

## ХИМИЯ НЕФТИ И ОРГАНИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗ

УДК 541.124/128.3:541.64:542.953+546.26:539.216.2

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННОГО ПРОЦЕССА НА ВАЛЕНТНОЕ СОСТОЯНИЕ УГЛЕРОДА В  $\alpha$ -С:Н-ПЛЕНКАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ИОННО-ЛУЧЕВЫМ МЕТОДОМ**

А.П. Руденко, И.И. Кулакова, В.Л. Скворцова, В.В. Слепцов, Г.Е. Хоц, В.И. Жилина, А.Н. Антипов

*(кафедра химии нефти и органического катализа\*)*

Методами ИК-спектроскопии МНПВО и электронной ОЖЭ-спектроскопии изучены состав и структура  $\alpha$ -С:Н-пленок, полученных ионно-лучевым способом из циклогексана и ацетилена. Показано, что соотношение в пленке концентраций углерода в разных валентных состояниях ( $sp^3$ -,  $sp^2$ - или  $sp$ -гибридизациях) зависит не только от условий энергетической активации реагирующих частиц, но и от стехиометрических и кинетических условий процесса. Полученные данные находятся в полном соответствии с поликонденсационным механизмом образования полиуглеродного вещества и формирования валентного состояния слагающих его атомов.

Как известно [1, 2],  $\alpha$ -С:Н-пленки получают из органических веществ различными методами CVD, в том числе с ионно-плазменной активацией газовой фазы и электронной стимуляцией процесса роста. Полиуглеродное вещество таких пленок образовано атомами углерода с преимущественной  $sp^2$ -гибридизацией их валентных электронов. В определенных условиях может увеличиваться доля полиуглеродных структур с атомами углерода в состояниях  $sp^3$ - или  $sp$ -гибридизации. Валентное состояние углерода\*\* сильно влияет на оптические, электрические и механические свойства получаемых  $\alpha$ -С:Н-пленок. Изменения соотношения валентных состояний углеродных атомов обычно добиваются за счет варьирования степени энергетической активации процесса образования пленки [1, 2]. Однако в работах [4, 5] показано, что процесс формирования углеродной пленки на подложке имеет поликонденсационную природу. Это открывает возможность управления процессом за счет варьирования стехиометри-

ческих и кинетических условий самой поликонденсации (изменение природы исходных органических молекул и подложки, введение добавок разных веществ и изменение механизма процесса).

В настоящей работе мы исследовали влияние природы исходных углеводородов ( $C_6H_{12}$ ,  $C_2H_2$ ), добавок к ним ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CF_4$ ,  $CH_3OH$ ), а также полимеризационных и поликонденсационных реакций при отжиге  $\alpha$ -С:Н-пленок при разных температурах на валентное состояние углерода, отражающееся в составе и структуре пленок, получаемых ионно-лучевым методом при определенных степенях энергетической стимуляции процесса осаждения.

**Экспериментальная часть**

$\alpha$ -С:Н-пленки получали методом CVD, используя ионный источник с холодным катодом [6, 7], из циклогексана или ацетилена без добавок или с добавками других веществ. Степень энергетической активации ре-

\* Работа выполнена совместно с МГАТУ им. К.Э.Циолковского.

\*\* Понятие «валентное состояние углерода» ввел В.М.Татевский [3]. Согласно [3], существование трех валентных состояний углерода (4,3,2) выводится из экспериментальных фактов и является объективной реальностью, не зависящей от того, как они интерпретируются. Описание же этих валентных состояний  $sp^3$ -,  $sp^2$ - и  $sp$ -гибридизацией валентных электронов углеродного атома, даваемое квантовой химией, является лишь одной из возможных попыток объяснения, которая хотя и содержит долю истины и весьма наглядна, но не свободна от недостатков, так как основана на ряде произвольных предположений, не вытекающих из основ квантовой механики.

