

06;12

Ионно-пучковый метод определения массовой плотности углеводородной матрицы в тонкопленочных нанокompозитах

© Н.Г. Чеченин, П.Н. Черных, В.С. Куликаускас,
Y. Pei, D. Vainshtein, J.Th.M. De Hosson

Научно-исследовательский институт ядерной физики
им. Д.В. Скобельцына Московского государственного
университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
Materials Science Center, University of Groningen, The Netherlands
E-mail: chechenin@sinp.msu.ru
chernykh-pavel@yandex.ru

Поступило в Редакцию 12 января 2007 г.

В окончательной редакции 18 апреля 2007 г.

На примере тонкопленочных нанокompозитов $nc\text{-TiC}/a\text{-C:H}$ проиллюстрирована возможность определения парциальной массовой плотности углеводородной матрицы. Предлагаемая методика основана на использовании ионно-пучковых методов: резерфордского (RBS) и ядерного обратного рассеяния (NBS) и ядер отдачи (ERD).

PACS: 61.18.-Bn, 81.07.-b

Водородсодержащие аморфные углеродные нанокompозиты с внедренными нанокристаллическими инородными зернами в настоящее время интенсивно исследуются, поскольку они позволяют в широких пределах варьировать их функциональные свойства: электрофизические параметры, антикоррозионную стойкость покрытий, их твердость, упругость, низкий коэффициент трения и т.д. Комбинация функциональных свойств как $a\text{-C:H}$ -основы (матрицы), так и покрытия в целом в значительной мере определяется соотношением алмазоподобной sp^3 - и графитоподобной sp^2 -связей. Имеются указания на то, что водород в такой системе выполняет важную роль, стимулируя формирование алмазоподобных sp^3 -связей [1,2]. И наоборот, потеря покрытием водорода, например в результате отжига, приводит к перестройке

sp^3 -связей в sp^2 -связи [3,4]. Для исследования связей в DLC чаще всего используются методы рамановской, ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [5] или более изощренные методы, такие как спектроскопия энергетических потерь электронов [6]. Несмотря на такое разнообразие методов, количественное определение фракций sp^3 -и sp^2 -связей не является простой задачей, имеющей однозначное решение. Не менее сложной задачей является определение концентрации водорода в материале покрытия. Методы ионно-пучкового анализа (Ion-Beam Analysis, IBA), и в частности метод ядер отдачи (elastic recoils detection, ERD), дают уникальную возможность прямого не деструктивного измерения концентрации водорода [7].

В данной работе методы IBA используются для комплексного исследования элементного состава покрытия: метод резерфордовского обратного рассеяния (RBS) и ядерного обратного рассеяния (NBS) — для определения концентрационного распределения титана и углерода, метод спектроскопии ядер отдачи (ERD) — для определения концентрации водорода. Наряду с комплексным использованием методов IBA для изучения состава, мы делаем следующий шаг — предлагаем метод определения парциальной массовой плотности углеводородной матрицы в нанокompозитном покрытии, что не представляется возможным измерить другим способом. Это дает нам в руки еще один метод исследования соотношения sp^2/sp^3 -связей в a -C:H-матрице и его влияния на функциональные свойства покрытия. Предлагаемый метод будет продемонстрирован на примере тонкопленочных нанокompозитов, состоящих из аморфной водородсодержащей углеродной матрицы a -C:H, в которую при осаждении сформировались нанокристаллы карбида титана TiC (nc -TiC/ a -C:H).

Осаждение покрытия производилось методом магнетронного распыления в замкнутом несбалансированном магнитном поле (CFUBMS) в Ar/ацетиленовой атмосфере, в Hauzer HTC-1000 системе [8]. Состав пленки анализировался методами резерфордовского (RBS), ядерного (NBS) обратного ядерного рассеяния и ERD, используя пучки ионов He^+ и H^+ с энергиями 2.3 и 1.5 MeV. На рис. 1 представлен типичный спектр RBS ионов He^+ с энергией 2.3 MeV для a -C:H(TiC) покрытия, осажденного на Cr/Si-подложку. Номер канала характеризует энергию обратнорассеянного иона. Из-за различия кинематических факторов K ионов рассеяния титана и углерода сигналы от данных компонентов пленки смещены по энергии (см. Ti, C на рис. 1). Наличие смещения от положения по энергии, определяемого кинематическим фактором, для

