
УДК 54.03

ФОРМИРОВАНИЕ АЛМАЗОПОДОБНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2024 Поволоцкий А. В., Смирнов Е. В., Тверьянович Ю. С.

*Санкт-Петербургский государственный университет, институт химии, Россия, 198504,
Санкт-Петербург, Петергоф, ул. Ульяновская, 5*

email: alexey.povolotskiy@spbu.ru

Поступила в редакцию 15.12.23

После доработки 16.06.24

Принята к публикации 9.07.24

Изучен процесс формирования алмазоподобных углеродных пленок на поверхности монокристаллического кремния. Пленка формируется в результате плазмохимического разложения углеводородов (пропан, бутан) и последующего отжига в вакууме. Углеродная пленка формируется в виде алмазоподобных наночастиц диаметром около 8 нм. На границе кремниевой подложки и углеродной пленки формируются связи кремний-углерод, что обеспечивает высокую адгезию.

Ключевые слова: плазмохимическое разложение, углеводороды, алмазоподобная пленка, микротвердость

DOI: 10.31857/S0132665124030024, **EDN:** POCWVN

ВВЕДЕНИЕ

Алмазоподобные покрытия являются одним из наиболее эффективных способов увеличения срока службы поверхностей, испытывающих трение [1–3]. Существенно могут быть улучшены и другие характеристики материалов, такие как микротвердость, устойчивость к агрессивной окружающей среде и т.д. [4, 5]. При этом толщина покрытий может быть довольно малой, около сотен нанометров, но уже достаточной для достижения требуемых характеристик [6]. Поэтому методы формирования таких покрытий востребованы в различных высокотехнологичных областях, таких как нефтегазовая отрасль, автомобилестроение, промышленность и другие [7–9]. Активно развиваются технологии применения алмазоподобных покрытий для увеличения емкости и количества циклов для литий-ионных аккумуляторов [10]. Нанесение подобных покрытий, зачастую, необходимо осуществлять не только на гладкие плоские поверхности, но и на поверхности с развитой морфологией. Более того, алмазоподобные покрытия демонстрируют высокую биосовместимость [4, 11], что открывает широкие возможности использования материалов с такими покрытиями в медицине [12, 13]. Поэтому при создании покрытий предпочтение отдается методам осаждения из газовой фазы, таким как импульсное лазерное осаждение [14, 15], химическое осаждение из газовой фазы [1], магнетронное напыление [11, 16], нанесение пленок с использованием

ионных пучков [17]. В описываемых методах используются различные прекурсоры, в том числе имеющие высокую себестоимость, например, порошки фуллеренов C₆₀ [17], но рассматривается в качестве прекурсора и метан [18]. Учитывая высокую востребованность использования алмазоподобных покрытий в промышленных масштабах, необходимо развивать методы их формирования из широкодоступных недорогих материалов. Поэтому целью данной работы является развитие метода формирования алмазоподобных покрытий методом плазмохимического разложения углеводородов в газовой фазе. В качестве модельной подложки выбран монокристаллический кремний, на котором исследования физико-химических свойств полученных покрытий проводятся с высокой степенью достоверности.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве источника углеводородов использовался технический пропан, в котором содержание пропана составляет около 75% и остальные газообразные углеводороды около 25%. Использование технического пропана позволяет существенно снизить себестоимость технологии формирования алмазоподобных покрытий.

Формирование алмазоподобных покрытий осуществлялось на подложках монокристаллического кремния с полированной поверхностью. Перед нанесением покрытий поверхность подложек очищалась аргоновой плазмой от возможных органических остатков и оксидного слоя. Очищенные подложки помещались в проточную газовую кювету, в которой под воздействием лазерных импульсов формировалась плазма и в результате плазмохимического разложения на поверхности подложки осаждалась углеродсодержащая пленка.