**Влияние температуры отжига на изменение оптической плотности ( $D_{2893}$ ) пленок  $\alpha$ -C:H, полученных из циклогексана**

Режим осаждения		Условия отжига	$D_{2893}$				
$U_d$ , кВ	$J_e/J_i$		исходная пленка	Температура, °С			
				200	300	400	600
0.6	–	воздух	0.75	0.76	0.50	0.50	–
3.0	–	воздух	0.56	0.60	0.48	0.46	0
3.0	2	вакуум	0.60	0.62	0.48	0.02	–

гулировали, повышая напряжение разряда от 0.6 до 3.0 кВ или вводя электроны в ионный пучок. В качестве подложек использовали кремний и кварц. Температура подложки не превышала 50°C. Время осаждения выбирали таким, чтобы толщина осаждаемых пленок во всех экспериментах составляла ~120 нм.

Состав и структуру  $\alpha$ -C:H-пленок изучали с помощью двух методов: метода многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) в ИК-области [8] и метода электронной ОЖЭ-спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре «IR-435» (*Shimadzu*). Для этого пленки осаждали с двух сторон на специальный элемент МНПВО из высокоомного кремния, который обеспечивал до 100 отражений луча. О валентном состоянии углерода пленок судили по распределению плотности электронных состояний в валентной зоне, полученному в результате обработки KVV-линии углерода в ОЖЭ-спектре [9].

Для некоторых пленок было изучено влияние отжига на воздухе или в вакууме ( $1 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст.) в диапазоне температур 200–600°C.

### Результаты и их обсуждение

#### *Влияние степени энергетической активации на валентное состояние углерода $\alpha$ -C:H-пленок*

Свойства  $\alpha$ -C:H-пленок, полученных разными методами CVD, в значительной степени зависят от энергии ионов, бомбардирующих подложку в процессе роста пленки [1, 2]. В большинстве работ по осаждению  $\alpha$ -C:H-пленок изучено влияние энергии ионов, глав-

ным образом, на электрофизические и оптические свойства получаемых пленок; в меньшей степени изучено влияние электронного стимулирования. Влияние природы заряженных частиц (ионов или электронов), стимулирующих процесс роста, на соотношение валентных состояний углерода в  $\alpha$ -C:H-пленках изучено недостаточно. Однако под действием ионов и электронов, попадающих на поверхность растущего слоя полиуглерода, также может происходить возбуждение реагирующих частиц, приводящее к изменению валентного состава углерода  $\alpha$ -C:H-пленок.

На рис. 1 представлены ИК-спектры МНПВО  $\alpha$ -C:H-пленок, полученных из циклогексана при напряжении разряда ( $U_d$ ) 0.6 и 3 кВ (спектры 1 и 2), а также в условиях введения электронов в ионный пучок (спектр 3). При этом соотношение потоков электронов ( $J_e$ ) и ионов ( $J_i$ ) было равно 2. Для спектров характерно наличие интенсивной полосы поглощения в области 2800 – 3000  $\text{см}^{-1}$ , отвечающей валентным колебаниям C–H-связей. При этом в спектрах пленок, полученных при высокой энергии ионов (спектр 2) и в условиях компенсации ионного пучка электронами (спектр 3), эта полоса довольно узкая. Она определяется, в основном, валентными колебаниями C–H-групп, содержащих углерод в  $sp^3$ -состоянии. На плече этой полосы наблюдается поглощение при 3000  $\text{см}^{-1}$ , соответствующее колебаниям C–H-групп с атомами углерода в  $sp^2$ -состоянии. Уменьшение напряжения разряда и, соответственно, энергии ионов приводит к уширению этой

полосы, появлению дуплетов, свидетельствующих о наличии С–Н-связей в  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -группах (спектр 1). Одновременно с этим при уменьшении энергии ионов наблюдается поглощение в области  $3400 \text{ см}^{-1}$ , связанное с колебаниями О–Н-связей. Это свидетельствует о значительном содержании воды в пленке, что может быть связано с ее пористостью. Последняя наблюдается и при микроскопических исследованиях ( $450^\times$ ) поверхности пленок. В условиях интенсивной ионной бомбардировки получают плотные пленки, и адсорбированная вода в них отсутствует.