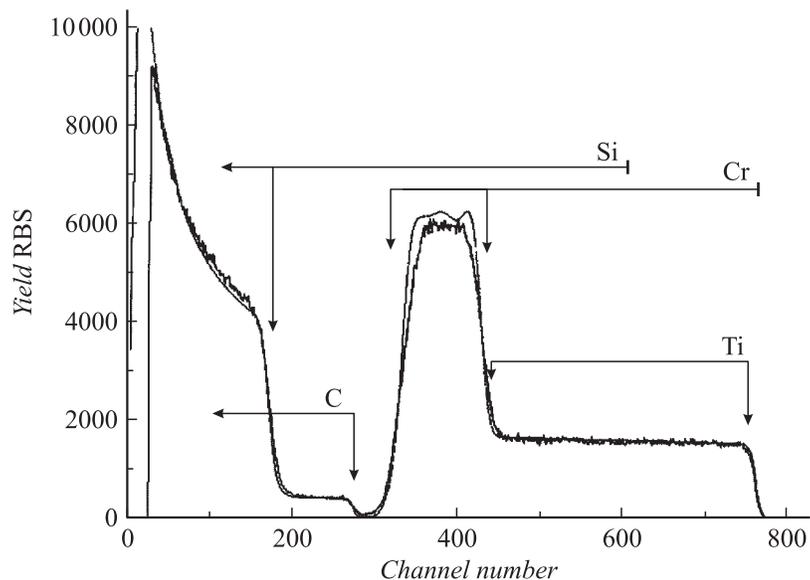


Рис. 1. Экспериментальный спектр RBS ионов He^+ энергии 2.3 MeV — ломаная кривая. Гладкая линия — моделированный с помощью программы RUMP [9] спектр RBS образца $\text{Ti}_{31}\text{C}_{54}\text{H}_{33}/\text{Cr}/\text{Si}$. Стрелками, направленными вниз, показаны области локализации вкладов элементов в спектр. Начало стрелок соответствует энергии рассеянных ионов, если рассеивающие атомы расположены на поверхности.

таких элементов, как Cr, Si (рис. 1), обусловлено глубиной залегания данных слоев в образце. Высота H_i частичного спектра для элемента i определяется поперечным сечением $d\sigma_i/d\Omega$ и концентрацией или атомной плотностью данного элемента N_i и приближенно описывается уравнением (1):

$$H_i = Q\Omega(d\sigma_i(\theta)/d\Omega)N_i\delta E/\{[dE/dx]_i \cos \theta_{in}\}, \quad (1)$$

где Q — это полное число ионов анализирующего пучка, попавших на мишень за время набора спектра; Ω — телесный угол детектора; N_i — атомная плотность i -го элемента; θ_{in} — угол падения (угол между нормалью к поверхности образца и направлением пучка ионов); δE —

энергетическая ширина канала; $[(dE/dx)_i]$ — величина потерь энергии иона при его движении в прямом и обратном направлениях:

$$[(dE/dx)_i] = \sum_j N_j [K_i / \cos \theta_{in}] \varepsilon_j(\langle E_{in} \rangle) + (1 / \cos \theta_{out}) \varepsilon_j(\langle E_{out} \rangle), \quad (2)$$

где ε_j — тормозное сечение в среде j , $\langle E_{in} \rangle$ и $\langle E_{out} \rangle$ — средние энергии входящей и выходящей частицы по прямой и обратной траекториям, θ_{out} — угол вылета (угол между нормалью к поверхности образца и направлением на детектор). Уравнения (1), (2) лежат в основе анализа состава материалов путем определения относительной концентрации элементов N_i/N_j , или $c_i = N_i/N_0$, где $N_0 = \sum_i N_i$ — полная атомная плотность исследуемого вещества. Плавными линиями на рис. 1 изображены RBS-спектры, рассчитанные по программе RUMP [9], в которой вычисление производится с разделением анализируемого слоя на подслои, достаточно тонкие, чтобы удовлетворялось приближение тонкого слоя, используемое в уравнениях (1), (2).

