП). Термин АПП отражает подобие ряда некоторых свойств пленок, напри-

мер твердости, химической инертности, оптической прозрачности, электрического сопротивления, аналогичных свойствам природного алмаза. Хотя это название не отражает реальной структуры и фазового состава таких пленок [4].

Алмаз, обладающий уникальными, отличными физическими свойствами, используется как для ювелирных изделий, так и в качестве твердых износостойких покрытий в изделиях приборостроения и машиностроения, в том числе в качестве материала микросхем, игл звукоинструментов электрофонов (из-за высокого значения скорости распространения звуковых волн). В настоящее время используют свойства алмаза хорошо проводить тепло: проектируются алмазные теплоотводящие элементы полупроводниковых лазеров.

При расширении области практического применения алмазов заметный интерес представляют новые технологии осаждения алмазных пленок синтезом из газовой фазы, отличающиеся относительной простотой. Новые возможности применения алмазов связаны с такими свойствами этого вещества, как хорошее пропускание оптического излучения в широкой области спектра, полупроводниковые свойства, высокие упругость и износостойкость. Одновременно алмаз может быть эффективно использован при изготовлении прозрачных защитных слоев, в качестве радиационного и теплостойкого полу-

проводника, а также в элементах акустических головок [3].

В настоящее время получены алмазоподобные углеродные пленки, похожие по некоторым свойствам на алмазные слои, названные α -углеродными и i -углеродными, чаще их называют «пленками твердого углерода». Эти пленки отличаются прозрачностью, высокой твердостью, хорошими изолирующими характеристиками и коррозионной стойкостью. Отличительной чертой методик получения этих пленок (ионно-лучевое осаждение, ионное осаждение) является низкая температура подложек при синтезе алмазных слоев [6; 11].

Одной из основных характеристик углеродных пленок служит отношение атомов с различной гибридизацией валентных электронов sp^3 , sp^2 , sp . В последнее время аморфные алмазоподобные пленки стали разделять еще на две категории: водородосодержащие α -C:H и безводородные α -C (иногда α -C – «тетраэдрические» аморфные пленки), что отражает большое количество sp^3 гибридизированных атомов в пленках.

Расширение плотности применения водородных пленок стимулирует разработки новых методов и устройств для их получения. К таким методам можно отнести ряд импульсных методов, например получение пленок при распылении графитовой мишени импульсным лазером и в плазме импульсного катодно-дугового разряда в вакууме. Причем этот метод является перспективным для получения АПП, поскольку имеет высокую производительность и стабильность процесса во времени, а также сравнительно недорогой и простой в реализации, то есть позволяет получать пленки при температуре подложек ниже 373 К.

При сравнении физических свойств природного алмаза, алмаза, осажденного и газовой фазы, и пленок твердого углерода видно, что значения параметров природного алмаза близки к величинам соответствующих параметров алмазов, осажденных из газовой фазы; пленки твердого углерода отличаются по ряду характеристик, в частности по твердости, плотности и оптическому пропусканию.

Алмазоподобные пленки имеют такие характеристики, как оптическое пропускание, показатель преломления, изолирующая способность, твердость, износоустойчивость; эти пленки стоят гораздо ближе к алмазу, чем к графиту, что и позволило дать им название «алмазоподоб-

ные», в отличие от получаемых ранее методами вакуумного осаждения проводящих пленок углерода.

Ввиду важной роли ионов в процессе осаждения алмазоподобных пленок часто для их обозначения употребляется термин « i -углеродная пленка» (i -ion-ион) в отличие от обычных проводящих углеродных пленок. Исследования структуры указанных пленок методами дифракции рентгеновских и электронных лучей показали, что в большинстве случаев пленки характеризуются аморфной структурой и лишь иногда – поликристаллической. С учетом аморфности алмазоподобных пленок их называют « α -углеродными» (α : amorphous – **аморфный**) [5; 8].

Перечисленные три названия не предполагают какого-либо четкого различия в физических характеристиках слоев, отличие этих терминов вызвано лишь разным подходом к определению одного и того же понятия.

В настоящее время большой интерес вызывает получение аморфных безводородных углеродных пленок, обладающих многими алмазоподобными свойствами. Также пленки осаждают с применением распыления углеродной мишени ионным пучком, магнетронного распыления, вакуумной дуги, лазерной технологии, а также пучков ионов углерода, бомбардирующих подложку. Эти способы осаждения и их возможные комбинации обычно относят к так называемым методам PVD (physical vapor deposition) [7].