В спектрах 1 и 2 на рис. 1 также проявляется интенсивная полоса поглощения в области  $1580 \text{ см}^{-1}$ , характеризующая валентные колебания С=C-связей. Введение электронов в ионный пучок значительно уменьшает содержание  $sp^2$ -углерода в полученных пленках (спектр 3). По данным ОЖЕ-спектроскопии, содержание  $sp^3$ -углерода возрастает с 67 до 87%. Отличительной особенностью спектров 2 и 3 является наличие слабой полосы поглощения при  $2200 - 1900 \text{ см}^{-1}$ , обусловленной валентными колебаниями С≡С и С=C=C групп с  $sp$ -углеродом. Эта полоса практически отсутствует в спектре 1.

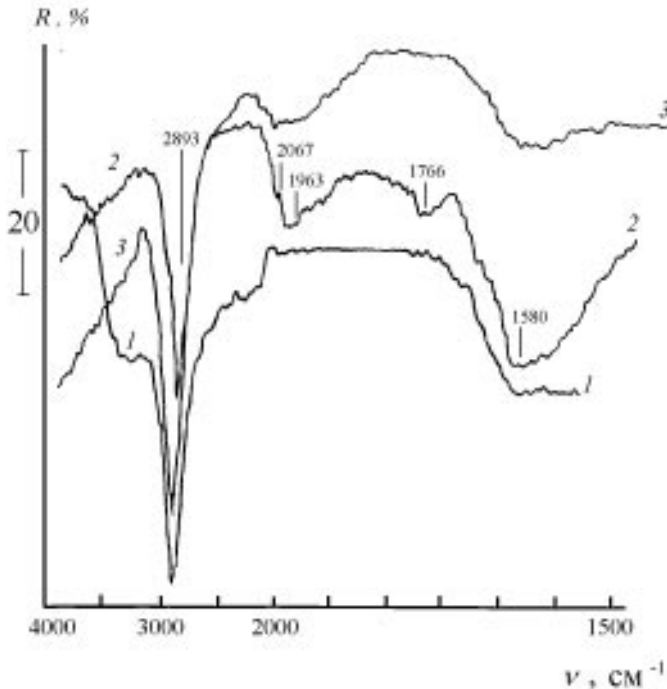


Рис. 1. Влияние степени энергетической активации плазмы на ИК-спектры МНПВО  $\alpha$ -С:Н-пленок, полученных из циклогексана на кремнии: 1 –  $U_d = 0.6 \text{ кВ}$ ; 2 –  $U_d = 3.0 \text{ кВ}$ ; 3 –  $U_d = 3.0 \text{ кВ}$ ,  $(I_d/I_1) = 2$