Уравнения (1), (2) справедливы также для NBS-анализа. Различие между RBS- и NBS-анализом заключается в их сечениях. В случае NBS-анализа сечение пропорционально Z^2 и поэтому мало для легких элементов, подобно углероду. Для протонов с энергией более чем 1 MeV сечение упругого процесса может быть намного выше, чем сечение резерфордского рассеяния из-за вклада ядерного сечения упругого процесса. На рис. 2 видно, что вклад пика рассеяния на углероде (450–500 каналы) превышает вклад кремния (уровень пьедестала для С-пика) и титана (фронтальный участок спектра).

Оба, RBS и NBS, не чувствительны к водороду, поскольку сечение упругого рассеяния на водороде слишком мало. Методика ядер отдачи, напротив, может использоваться только для исследования элементов легче, чем анализирующие ионы пучка, в нашем случае ионы He^+ , т.е. для водорода. На рис. 3 представлен спектр ERD для ионов He^+ с энергией 2.3 MeV. Плавными линиями показаны моделированные спектры ERD для покрытия $\text{C}_x\text{H}_y\text{Ti}_z$ при концентрации водорода $y = 0.26, 0.28$ и 0.30 . Видно, что описание экспериментального спектра оптимально при $y = 0.28$ и не согласуется при других значениях концентрации.

Энергетическая протяженность участка ΔE_i в спектре POP, обусловленная рассеянием, например, на атомах i -го элемента связана с толщиной t слоя. В приближении слабой энергетической зависимости энергетических потерь и малых толщин из выражения (2) получаем

$$\Delta E_i = (N_0 t) \sum_j (N_j / N_0) [(K_i / \cos \theta_{in}) \varepsilon_j(\langle E_{in} \rangle) + (1 / \cos \theta_{out}) \varepsilon_j(\langle E_{out} \rangle)]. \quad (3)$$

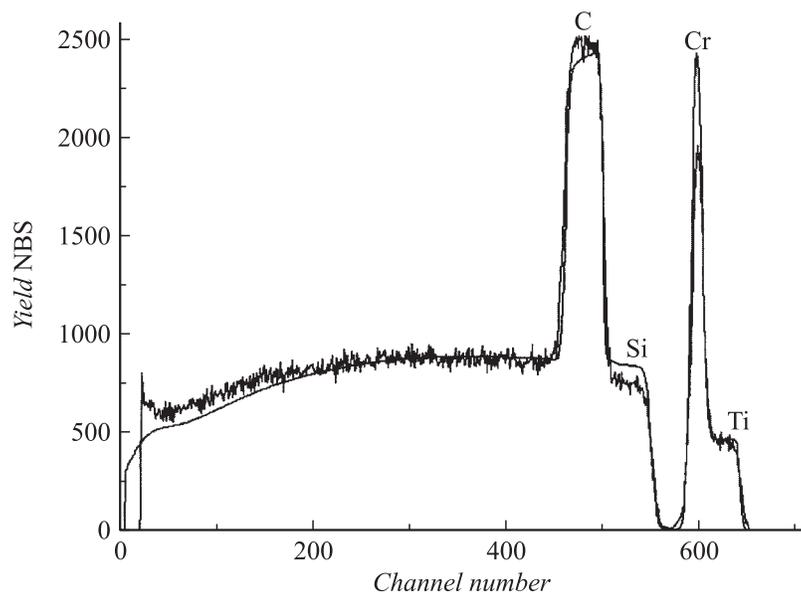


Рис. 2. NBS-спектр ионов H^+ энергии 1.5 MeV — ломаная кривая. Гладкая линия — линия моделирования состава покрытия $Ti_{12}C_{57}H_{31}$ на Cr/Si-подложке с помощью программы RUMP [9].

Это позволяет определить толщину слоя в единицах поверхностной атомной плотности (N_0t). В частности, ширина участка в спектре RBS $C_xH_yTi_z$ -покрытия, обусловленная рассеянием на атомах Ti, ΔE_{Ti} (рис. 1), и соответственно поверхностная атомная плотность для этого покрытия могут быть легко определены.

