

## Краткие сообщения

06

### Твердофазный синтез покрытий карбина в условиях термодинамического воздействия интенсивным электронным пучком

© А.П. Семенов, И.А. Семенова, Н.Н. Смирнягина

Институт физического материаловедения СО РАН,  
670047 Улан-Удэ, Россия  
e-mail: semenov@ipms.bsnet.ru

(Поступило в Редакцию 21 апреля 2014 г.)

Рассмотрено твердофазное превращение графита в карбин интенсивным электронным пучком, задающее высокое содержание углеродных фаз с *sp*-валентной гибридизацией электронов. Определены две стадии процесса. На первой стадии распылением графита ионным пучком аргона с энергией 4 keV и при давлении  $6.6 \cdot 10^{-3}$  Pa осаждают микронных толщин углеродное покрытие. На второй стадии пучком электронов с энергией 20 keV и длительностью 1–2 с. Показано, что процесс прямого твердотельного фазового превращения графита в карбин и кристаллизация гексагонального карбина обеспечивается при сравнительно низкой температуре 1500–1600 K благодаря ходу реакции в условиях низкого давления  $2 \cdot 10^{-3}$  Pa.

Карбин, являясь линейной модификацией углерода на основе *sp*-гибридизации углеродных атомов, обладает полупроводниковыми свойствами и наличием ширины запрещенной зоны  $\sim 1$  eV. Наиболее распространенные методы синтеза карбина подразделяются на химические, осаждение углерода из газовой фазы и термодинамические, связанные с воздействием на исходный материал высокой температуры или высоких температуры и давления [1–6].

Одним из важных направлений является получение покрытий карбина. Покрытия карбина крайне перспективны при создании структур твердотельных нано-, акусто- и эмиссионной электроники, электрофотографических носителей изображения, новых композиционных биосовместимых покрытий, требующих химической инертности, высокой твердости, низкого трения и высокой теплопроводности [7,8].

Обращают внимание неравновесные процессы получения покрытий карбина, основанные на применении двух ионных пучков. Так, распыляя графит пучком ионов высокой энергии и *in situ* воздействуя на структуру углеродного конденсата пучком ионов низкой энергии, достигнуты приемлемые для ряда технологических применений условия роста монокристаллических слоев карбина [9].

Представляет значительный практический интерес рассмотреть возможность получения покрытий карбина, применив вместо пучка ионов низкой энергии, — пучок электронов высокой энергии. Выявить существование принципиальных условий синтеза карбина при низких давлениях (в вакууме) и низких температурах термодинамическим воздействием на углеродное покрытие ускоренным пучком электронов.

В настоящей работе реализованы двухстадийные процессы выращивания покрытий с высоким содержанием

карбиновой фазы. Сначала осаждают углеродное покрытие распылением ионным пучком графита [10,11], затем проводится высокотемпературная обработка покрытия интенсивным электронным пучком при низких давлениях  $\sim 10^{-3}$  Pa.

Тепловое высокотемпературное воздействие электронным пучком является основным фактором, определяющим принципиальную возможность организации процесса синтеза карбина. Если действительно существуют области давлений и температур, при которых происходит твердотельное превращение графит–карбин, то реализация такого процесса не предполагает присутствия в синтезируемом веществе посторонних (не углеродных) примесей. Организовав достаточную глубину превращения графит–карбин, можно формировать покрытия карбина необходимых толщин. Новая методика позволяет устранить необходимость использования углеродсодержащих опасных и токсичных газов, повысить эффективность процесса благодаря тепловому воздействию электронным пучком на углеродное покрытие, сформированное распылением ионным пучком. Увеличить коэффициент преобразования графита в карбин.

Фазовый состав и морфология поверхности полученных углеродных покрытий исследовались с помощью дифракции рентгеновских лучей (дифрактометр D2 PHASER с  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучением), инфракрасной спектроскопии (спектрометр UR-20, интервал волновых чисел  $700\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ), комбинационного рассеяния света (использовалась линия 488 nm аргонового лазера, спектрометр T6400TA of Dilor-Jobin Yvon-spx и спектрометр ДФС-24, для возбуждения использовали линию гелий-неонового лазера,  $\lambda = 632.8\text{ nm}$ ) и атомно-силовой микроскопии (Digital Instruments, Nanoscope 3, contact mode,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  type).