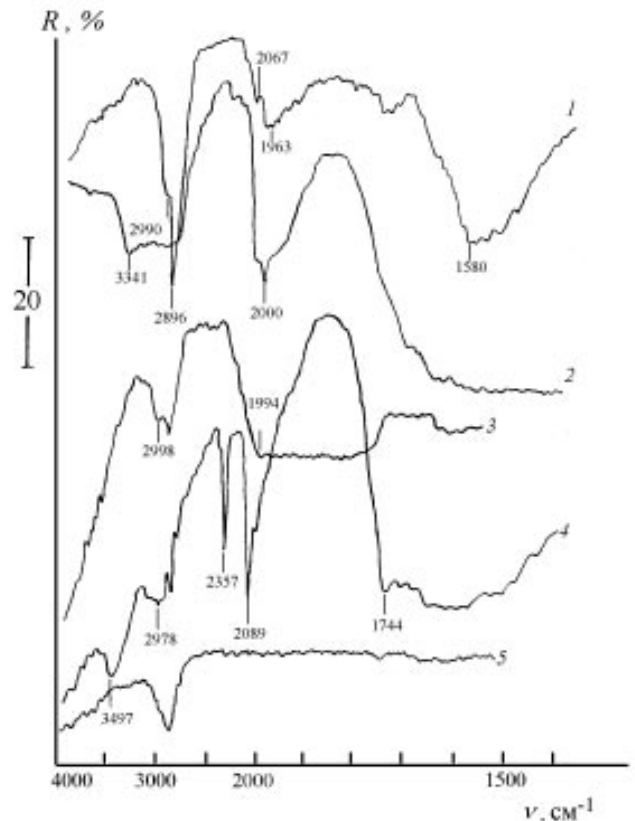


Рис. 2. Влияние добавок к углеводородам на ИК-спектры МНПВО  $\alpha$ -С:Н-пленок, осажденных на кремнии: 1 – чистый  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , 2 – смесь  $\text{C}_6\text{H}_{12} + 52 \text{ об. \% CH}_3\text{OH}$ , 3 – чистый  $\text{C}_2\text{H}_2$ , 4 – смесь  $\text{C}_2\text{H}_2 + 73 \text{ об. \% CH}_3\text{OH}$ , 5 – смесь  $\text{C}_6\text{H}_{12} + 5 \text{ об. \% CF}_4$

#### Влияние природы исходного вещества и добавок на валентный состав углерода $\alpha$ -С:Н-пленок

Согласно [5], следовало ожидать, что введение в исходный углеводород добавок, влияющих на ход поликонденсационного процесса, будет изменять структуру и валентный состав углерода осаждаемых  $\alpha$ -С:Н-пленок.

На рис. 2 представлены спектры МНПВО пленок, полученных из чистых циклогексана и ацетилен, а также их смесей с метанолом и фреоном-14 ( $\text{CF}_4$ ). Добавление метанола к циклогексану приводит к значительному увеличению поглощения пленок в области  $2100 - 1900 \text{ см}^{-1}$  (спектры 1 и 2), что свидетельствует об увеличении количества полииновых и кумуленовых цепочек в структуре пленки. Одновременно наблюдается расширение полосы поглощения в

области  $3300 - 2870 \text{ см}^{-1}$ , обусловленной колебаниями С–Н-связей. Это указывает на появление  $-\text{CH}_2-$  и  $-\text{CH}_3$ -групп наряду с  $\equiv\text{C}-\text{H}$ -группами. Появляются также полосы поглощения гидроксильных ( $3340 \text{ см}^{-1}$ ) и карбонильных ( $1700 \text{ см}^{-1}$ ) групп.

Пленки, полученные из чистого ацетилен, содержат большое количество карбинового компонента (полоса поглощения  $2000 - 1990 \text{ см}^{-1}$ ) (спектр 3 на рис. 2) и значительно меньшее количество СН-групп по сравнению с пленками, полученными из чистого циклогексана. Добавление метанола к ацетилену существенно изменяет ИК-спектр пленки (спектр 4). Полоса поглощения С–Н-групп практически исчезает, но появляется узкая полоса поглощения при  $2089 \text{ см}^{-1}$  и широкая – в области  $1700 - 1500 \text{ см}^{-1}$ . Эти особенности спектра характерны для карбина. Наличие карбина в пленках подтверждают и ОЖЕ-спектры.

Значительное изменение валентного состава углерода  $\alpha$ -С:Н-пленок наблюдается при введении в циклогексан небольших (даже до 5 об.%) добавок фреона-14 (спектр 5 на рис. 2). При этом резко уменьшается интенсивность полосы поглощения С–Н-групп ( $2893 \text{ см}^{-1}$ ) и исчезают полосы при  $3273$ ,  $2080$ ,  $1960$  и  $1580 \text{ см}^{-1}$ . Характер спектра, а также наблюдаемое интенсивное травление пленки при больших концентрациях фреона в смеси показывают, что, в отличие от

низкоэнергетического процесса магнетронного осаждения [8], в этом случае не происходит встраивания фтора в структуру пленки. При этом радикалы или ионы типа  $\text{CF}^\cdot$ ,  $\text{CF}^+$  и др. взаимодействуют со связанным водородом в пленке с образованием легколетучих веществ, которые удаляются с поверхности растущего слоя при ионной бомбардировке. Уменьшение содержания водорода в пленке приводит и к уменьшению доли  $sp^3$ -углерода до 40%. Пленки, полученные в этих условиях на кварцевых подложках, более темные, что связано с ростом доли  $sp^2$ -углерода, который вызывает увеличение коэффициента поглощения в видимой области.