Зная толщину покрытия, скажем из измерений SEM поперечного сечения t_{SEM} и поверхностную плотность $(N_0t)^{RBS}$ из измерений RBS, можем определить абсолютную объемную атомную плотность

$$N_0 = (N_0t)^{RBS} / t_{SEM}. \quad (4)$$

Исследования показывают, что из-за высокой когезии ($\Delta H = -231.7 \text{ kJ/mol}$ [10]) Ti и C формируют квазимолекулу размером от 2 до 5 nm [8]. Тогда систему $C_xH_yTi_z$, где $x > z$ и $x + y + z = 1$, можно представить в виде кластеров квазимолекул $(TiC)_z$ и молекул матрицы $C_{x-z}H_y$. В таком случае общая формула системы может

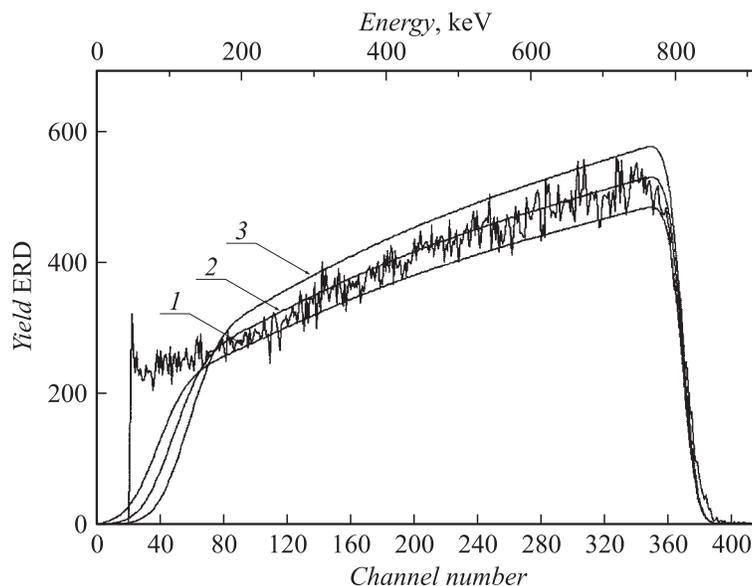


Рис. 3. Спектр регистрируемых ионов водорода (ломаная линия), выбиваемых ионами He^+ с начальной энергией 2.3 MeV в методике спектроскопии ядер отдачи. Гладкие линии демонстрируют чувствительность метода к концентрации водорода в покрытии: 1 — $\text{Ti}_{10}\text{C}_{64}\text{H}_{26}$; 2 — $\text{Ti}_{10}\text{C}_{62}\text{H}_{28}$; 3 — $\text{Ti}_{10}\text{C}_{60}\text{H}_{30}$.

быть записана как $(\text{CH}_{y/(x-z)})_{x-z}(\text{TiC})_z$. Очевидно, что покрытие в данном случае содержит $zN_0\text{TiC}$ квазимолекул с молярной массой $M_{\text{TiC}} = 59.9 \text{ u}$ и $(x-z)N_0$ квазимолекул $\text{CH}_{y/(x-z)}$ с молярной массой $M_{\text{CH}} = 12 + 1(1-x-z)/(x-z) \text{ (u)}$. Парциальные атомные плотности составляют $N_{\text{C}} = xN_0$, $N_{\text{H}} = yN_0$, $N_{\text{Ti}} = zN_0$. Плотность атомов и массовая плотность в кластерах TiC такая же, как и в кристаллическом TiC, т. е. $\rho_{\text{TiC}} = 4.92 \approx 4.9 \text{ g/cm}^3$, в то же время плотность C–H-аморфной матрицы не известна заранее, однако ее величина может быть оценена, основываясь на данных РОР и электронной микроскопии с помощью соотношения:

$$\rho_{\text{CH}} = m_{\text{CH}}/V_{\text{CH}} = (x-z)N_0M_{\text{CH}}m_0/(1-zN_0M_{\text{TiC}}m_0/\rho_{\text{TiC}}), \quad (5)$$