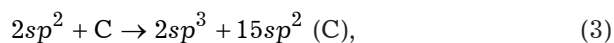
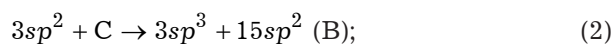
Одним из основных параметров, определяющих широкий диапазон свойств аморфных углеродных пленок, является содержание sp^2 и sp^3 гибридизированных атомов.

Механизм PVD sp^2 - и sp^3 -пленок в настоящее время еще недостаточно ясен. Поэтому, несмотря на огромный объем информации, накопленный за последнее время по осаждению пленок, отсутствует алгоритм решения проблем, которые сдерживают технологию конкретных применений. Отметим, что предлагаемые сегодня модели осаждения пленок не описывают экспериментальные результаты в широком диапазоне условий PVD sp^3 -пленок, не отражают огромную роль таких параметров осаждения, как величина потока бомбардирующих углеродных частиц и их функции распределения по энергиям, не указывают процессы, определяющие нанофазную структуру пленок, и т. п. Разный подход к различным параметрам осаждения часто приводит к недостаточно корректному представлению

в публикациях экспериментальных данных, что затрудняет их понимание [9].

Будем называть sp^2 -матрицей случайную трехмерную сетку тригонально-связанных углеродных атомов с низкой плотностью упаковки. Модель использует матрицу в качестве исходной структуры, в которой при имплантации образуются sp^3 координированные атомы углерода.

Считая, что элементарный акт связывания углерода в процессе формирования sp^3 -пленок можно отнести к реакции ассоциации, т. е. присоединения отдельного имплантированного атома С к некоторой совокупности атомов sp^2 -матрицы с образованием новых ковалентных связей. При этом существующая связность sp^2 -матрицы не нарушается, а ассоциируемые атомы углерода легко находят места внутри рыхлой структуры. Связывание имплантированного атома углерода sp^2 -матрицы может идти по одному из трех каналов:



где численные коэффициенты в левых частях означают количество атомов матрицы, с которыми непосредственно связывается имплантированный атом, а в правых – число атомов, образующих в результате ассоциации новые конфигурации. Эффективность образования sp^3 гибридных конфигураций в элементарных актах связывания имплантированного атома по каналам А, В, С составляет соответственно 100, 75 и 67 %.

Для потока углеродных атомов, имплантируемых в sp^2 -матрицу, можно ввести усредненный канал связывания, который является суперпозицией параллельных каналов А, В и С со статистическими весами, соответствующими вероятности реализации каждого из каналов. Указанные вероятности можно найти, определив фиктивные концентрации междуузлий, образуемых 4, 3 и 2 атомами sp^2 -матрицы, равными $N/4$, $N/2$, где N – концентрация атомов углерода в sp^3 -матрице. Видно, что вероятности реализации каналов А, В и С будут составлять 0,23; 0,31 и 0,46. Следовательно, эффективность образования sp^3 гибридных конфигураций при связывании имплантированного атома углерода с атомами sp^2 -матрицы будет приблизительно равна

$$0,23 - 100\% + 0,31 - 75\% + 0,46 - 67\% = 77\% \quad (4)$$

Далее найдем необходимые и достаточные условия связывания имплантированных в sp^2 -матрицу атомов углерода. В элементарных актах, идущих по каналам А, В и С, валентные связи имплантированного атома устанавливаются соответственно с 4, 3 или 2 атомами матрицы. Но в процессе ассоциации участвуют также и первые соседи этих атомов, так как образование новых конфигураций сопряжено с изменением симметрии их расположения. Введем понятие локальной ячейки связывания, в которую включим атомы, участвующие в элементарном акте ассоциации. Таким образом, ячейки связывания по каналам А, В и С будут состоять из 16, 12 и 8 атомов углерода соответственно [1; 5].

Взаимодействие имплантированного атома с ячейкой можно рассматривать как столкновение с ней, когда сечение взаимодействия становится больше размеров ячейки. В этом случае, согласно оценкам с использованием, например, потенциала Борна – Майера, энергия атома углерода должна составлять не более нескольких электронвольт. Будем считать, что имплантированный в ячейку атом образует вместе с ней комплекс, если время «столкновения», т. е. время пролета через ячейку, будет больше характерного времени движения атомов внутри ячейки, которое определяется периодом колебаний $T_{кол}$ атомов матрицы.