При малой степени активации  $\text{CF}_4$ , когда он вводится не в ионный источник, а непосредственно в рабочую камеру, изменений спектра  $\alpha$ -С:Н-пленок практически не происходит.

Введение в циклогексан добавок кислорода или водорода также приводит к изменению валентного состава углерода  $\alpha$ -С:Н-пленок. Так, по данным ОЖЕ-спектроскопии, в пленках, осажденных из смеси  $\text{C}_6\text{H}_{12} + 20 \text{ об.}\% \text{ H}_2$ , содержание  $sp^2$ -углерода увеличивается до 80%. Добавки кислорода влияют на скорость роста пленок, их оптические свойства, а следовательно, и на состав, подобно добавкам метанола.

*Влияние отжига  $\alpha$ -С:Н-пленок на валентный состав полиуглерода*

$\alpha$ -С:Н-пленки, полученные из циклогексана при температуре кремниевой подложки  $< 50^\circ\text{C}$ , подвергали последовательному отжигу в вакууме или на воздухе, а затем регистрировали их ИК-спектры МНПВО и оценивали оптическую плотность ( $D_{2893}$ ) полосы поглощения СН-связей. Полученные результаты приведены в таблице и на рис. 3.

Как видно из рис. 3, после отжига на воздухе при температуре  $400^\circ\text{C}$  наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения при  $1743$  (колебания  $\text{C}=\text{O}$ ) и  $1580 \text{ см}^{-1}$  (колебания связи  $\text{C}=\text{C}$ ), одновременно с этим уменьшается интенсивность полос поглощения при  $3272$ ,  $2893$ ,  $2089$  и  $1980 \text{ см}^{-1}$  (спектры 1 и 2). Все это указывает на процесс разрушения С–Н,  $\text{C}\equiv\text{C}$  и  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$  связей. Увеличение температуры отжига до  $600^\circ\text{C}$  приводит к окислению и разрушению пленки (спектр 3).

В таблице приведены данные по изменению оптической плотности  $D$  на частоте, характерной для С–Н-групп ( $2893 \text{ см}^{-1}$ ), от температуры отжига для  $\alpha$ -С:Н-пленок, полученных в условиях различной энергетической активации. Из таблицы следует, что

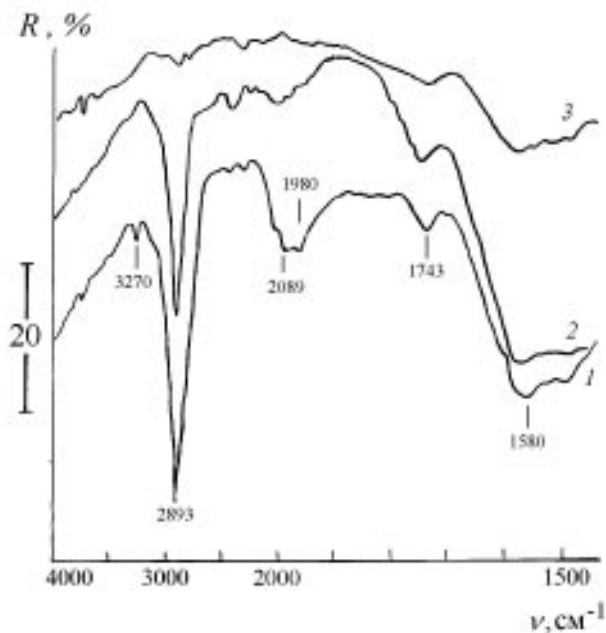
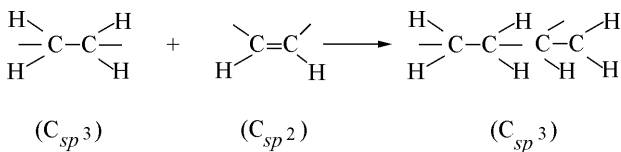


Рис.3 Изменение ИК-спектра МНПВО  $\alpha$ -С:Н-пленки, полученной из циклогексана (1), после отжига на воздухе в течение 30 мин при  $400^\circ$  (2) и  $600^\circ\text{C}$  (3).