где $m_{\text{CH}} = N_{\text{CH}}(\text{mol/cm}^3)M_{\text{CH}}(\text{u/mol})m_0(\text{g/u}) = (x-z)N_0M_{\text{CH}}m_0(\text{g})$ — удельная масса CH-матрицы в покрытии, $V_{\text{CH}} = 1 - V_{\text{TiC}} = 1 - zN_0M_{\text{TiC}}m_0/\rho_{\text{TiC}}$ — удельный объем (cm^3), занимаемый

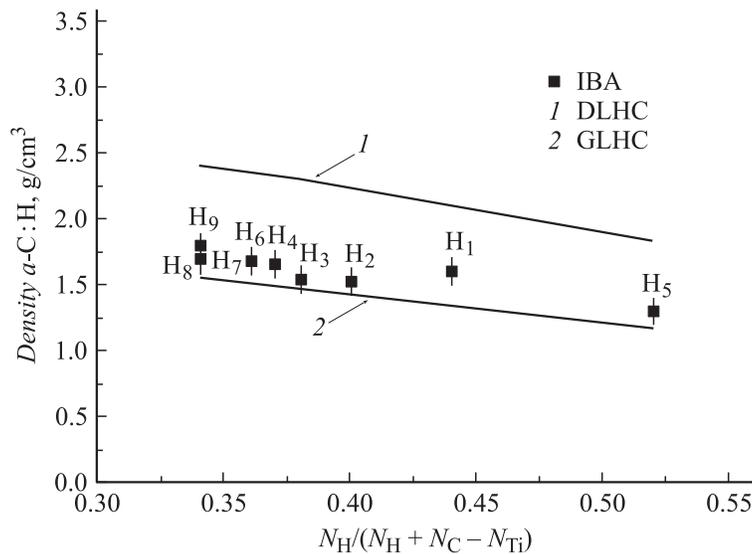


Рис. 4. Экспериментальная (квадратные точки) и теоретические зависимости массовой плотности ρ_{D-H} от содержания водорода при замещении водородом углерода для DLHC-связей (кривая 1) и GLHC-связей (кривая 2).

СН-матрицей, оставшийся после вычета удельного объема TiC, $m_0 \approx 1.66 \cdot 10^{-24}$ g/u — масса 1 u.

Результаты анализа плотности СН-матрицы, представленного выше, показаны на рис. 4 в виде зависимости от процентного содержания водорода. Можно видеть, что величина плотности лежит в пределах от 1.5 до 1.9 g/cm³ и уменьшается при увеличении процентного содержания водорода в покрытии. Эти значения плотности значительно меньше плотности алмазного покрытия (3.5 g/cm³) даже после учета того, что часть атомов углерода замещена атомами водорода. Замещение водородом углерода в sp^3 -связанном алмазоподобном углеводороде (DLHC) можно учесть, воспользовавшись упрощенной зависимостью в виде

$$\rho_{D-H} = \rho_D \left(\frac{1 + \frac{M_H}{M} \frac{N_H}{(N_C - N_{Ti})}}{1 + \frac{N_H}{(N_C - N_{Ti})}} \right), \quad (6)$$

где ρ_D и ρ_{D-H} — плотности алмаза и DLHC соответственно. Зависимость ρ_{D-H} от содержания водорода показана на рис. 4 кривой 1.