Формирование углеродсодержащих пленок на подложке из монокристаллического кремния проводилось в проточной оптической газовой кювете, через которую непрерывно со скоростью около 5 л/ч пропусклась газовая смесь из углеводородов. Таким образом, обеспечивается отсутствие кислорода в химическом реакторе, что предотвращает образование оксидов углерода. В объем газовой кюветы при помощи линзы с фокусным расстоянием 150 мм фокусировалось наносекундное лазерное излучение, под воздействием которого формировалась плазма (рис. 1).

Лазерная плазма инициировалась наносекундными лазерными импульсами твердотельного лазера с модуляцией добротности Spit Light 2000 (InnoLas). Характеристики лазерного излучения: длина волны 1064 нм, частота следования импульсов 1 кГц, длительность импульсов 7 нс, энергия в импульсе 1 Дж.

Полученные образцы монокристаллического кремния с нанесенными углеродсодержащими пленками помещались в кварцевые ампулы, откачивались до вакуума 10^{-3} мбар и отжигались в муфельной печи при температуре 500°C в течение 20 мин.

Колебательные спектры полученных покрытий измерялись методом комбинационного рассеяния света (КРС) при помощи спектрометра Senterra (Bruker), оснащенного конфокальным микроскопом. Возбуждение спектров КРС осуществлялось при фокусировке лазерного излучения с длиной волны 532 нм и мощностью 20 мВт на поверхности пленок при помощи 100х объектива. Спектры регистрировались в конфигурации обратного рассеяния в течение 100 с при двукратном усреднении.

Спектры флуоресценции пленок измерялись при помощи спектрометра LabRam HR800 (Horiba) с использованием конфокального микроскопа и при

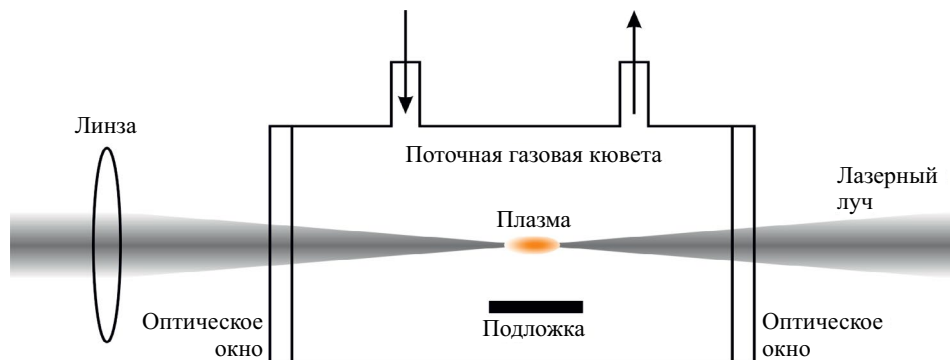


Рисунок 1 — Оптическая схема формирования углерод содержащей пленки на поверхности подложки методом плазмохимического разложения углеводородов.

фокусировке излучения накачки через 100х объектив. Сигнал флуоресценции собирался при помощи этого же объектива и регистрировался в течение 5 с при двукратном усреднении.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) проводилась с помощью комплексного фотоэлектронного и растрового оже-электронного спектрометра Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific).

Морфология поверхности исследовалась методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) с использованием установки «Научно-исследовательская платформа Нанолаб», оснащенной сканирующим зондовым микроскопом Omicron VT AFM XA 50/500. Измерение проводилось в условиях сверхвысокого вакуума ($1-2 \times 10^{-10}$ мбар).

Толщина пленок измерялась при помощи интерференционного микроскопа МИИ-4М с использованием монохроматического излучения на длине волны 550 нм. Точность определения толщины составляла 10 нм.