Механизм активации комплекса состоит в преодолении атомами энергетического барьера при его имплантации в ячейку и не носит технического характера. Условие образования комплекса накладывает ограничение на кинематическую энергию имплантированного атома $E < mL^2 / (2T_{кол}^2)$, где m – масса атома углерода; L – характерный размер ячейки.

Приняв для оценки $T_{кол} = 10^{13}$ и характерный размер ячейки, состоящей из 8–16 атомов $L = 4...6 \text{ \AA}$ получим $E = 1...2 \text{ эВ}$.

Отметим, что при такой энергии атома он пролетит через ячейку и имплантируется в следующую, т. к. его энергия в этом случае превысит энергию активации самодиффузии и условие образования комплекса будет выполнено на последующем этапе торможения имплантированного атома. Следовательно, условие образования активированного комплекса, являющегося необходимым для элементарного акта, выполняется всегда при имплантации атома углерода в

sp^2 -матрицу. В течение времени порядка периода колебаний атомов комплекс остается изолированным от остальной sp^2 -матрицы. Увеличение количества атомов в ячейке за счет имплантированного атома будет соответствовать взаимным расстояниям между ними, характерным для объемно сжатого состояния sp^2 связанных атомов. Согласно адиабатическому принципу, электронная подсистема комплекса мгновенно по отношению к движению атомов будет перестраиваться в соответствии с их взаимным расположением. При этом возможно образование связанного состояния имплантированного атома углерода с ячейкой за счет новых конфигураций по каналам А, В или С. Результат альтернативной возможности – атомы ячейки сохраняют sp^2 -гибридизацию, а имплантированный атом углерода остается несвязанным. Реализоваться будет тот из вариантов, который ведет к минимуму энергии для конечного состояния [5].

До настоящего времени полные расчеты движения ядер в ячейке, процессов перераспределения энергии с участием электронной подсистемы, энергии образующихся конфигураций являются сложнейшей квантовомеханической задачей. Поэтому для определения достаточных условий образования связанного состояния имплантированного атома пользуются Р-Т-диаграммой стабильности Бермана – Симона, трактуя фазовую диаграмму графит-алмаз как диаграмму устойчивых sp^2 - и sp^3 -конфигураций атомов углерода. Вводя эффективное давление в ячейке $P_{эф}$ как величину, определенную локальным увеличением плотности, считая $\Delta n / n = 1 / n$, где n – количество атомов в ячейке вместе с имплантированным атомом. В результате при постоянном объеме ячейки $P = \sigma / n$, где σ – объемный модуль упругости, положим для оценок объемный модуль упругости sp^2 -матрицы равным модулю графита σ 33,7 ГПа. Каналам связывания А, В и С эффективные давления в ячейках составят приблизительно 2,0 ГПа; 2,6 ГПа и 3,7 ГПа соответственно и будут оставаться такими в течение периода колебаний атомов. Следовательно, устойчивые связанные состояния в локальных ячейках реализуются, если температура не будет превышать граничных температур $T_{гр}$, которые для каналов А, В и С, согласно диаграмме Бермана – Симона, приблизительно равны 450, 650 и 1050 К. При образовании устойчивых связанных состояний часть

полной энергии комплекса (0,6...1,2 эВ) уходит на изменение гибридизации атомов ячейки, т. к. для аморфного углерода нестабильная конфигурация sp^3 энергетически на 0,3 эВ/атом выше sp^2 -конфигурации. Остальная избыточная энергия, так же как и давление, будет релаксировать за пределы ячейки в течение последующих периодов колебаний атомов матрицы.

Таким образом, согласно данной модели, для связывания имплантированных в sp^2 -матрицу атомов углерода единственным и достаточным условием является ограничение температуры матрицы.

В процессе формирования пленок из данной модели вытекает ряд следствий, которые необходимо рассмотреть.