На первой (длительностью  $\sim 6$  h) стадии частицы, выбиваемые падающими на графитовую мишень ионами аргона, образуют пары углерода, которые конденсируются на подложки из Si (111) толщиной 0.5 mm. Кремниевые подложки считаются наиболее подходящими благодаря достаточному сопряжению кристаллических решеток покрытия и подложки. Кроме того, кремний является одним из наиболее совершенных кристаллов по уровню структурных дефектов и имеет сравнительно высокую температуру плавления 1688 К. Графит в виде пластины марки 99.99 распыляли пучком ионов аргона при давлении  $6.6 \cdot 10^{-3}$  Pa. Ток ионного пучка 5–10 mA, энергия ионов 4 keV. Угол падения ионов  $45\text{--}60^\circ$ . Температура ростовой поверхности  $\leq 673$  К. Углеродные покрытия были сплошными и имели толщину до  $6 \mu\text{m}$ . Вторая стадия (быстрая кристаллизация) включает облучение выращенных углеродных слоев пучком электронов с энергией 20 keV и длительностью 1–2 с. Использовали электронную пушку ЭПА-60-04.2 с блоком управления электронным пучком (разработки ФГУП ВЭИ, Москва) и высоковольтный выпрямитель В-ТРЕ-2-30к-2УХЛ4, обеспечивающих проведение разнообразных режимов нагрева. Блоком управления электронный пучок фокусируется на объекте нагрева и разворачивается в растр. Кроме того, электронный коммутатор, встроенный в блок управления, задает определенное время задержки электронного пучка на нагреваемом объекте. Мощность электронного пучка не превышала 100–200 W.

Рассмотрено распределение температуры (теплового поля) в зоне воздействия электронного пучка в зависимости от продолжительности и характера ввода (глубины проникновения и максимального энерговыделения) посредством математического моделирования тепловых полей и расчета временных зависимостей изменения температуры углеродного покрытия. Определена максимальная температура 1500–1600 К. Кроме того, температура измерялась на обратной стороне кремниевой подложки вольфрамниевым термоэлектрическим преобразователем ТВР.

В результате воздействия электронного пучка в углеродном слое происходит твердофазный синтез [12] и кристаллизация гексагонального карбина  $d = 0.51$  nm (рис. 1). На рентгенограммах наблюдали только отражения  $hk0$ , что указывало на перпендикулярную ориентацию углеродных цепочек относительно поверхности подложки. От продолжительности воздействия и мощности электронного пучка наблюдалось существенное изменение параметров кристаллической решетки карбина. Изменение размеров гексагональной ячейки, вероятно, связано с уменьшением числа атомов углерода в карбиновых цепочках. Подобное изменение параметра кристаллической решетки наблюдали [13] при термическом отжиге микрокристаллов карбина, который появлялся в аморфной матрице в процессе кристаллизации при 873 К.

Управляя характеристиками ионного распыления, параметрами процесса наращивания и задавая условия

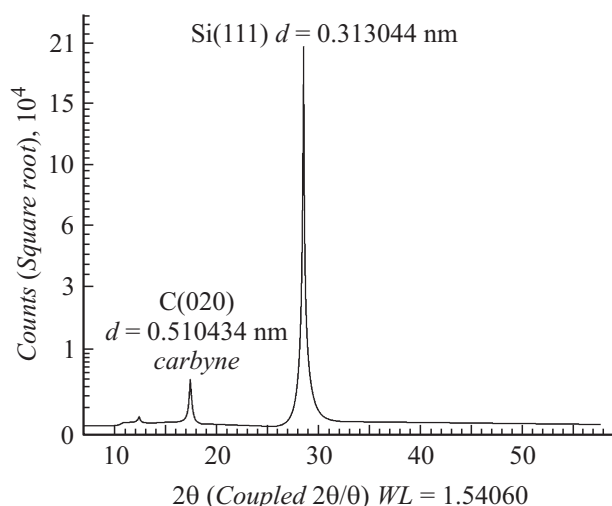


Рис. 1. Рентгенодифракционный спектр покрытия карбина на подложке из кремния.