Микротвердость измерялась при помощи микротвердомера ПМТ-3 методом вдавливания в испытуемый материал алмазного наконечника Виккерса с квадратным основанием четырехгранной пирамиды. Масса нагрузки 200 г, время выдержки 20 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате плазмохимического разложения газообразных углеводородов происходит элиминация атомов водорода и осаждение на поверхности подложки углеродсодержащих пленок. Полученные пленки характеризуются интенсивной флуоресценцией, которая наблюдается при возбуждении фотонами с длиной волны 532 нм (рис. 2). Поскольку ни один из видов твердотельного углерода, кроме углеродных кумуленовых цепочек, не имеет собственной флуоресценции, то ее наличие может свидетельствовать о формировании в плазме толинов. Толинами принято называть вещества, которые образуются в атмосфере из органических соединений (метан, этан и др.) под воздействием ультрафиолетового излучения Солнца, и представляют собой смесь органических сополимеров.

Отжиг толинов при температуре выше 350°C приводит к их разложению и формированию твердофазного углерода. С целью предотвращения формирования угарного и углекислого газа при отжиге полученных пленок, образцы подложек

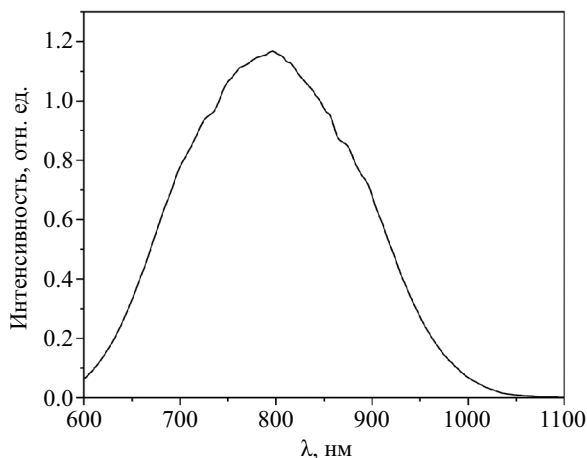


Рисунок 2 — Спектр флуоресценции углерод содержащей пленки, полученной методом плазмохимического разложения газообразных углеводородов.

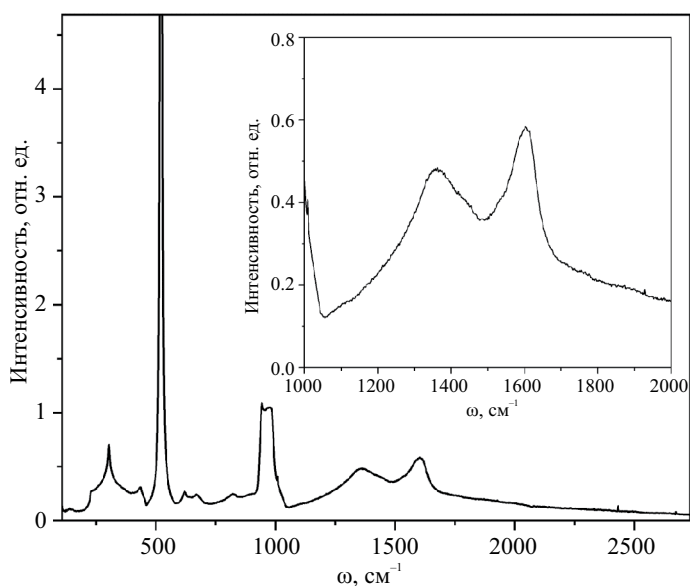


Рисунок 3 — Спектр КРС алмазоподобного покрытия на кремниевой подложке. Во вставке увеличенное изображение спектра в диапазоне 1000–2000 см⁻¹.

с углеродсодержащими покрытиями помещались в откачанные кварцевые ампулы и отжигались. Полученные пленки исследовались методами КРС, РФЭС и СТМ.