Начальная энергия имплантированного атома не влияет на элементарный процесс связывания, т. к. он совершается на конечном периоде торможения при практически полной потере атомом кинематической энергии ($E < 1...2$ эВ). Начальная энергия будет определять лишь глубину в матрице, на которой происходит его связывание. Очевидно, что процессы на предыдущем участке тормозного пути углеродного атома несущественны для элементарного процесса ассоциации. Это может быть как первичный имплантированный атом, так и атом отдачи или один из атомов столкновительного каскада. В модели связывания рассматривается только имплантированный в ячейку атом углерода. Но при рассмотрении процессов осаждения sp^3 -пленок необходимо учитывать появление в матрице несвязанных атомов углерода. В частности, возникает вопрос о возможности связывания таких атомов. Действительно, совершая под воздействием тепловых колебаний элементарные скачки по междоузлиям, они также образуют активированные комплексы с атомами sp^2 -матрицы. Одновременно имеется существенное различие между атомами, имплантированными и совершившими скачок в ячейку. Элементарный скачок несвязанного атома происходит между соседними междоузлиями, находящимися в установившемся за время его «оседлой» жизни ($\gg T_{кол}$) далекодействующем поле деформаций. Поэтому эффективное давление в ячейке при скачке в нее несвязанного атома не достигает величины, необходимой в соответствии с диаграммой Бермана – Симона для образования sp^3 гибридных конфигураций связанного углерода [9].

Другая ситуация возникает, если имплантированный и совершивший скачок в ячейку несвязанный атомы образуют активированный комплекс, приводящий к стабильной связанной конфигурации независимо от величины эффективного давления. Например, при ассоциации атома бора с тремя sp^2 гибридными углеродными атомами ячейки осуществляется стабильная карбидная конфигурация, в которой три атома углерода становятся sp^3 гибридными. Связывание не только имплантированных в ячейку, но и междуузельных атомов скажется на процессах формирования пленок и ее характеристик. Эксперименты показывают, что при добавлении к бомбардирующему углеродному потоку 2...4 % атомов бора изменяется зависимость процентов sp^3 от параметров осаждения. Возможен также вариант, когда имплантированный в ячейку атом образует нестабильную конфигурацию, соответствующую фазе высокого давления; совершающий элементарные скачки междуузельный атом – конфигурацию фазы низкого давления. Вероятно, такой вариант имеет место при осаждении методами PVD пленок.

Данная модель позволяет дать физическое обоснование субимплантационной идее Лифшица и др., согласно которой формирование углеродных пленок является результатом процессов, вызванных субповерхностной имплантацией. В действительности не имеет значения, является ли имплантация субповерхностной или обычной, соответствующей пробегам атомов с начальной энергией килоэлектронвольт и более. Для элементарного процесса sp^3 -связывания имплантированный атом должен оказаться внутри локальной ячейки, состоящей из 8...16 атомов углерода, т.е. пробег проникающего в sp^2 -матрицу атома должен быть не менее 2\AA . В этом случае ассоциируемые атомы ячейки не будут являться поверхностными и становится возможной реализация величины эффективного давления в ячейке, соответствующей образованию связанной конфигурации. Результаты всех экспериментов по осаждению углерода с энергией частиц, меньшей энергии проникновения в матрицу, свидетельствуют о поверхностном росте пленок [4; 11].

Рассмотрим влияние температуры осаждаемой пленки на процессы, определяющие ее характеристики. Экспериментально установлено, что PVD при температуре подложки, превы-

шающей $T_{кр} = 450...500\text{ K}$, приводит к резкому спаду плотности углеродных пленок. Известные модели осаждения либо нечувствительны к изменению температуры подложки, либо недостаточно обоснованно связывают $T_{кр}$ с увеличением диффузии одного потока междуузельных атомов углерода к поверхности пленки. Считается, что причиной спада плотности sp^3 -пленок является изменение условий связывания имплантированных атомов углерода с атомами матрицы. Согласно данной модели, канал А при повышении температуры $T_{кр} = 450\text{ K}$ уже не образует устойчивые sp^3 связанные конфигурации. Эффективность связывания, определяемая суперпозицией каналов А, В и С, резко снижается, а насыщение углеродной матрицы несвязанными атомами возрастает. Таким образом, граничная температура элементарных актов образования $T_{гр}$ соответствует критической температуре $T_{кр}$, полученной в экспериментах по PVD пленок [2].

С целью дальнейшего развития данной модели необходимо уточнение вероятности связывания имплантированных атомов по различных каналам ассоциации. Определить эти вероятности в первом приближении можно, используя прием введения фиктивных концентраций ячеек для соответствующих каналов. Отсутствует также информация об участии в процессах осаждения пленок sp^3 гибридного углерода как возможной промежуточной конфигурации [2].