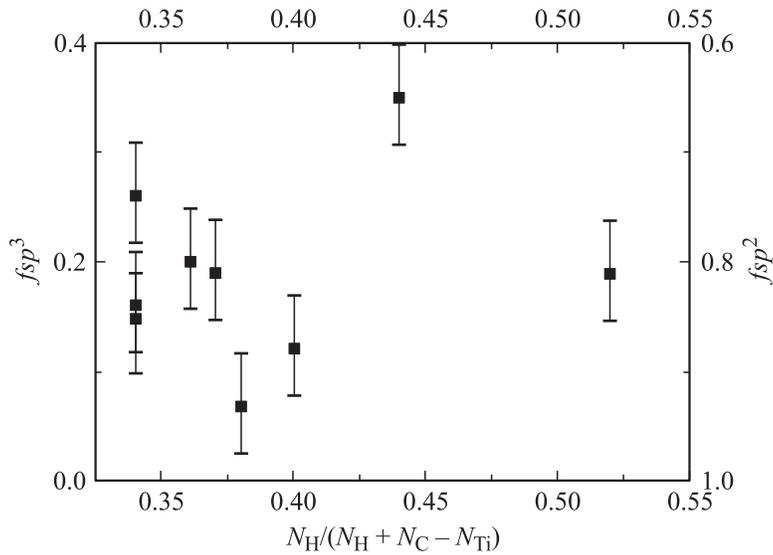


Рис. 5. Зависимость алмазоподобной f_{sp^3} и графитоподобной f_{sp^2} фракций в покрытиях от содержания водорода.

Альтернативным образом можно оценить плотность С–Н матрицы, полагая Н-замещение С-атомов в sp^2 -связанном графитоподобном углеводороде (GLHC). Плотности графитов имеют значительный разброс от 1.6 до 2.25 g/cm³, обусловленный зависимостью микроструктуры от используемой технологии получения [11]. Полагая наиболее плотную исходную упаковку графита ($\rho_G = 2.25$ g/cm³), плотность GLHC, ρ_{G-H} , как функция соответствующего замещения в (6), изображена на рис. 4 кривой 2.

Сопоставление DLHC и GLHC зависимостей с экспериментальной плотностью позволяет оценить соотношение алмазоподобной f_{sp^3} и графитоподобной f_{sp^2} фракций. Полагая, что f_{sp^3} пропорциональна ρ_{D-H} , а $f_{sp^2} \sim \rho_{G-H}$, имеем

$$f_{sp^3} = (\rho_{\text{exp}} - \rho_{G-H}) / (\rho_{D-H} - \rho_{G-H}) \quad (7)$$

и

$$f_{sp^2} = 1 - f_{sp^3}.$$

Эта зависимость построена на рис. 5, откуда видно, что GLHC-связь явно доминирует. Однако имеется тенденция к росту DLHC-связи с уменьшением содержания водорода.

Таким образом, в данной работе мы продемонстрировали, что с помощью ионно-пучковых методов диагностики, дополненных другими методами, такими как сканирующая электронная микроскопия, можно определить такой важный параметр углеводородного нанокompозитного покрытия, как соотношение алмазоподобной и графитоподобной связей.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ НШ № 1619.2003.2 и в соответствии с Соглашением о совместных исследованиях между НИИЯФ МГУ и Центром Науки материалов Королевского университета Гронингена (Нидерланды).

Список литературы

- [1] *Dischler B., Bubenzer A., Koidl P.* // Solid State Commun. 1983. V. 48. P. 105.
- [2] *Mikami T., Nakazawa H., Kudo M., Mashita M.* // Thin Solid Films. 2005. V. 488. P. 87.
- [3] *Conway N.M.J., Ferrari A.C., Flewitt A.J., Robertson J., Milne W.I., Tagliaferro A., Beyer W.* // Diamond Relat. Mater. 2000. V. 9. P. 765.
- [4] *Li H., Xu T., Wang C., Chen J., Zhou H., Liu H.* // Thin Solid Films. 2006. V. 515. P. 2153.
- [5] *Robertson J.* // Mater. Sci. Eng. 2002. V. R 37. P. 129.
- [6] *Galvan D., Pei Y.T., De Hosson J.Th.M., Cavaleiro A.* // Surf. Coat. Technol. 2005. V. 200. P. 739.
- [7] *Rigato V., Maggioni G., Boscarino D. et al.* // Surf. Coat. Technol. 1999. V. 116–119. P. 580.
- [8] *Pei Y.T., Galvan D., De Hosson J.Th.M.* // Acta Materialia. 2005. V. 53. P. 4505–4521.
- [9] *Dolittle L.R.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 1985. V. B9. P. 344–351.
- [10] *Химическая энциклопедия. Т. 2. М.: Сов. энциклопедия, 1990. 624 с.*
- [11] *Химическая энциклопедия. Т. 1. М.: Сов. энциклопедия, 1988. 1189 с.*