при температуре отжига 200° наблюдается некоторое увеличение оптической плотности  $D_{2893}$ . Учитывая полимерную природу полиуглеродного вещества исходной пленки, этот факт можно связать с перестройкой ее структуры. Перестройка может быть вызвана двумя причинами.

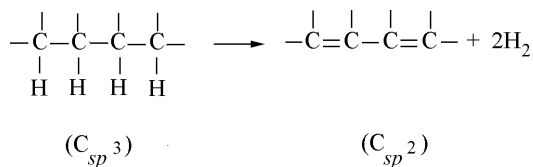
Во-первых, она может быть обусловлена внутримолекулярным перераспределением водорода во фрагментах продуктов уплотнения, составляющих вещество пленки. Это приводит к изменениям валентного состояния углерода:



Во-вторых, возможно и гидрирование кратных углерод-углеродных связей молекулярным водородом, окклюдированным веществом пленки в процессе роста.

Оба эти процесса приводят к образованию новых связей водорода с углеродом и переходу его в  $sp^3$ -состояние и, следовательно, к уменьшению доли углерода в  $sp^2$ - и  $sp$ -гибридизованных состояниях.

При более высоких температурах отжига (300 – 600°) оптическая плотность пленки  $D_{2893}$  сильно уменьшается, что также показано в таблице. Учитывая, что при таких температурах полимерные продукты уплотнения претерпевают поликонденсационную стадию превращений с отщеплением легких молекул, отмеченный факт можно связать с дегидрированием вещества пленки, приводящим к уменьшению количества связанного водорода (т. е. числа СН-групп) и изменению валентных состояний атомов углерода, участвующих в процессе, например:



При этом, как свидетельствуют данные таблицы, дегидрирование пленки облегчается при понижении давления. Процесс дегидрирования сопровождается механическим разрушением пленки и отслаиванием ее от подложки. В случае отжига в вакууме это наблюдается уже при 400°, тогда как на воздухе – только при 600°.

Как следует из приведенного материала, на валентные состояния углерода в  $\alpha$ -С:Н-пленках, полученных ионно-лучевым методом, влияет не только степень энергетической активации плазмы, но также и стехиометрические и кинетические условия поликонденсационного процесса, в результате которого формируется углеродная пленка. Эти данные хорошо согласуются с поликонденсационной природой изучаемых  $\alpha$ -С:Н-пленок и с химическим механизмом изменения валентных состояний углерода в результате осуществления отдельных стадий поликонденсационного процесса. Рост или уменьшение величины валентного состояния происходят в результате стадий присоединения или отщепления соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coudere P., Catherine V. // Thin Solid Films. 1987. **146**. P. 93.
2. Holiday P., Dehbi-Alaoni A., Matthews A. // Surface and Coating technology. 1991. **47**. P. 315.
3. Татевский В. М. Химическое строение углеводородов и закономерности их физико-химических свойств. М., 1955.
4. Руденко А. Р., Кулакова И. И., Скворцова В. Л. // Успехи химии. 1993. **62**. С. 99.
5. Rudenko A. P., Kulakova I. I., Skvortsova V. L., Sleptsov V. V., Khots G. E., Gulina V. I. // Mol. Mat. 1996. **6**. P. 103.
6. Машиев Ю. П. // Вакуумная техника и технология. 1992. **2**. С. 50.
7. Sleptsov V. V., Gulina V. I., Bizukov A. A., Khots G. E., Inakov N. N. // Diamond and Related Materials. 1995. **4**. P. 120.
8. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М., 1970.
9. Хвостов В. В., Бабаев В. Г., Гусева М. Б. // Физика твердого тела. 1985. **27**. С. 887.

Поступила в редакцию 06.02.97