обработки электронным пучком, удалось минимизировать кристаллизацию и содержание в покрытии таких сопутствующих фаз, как алмаз, графит, карбид кремния.

На рис. 2 и 3 представлены ИК-спектры поглощения и спектр резонансного комбинационного рассеяния покрытий углерода после обработки электронным пучком. Как видно из рис. 2, в ИК-спектре отсутствуют полосы поглощения при  $1330 \text{ cm}^{-1}$ , характерные для связей в алмазе [14], при  $1580 \text{ cm}^{-1}$  для графита асимметричные полосы с максимумом  $1500\text{--}1550 \text{ cm}^{-1}$ , характерные аморфному углероду, или дублетные полосы с максимумами на частотах  $1350$  и  $1550 \text{ cm}^{-1}$  и широкие интенсивные полосы алмазоподобных пленок с максимумом в областях  $1350 \pm 10$  и  $1600 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ . В спектре присутствуют полосы поглощения при  $810$ ,  $1040$ ,  $1920$ ,  $2300 \text{ cm}^{-1}$  и наблю-

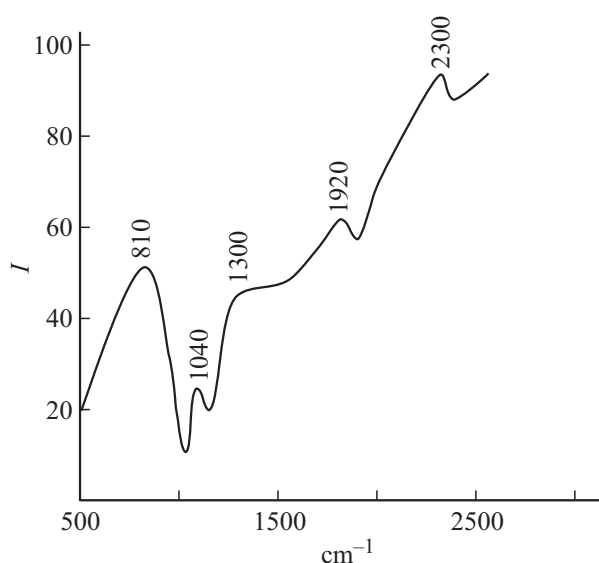


Рис. 2. ИК-спектр поглощения покрытия карбина.

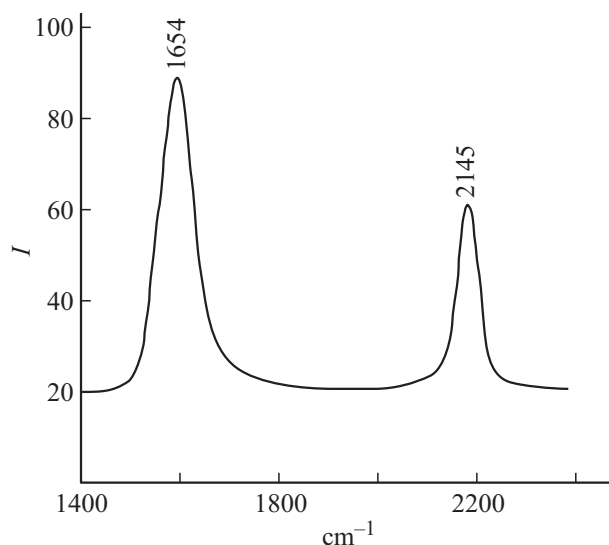


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния покрытия карбина.