На рис. 3 представлен типичный спектр КРС покрытий на поверхности подложек из монокристаллического кремния. Отметим, что флуоресценция после отжига полностью исчезает. Это свидетельствует об отсутствии углеводородных фрагментов в составе полученных покрытий. Все полосы на спектре КРС с волновым числом менее 1000 см⁻¹ соответствуют колебательным модам монокристаллического кремния. Две полосы в диапазоне 1000–2000 см⁻¹ относятся

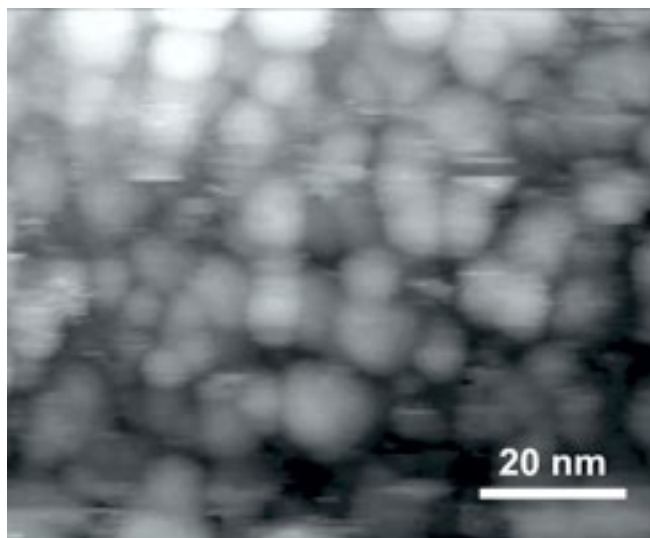


Рисунок 4 — СТМ изображение поверхности алмазоподобного покрытия на кремниевой подложке.

к углеродной пленке. Сравнение данного спектра с литературными данными позволяет отнести данные полосы к колебаниям углерода в алмазоподобных наноструктурах с диаметром около 5 нм [19]. Отсутствие на спектрах узкой колебательной полосы в районе 1333 см^{-1} , характерной для алмаза, объясняется малыми размерами алмазоподобных наночастиц [19].

Для подтверждения размеров частиц, формирующих покрытие, проведено исследование морфологии методом СТМ (рис. 4). Очевидно, что наночастицы, формирующие покрытие, имеют размер меньше 10 нм и в среднем составляют 5–7 нм. Таким образом, полученные методами КРС и СТМ данные подтверждают формирование алмазоподобного покрытия на поверхности кремниевой подложки с размером зерен в районе 5–7 нм.

Толщина пленок, которая определялась при помощи интерференционного микроскопа, для всех полученных образцов при описанных выше условиях синтеза составляла порядка 120 ± 10 нм. Данная величина толщины алмазоподобных покрытий оказывает существенное влияние на микротвердость подложки, которая будет приближаться к значениям, характерным для монокристаллического алмаза только при толщинах более 1 мкм. Для исследуемых образцов обнаружено, что микротвердость меняется от 12 ГПа для монокристаллического кремния без покрытия (характерная величина) до 16 ГПа для монокристаллического кремния с алмазоподобным покрытием. Таким образом, подтверждается, что полученные покрытия приводят к увеличению микротвердости.

Одной из наиболее важных характеристик покрытия является его адгезия к поверхности подложки. Наибольшая адгезия обычно наблюдается для веществ, которые формируют на межфазной границе химические связи. Для идентификации химических связей использовался метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Типичный спектр РФЭС для полученных покрытий представлен на рис. 5. Расшифровка спектров осуществлялась с использованием базы данных РФЭС и известных литературных данных [20]. Для атомов кремния обнаружены