Отметим, что величины граничных температур для каналов А, В и С были получены в приближении, использующем объемный модуль упругости графита. Для уточнения граничных условий необходимы сведения о локальных модулях упругости для элементарных ячеек связывания. Видно, что они могут зависеть от параметров углеродного потока и условий осаждения, формирующих sp^2 -матрицу.

Некоторые изменения величины $T_{кр}$ в экспериментах, возможно, связаны с отличием упругих характеристик ячеек при разных режимах осаждения. Применение Р-Т-диаграммы кристаллических фаз углерода служит лишь первым приближением для определения области стабильности связанных конфигураций с преобладающей sp^3 -гибридизацией углерода. Рассмотренная модель sp^3 -связывания способствует лучшему пониманию механизма PVD углеродных пленок и метастабильных фаз других материалов.

Заключение

Рассмотрен процесс связывания атомов углерода, внедряемых в sp^2 -матрицу, с целью выявления механизма PVD пленок. Предложена модель элементарного акта осаждения имплантированного атома с локальной ячейки связывания с образованием sp^3 гибридизированных атомов углерода, из которой следует:

– превышение критической температуры осаждения пленок ведет к резкому спаду плотности и определяется элементарными процессами связывания, а не процессами переноса;

– единственное условие элементарного акта связывания имплантированного в sp^2 -матрицу углеродного атома – это ограничение ее температуры ($T < T_{cp}$);

– имплантация атома в ячейку связывания может быть при его проникновении в sp^2 -матрицу не меньше, чем на 2Å , что определяет физический смысл идеи Лифшица о субповерхностной имплантации;

– элементарный акт связывания углерода, имплантированного в sp^2 -матрицу, не зависит от его начальной энергии и совершается на конечной участке тормозного пути имплантированного атома углерода;

– только при имплантации атома в ячейку может происходить связанная конфигурация с образованием sp^2 гибридизированных атомов, а атом углерода, совершающий элементарные

скачки теплового характера по междоузлиям матрицы, остается несвязанным;

– по результатам данной работы можно построить модели формирования углеродных пленок для различных методов PVD.

Список литературы

1. Майссел Л., Глэнг Р. Технология тонких пленок. М.: Сов. радио, 1977. Т. 1. 660 с.; Т. 2. 760 с.
2. Ефимов И.Е., Козырь И.Я. Микроэлектроника. М.: Высшая школа, 1996. 460 с.
3. Костиков В.И. Углеродные материалы. М.: Наука, 1997.
4. Станишевский А.В. Структура пленок углерода, осажденных из плазмы. М.: Машиностроение, 1985. 233 с.
5. Пешин Е.Л. Структура поверхности и эмиссионные свойства углеродных материалов. М.: Высшая школа, 1984. 270 с.
6. Берлин Е., Двинин С. Вакуумная технология и оборудование для нанесения и травления тонких пленок. М.: Техносфера, 2007.
7. Данилин Б.А. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. М.: Энергоиздат, 1989.
8. Данилин Е.С., Сырчин В.К. Магнетронные распылительные системы. М.: Радио и связь, 1982. 72 с.
9. Ивановский Г.Ф., Петров В.И. Ионно-плазменная обработка материалов. М.: Радио и связь, 1986. 232 с.
10. Ткачук Б.В., Колотыркин В.М. Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы. М.: Химия, 1977. 216 с.
11. Маишев Ю.П., Шевчук С.Л. Ионно-лучевая обработка: осаждение тонких пленок из низкоэнергетического пучка ионов // Труды ВТИАН. 2005. Т. 18. С. 148–160.

The physical and mechanical properties, a model of formation and structure of the protective films on carbon-based

D.P. Nikolaev

A following article runs about carbon films, their physical properties, deposition conditions and structure; advantages and disadvantages of carbon diamond-like films; a field of application; physical vapor deposition methods (PVD). A model of bound carbon atoms, implanted in an amorphous carbon matrix comes forward. According to the model, a limitation of a matrix temperature is a necessary and sufficient condition. A model of sp^3 bounding allows to estimate the whole understanding of PVD mechanism applied not only for carbon films, but also for other substances.

Keywords: diamond-like carbon films, amorphous carbon films, methods of application of carbon films, the implanted atoms.