дается „провал“ в области  $1300\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ . Эти данные подтверждают результаты рентгенофазового анализа и свидетельствуют о формировании карбина [15]. Карбин присутствует как в полииновой, так и в кумуленовой форме. Различаются полииновые с линейными цепочками  $\text{--C}\equiv\text{C--C}\equiv\text{C--}$ , связанными изогнутыми элементами  $\text{--C}\equiv\text{C--}$  (межатомные расстояния  $\text{--C}\equiv\text{C--}$   $0.1207\text{ nm}$ ,  $\text{--C--C--C--}$   $0.1379\text{ nm}$ , угол при мостиковом атоме C с направлением цепочки  $60^\circ < \alpha_p < 65^\circ$ ), и кумуленовые с линейными цепочками  $\text{=C=C=C=C=C=}$  ( $\text{C=C}$   $0.1282\text{ nm}$ ), связанными изогнутыми элементами  $\text{C--C=C--}$  ( $23^\circ < \alpha_c < 25^\circ$ ). Полииновая структура атомных цепочек углерода отражена полосами валентных колебаний тройных связей  $\text{--C}\equiv\text{C--}$  при  $2100\text{--}2300\text{ см}^{-1}$  (очень сильная), а также деформационных колебаний при  $800\text{ см}^{-1}$ . Кумуленовая структура отражена полосами поглощения при  $1950\text{ см}^{-1}$  (очень сильная) и  $1070\text{ см}^{-1}$  (средней интенсивности). Полоса поглощения в области  $1600\text{ см}^{-1}$  связана с фундаментальной полосой поглощения для кумуленовой формы карбина (регулярные зигзаги с линейными фрагментами из 4 атомов углерода).

В спектрах резонансного комбинационного рассеяния света (рис. 3) наблюдаются две линии в области  $1645$  и  $2145\text{ см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям кумуленовых связей  $\text{=C=C=C=C=}$  углеродных цепей.

Таким образом, облучение пучком электронов секундной длительности аморфных покрытий углерода, выращенных распылением графита ионным пучком, приводит к кристаллизации карбина. Предложенный способ выращивания покрытий карбина характеризуется неограниченной возможностью получения покрытий с приемлемыми для ряда технологических применений условиями роста. Особенно выделяется управляемый синтез покрытий структуры карбина в широкой обла-

сти свойств, посредством управления параметрами и характеристиками ионного распыления и электронного облучения, задающими высокое содержание углеродных фаз с *sp*-валентной гибридизацией электронов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 12-08-98000-р\_сибирь\_a) и Программы фундаментальных исследований СО РАН (проект № П.9.3.1).

## Список литературы

- [1] Heimann R.B., Kleiman J., Salansky N.M. // Nature. 1983. Vol. 306. N 5938. P. 164–167.
- [2] Pogrebnjak A.D., Beresnev V.M. Nanocoatings Nanosystems Nanotechnologies. Bentham Sci. Publisher, 2012. 158 p.
- [3] Liu M., Artyukhov V.I., Lee H., Xu F., Yakobson B.I. // ASM Nano. 2013. Vol. 7. N 11. P. 10 075–10 082.
- [4] Chaun X.Y., Wang T.K., Donnet J.B. // New Carbon Materials. 2005. Vol. 20. N 1. P. 83–91.
- [5] Hu Y.H. // J. Phys. Chem. 2011. Vol. 115. N 5. P. 1843–1850.
- [6] Zheng Z., Guo Y.J., Feng Y.L., Gao X., Gao X.Q. // New Carbon Materials. 2003. Vol. 18. N 2. P. 141–143.
- [7] Yamada K., Burkhard G., Tanabe T., Sawaoka A.B. // Carbon. 1996. Vol. 34. N 12. P. 1601–1602.
- [8] Семенов А.П. // ПТЭ. 1990. № 4. С. 26–42.
- [9] Weissmantel C. // J. Vac. Sci. Technol. 1981. Vol. 18. N 2. P. 179–185.
- [10] Семенов А.П. Пучки распыляющих ионов: получение и применение. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского научного центра СО РАН, 1999. 207 с.
- [11] Семенов А.П. ПТЭ. 1986. № 2. С. 220–221.
- [12] Borodina T.I., Fortov V.E., Lash A.A., Zhuk A.Z., Guseva M.B., Babaev V.G. // J. Appl. Phys. 1996. Vol. 80. N 7. P. 3757–3759.
- [13] Бабаев В.Г., Гусева М.Б., Савченко Н.Ф., Хвостов В.В., Бугров С.Г. // Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования. 2005. № 6. С. 100–112.
- [14] Semenov A.P., Smirnyagina N.N. // Chemical Vapor Deposition. 1997. Vol. 6. N 1. P. 24–29.
- [15] Семенов А.П., Смирнягина Н.Н. // Неорганические материалы. 1998. Т. 34. № 8. С. 982–985.