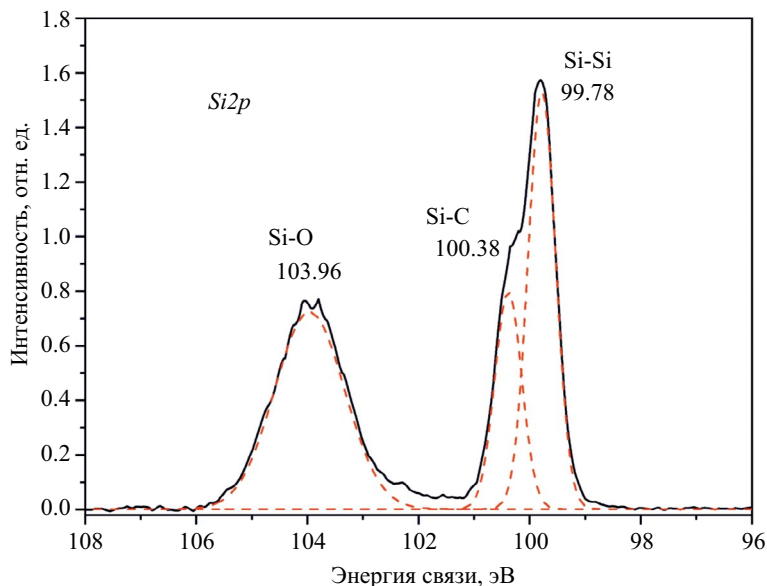


Рисунок 5 — РФЭС-спектр монокристаллического кремния с алмазоподобным покрытием для области $Si2p$.

связи Si-Si, Si-C и Si-O (рис. 5а). Наличие связи Si-O объясняется недостаточно эффективной плазменной очисткой поверхности подложки от пленки диоксида кремния. Однако частично кислород удален и на межфазной границе кремниевой подложки и алмазоподобного покрытия формируются связи кремний-углерод, обеспечивающие высокую степень адгезии пленки к подложке за счет ковалентной связи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом плазмохимического разложения газообразных углеводородов получены углеродсодержащие пленки на поверхности подложек из монокристаллического кремния. Предположительно, формируемые таким образом пленки состоят из толинов, которые разлагаются при отжиге выше 350°C . Отжиг полученных пленок в условиях вакуума приводит к формированию алмазоподобных покрытий на поверхности подложек. Покрытия состоят из алмазоподобных наночастиц диаметром 5–7 нм, что подтверждается данными КРС спектроскопии и СТМ изображений. Толщина покрытий составляла в среднем 120 ± 10 нм, а величина микротвердости порядка 16 ГПа по Виккерсу. На межфазной границе формируются связи кремний-углерод, что обеспечивает химическое связывание алмазоподобного покрытия с кремниевой подложкой. Предложенный способ позволяет формировать алмазоподобные покрытия на поверхности монокристаллического кремния.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ и Правительства Санкт-Петербурга (грант № 22-23-20038). Измерения выполнены в Научном парке СПбГУ (ресурсные центры: Оптические и лазерные методы исследования

вещества, Междисциплинарный ресурсный центр по направлению “Нанотехнологии”, Физические методы исследования поверхности).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tyagi, A.; Walia, R.S.; Murtaza, Q.; Pandey, S.M.; Tyagi, P.K.; Bajaj, B. A critical review of diamond like carbon coating for wear resistance applications. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2019, 78, 107–122.
2. Kabir, M.S.; Zhou, Z.; Xie, Z.; Munroe, P. Designing multilayer diamond like carbon coatings for improved mechanical properties. *J. Mater. Sci. Technol.* 2021, 65, 108–117.
3. Wang, X.; Zhang, X.; Wang, C.; Lu, Y.; Hao, J. High temperature tribology behavior of silicon and nitrogen doped hydrogenated diamond-like carbon (DLC) coatings. *Tribol. Int.* 2022, 175, 107845.
4. Rajak, D.K.; Kumar, A.; Behera, A.; Menezes, P. L. Diamond-Like Carbon (DLC) Coatings: Classification, Properties, and Applications. *Appl. Sci.* 2021, 11, 4445.
5. Hoque, M.J.; Li, L.; Ma, J.; Cha, H.; Sett, S.; Yan, X.; Rabbi, K.F.; Ho, J.Y.; Khodakarami, S.; Suwala, J.; et al. Ultra-resilient multi-layer fluorinated diamond like carbon hydrophobic surfaces. *Nat. Commun.* 2023, 14, 4902.
6. Almeida, L.S.; Souza, A.R.M.; Costa, L.H.; Rangel, E.C.; Manfrinato, M.D.; Rossino, L. S. Effect of nitrogen in the properties of diamond-like carbon (DLC) coating on Ti 6 Al 4 V substrate. *Mater. Res. Express* 2020, 7, 065601.
7. Bewilogua, K.; Hofmann, D. History of diamond-like carbon films – From first experiments to worldwide applications. *Surf. Coatings Technol.* 2014, 242, 214–225.
8. Wang, L.; Liu, Y.; Chen, H.; Wang, M. Modification Methods of Diamond like Carbon Coating and the Performance in Machining Applications: A Review. *Coatings* 2022, 12, 224.
9. Kolawole, F.O.; Kolade, O.S.; Bello, S.A.; Kolawole, S.K.; Ayeni, A.T.; Elijah, T.F.; Borisade, S.G.; Tschiptschin, A. P. The improvement of diamond-like carbon coatings for tribological and tribo-corrosion applications in automobile engines: an updated review study. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2023, 126, 2295–2322.
10. Zia, A.W.; Hussain, S.A.; Rasul, S.; Bae, D.; Pitchaimuthu, S. Progress in diamond-like carbon coatings for lithium-based batteries. *J. Energy Storage* 2023, 72, 108803.
11. Peng, F.; Lin, Y.; Zhang, D.; Ruan, Q.; Tang, K.; Li, M.; Liu, X.; Chu, P.K.; Zhang, Y. Corrosion Behavior and Biocompatibility of Diamond-like Carbon-Coated Zinc: An In Vitro Study. *ACS Omega* 2021, 6, 9843–9851.
12. Peng, Y.; Peng, J.; Wang, Z.; Xiao, Y.; Qiu, X. Diamond-like Carbon Coatings in the Biomedical Field: Properties, Applications and Future Development. *Coatings* 2022, 12, 1088.
13. Birkett, M.; Zia, A.W.; Devarajan, D.K.; Soni; Panayiotidis, M.I.; Joyce, T.J.; Tambuwala, M.M.; Serrano-Aroca, Á. Multi-functional bioactive silver- and copper-doped diamond-like carbon coatings for medical implants. *Acta Biomater.* 2023, 167, 54–68.
14. Voevodin, A.A.; Donley, M.S.; Zabinski, J. S. Pulsed laser deposition of diamond-like carbon wear protective coatings: a review. *Surf. Coatings Technol.* 1997, 92, 42–49.
15. Lu, Y.; Huang, G.; Wang, S.; Mi, C.; Wei, S.; Tian, F.; Li, W.; Cao, H.; Cheng, Y. A review on diamond-like carbon films grown by pulsed laser deposition. *Appl. Surf. Sci.* 2021, 541, 148573.
16. Kim, J.-I.; Jang, Y.-J.; Kim, J.; Kim, J. Effects of silicon doping on low-friction and high-hardness diamond-like carbon coating via filtered cathodic vacuum arc deposition. *Sci. Rep.* 2021, 11, 3529.

17. Khadem, M.; Penkov, O. V.; Pukha, V.E.; Maleyev, M. V.; Kim, D.-E. Ultra-thin nano-patterned wear-protective diamond-like carbon coatings deposited on glass using a C60 ion beam. *Carbon N. Y.* 2014, *80*, 534–543.
18. Zia, A.W.; Hussain, S.A.; Baig, M.M.F.A. Optimizing diamond-like carbon coatings – From experimental era to artificial intelligence. *Ceram. Int.* 2022, *48*, 36000–36011.
19. Abdu, Y.A.; Hawthorne, F.C.; Varela, M. E. Infrared Spectroscopy of Carbonaceous-chondrite Inclusions in the Kapoeta Meteorite: Discovery of Nanodiamonds with New Spectral Features and Astrophysical Implications. *Astrophys. J.* 2018, *856*, L9.
20. Peng, Y.; Pan, N.; Wang, D.; Yang, J.; Guo, Z.; Yuan, W. A Si–O–Si bridge assembled from 3-mercaptopropyltrimethoxysilane and silicon carbide for effective charge transfer in photocatalysis. *J. Mater. Sci.* 2018, *53*, 12432–12440.