

Структурные свойства углеродных пленок, полученных методом ионно-стимулированного импульсно-плазменного осаждения в атмосфере азота

© И.А. Завидовский, О.А. Стрелецкий, О.Ю. Ницак, Н.Ф. Савченко, С.В. Дворяк, А.В. Павликов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия
e-mail: ia.zavidovskii@physics.msu.ru

Поступило в Редакцию 5 июня 2019 г.
В окончательной редакции 21 сентября 2019 г.
Принято к публикации 25 сентября 2019 г.

Углеродные пленки, полученные методом импульсно-плазменного ионно-стимулированного распыления графита в атмосфере смеси аргона и азота, были исследованы при помощи КР-спектроскопии, электронной дифракции и РФЭС. Согласно полученным данным, азот эффективно встраивается в структуру материала, что приводит к формированию ориентированных графитовых нанокластеров, доля которых растет с увеличением энергии стимуляции.

Ключевые слова: аморфный углерод, тонкие пленки, ионная стимуляция, КР-спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

DOI: 10.21883/JTF.2020.03.48937.232-19

Введение

Свойства углеродных материалов в значительной мере зависят от содержания атомов углерода, имеющих различную гибридизацию. В аморфных углеродных пленках могут присутствовать все типы гибридизаций, свойственные углероду [1].

Модификация пленок при помощи внедрения в их структуру донорных или акцепторных атомов используется для создания покрытий, сочетающих высокие прочностные свойства и хорошую проводимость. Благодаря этим качествам азотосодержащие углеродные пленки могут использоваться в качестве покрытия жестких дисков [2], эмиссионных электродов [3], АСМ-кантилверов [4]. Также подобные пленки могут наноситься на полимеры, служащие для упаковки, в таком случае они могут выступать в качестве газового барьера [5].

Тем не менее анализ соединений, которые образует азот, встраиваясь в углеродную матрицу, показывает, что его влияние на структуру не сводится только к ее „легированию“ [6].

Роль азота в формировании структуры аморфных углеродных пленок была подробно исследована для покрытий, получаемых в процессе химического осаждения из газовой фазы (CVD). Данный процесс может осуществляться в различных режимах, например, при высокочастотном плазменном разложении смеси C_6H_6/N_2 [7], осаждении смеси $Ar/CH_4/N_2$ [8], разложении смеси CH_4/N_2 , усиленном плазмой электрон-циклотронного резонанса [9]. В работах по CVD-синтезу показано, что в зависимости от условий осаждения встраивание азота может приводить к формированию различных химических связей, и, соответственно, к изменениям

электрофизических и механических свойств получаемых пленок.

Значительно менее изученным методом синтеза углеродных покрытий, который широко исследуется в настоящее время, является импульсно-плазменное распыление графита [10–15]. В число его преимуществ входит возможность осуществлять послойное осаждение наноструктур и синтез метастабильных фаз углерода, а также отсутствие необходимости охлаждения образцов, позволяющее осуществлять напыление на широкий спектр подложек. Особый интерес представляют азотированные пленки, полученные при помощи импульсно-плазменного осаждения, которые обладают хорошими механическими и трибологическими свойствами [11]. Разнообразие применений азотированных углеродных пленок и различные эффекты, обусловленные внедрением азота, влекут за собой необходимость исследования их структуры и роли азота в ее формировании.

В настоящей работе пленки, синтезированные методом импульсно-плазменного ионно-стимулированного напыления, были изготовлены при различных энергиях стимуляции ионным пучком и исследованы методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР-спектроскопии), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), электронной дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

1. Получение образцов и методы их исследования

Исследуемые образцы изготавливались методом импульсно-плазменного ионно-стимулированного распыле-

ния графита. Напыление осуществлялось в атмосфере смеси аргона и азота при давлении 10^{-1} Па. Относительная концентрация азота в рабочей атмосфере не изменялась и составляла 25%. Время импульса разряда составляло порядка 1 ms, частота следования импульсов 1 Hz, мощность разряда 1 kW. В качестве подложек использовались фольга Ti BT1-0 (98.28% Ti) и скол монокристалла NaCl. Перед напылением было осуществлено травление подложек пучком ионов Ag^+ энергией 1000 eV. Температура подложек во время процесса осаждения не превышала $50^\circ C$. В ходе процесса напыления при помощи холловского ионного источника осуществлялась стимуляция роста пленок ионами различных энергий (от 200 до 700 eV) и фиксированном токе. Толщина образцов, измеренная при помощи ПЭМ, уменьшалась от 72 до 26 nm с ростом энергии стимуляции.

Образцы были исследованы методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопии), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

КР-спектры были измерены на спектрометре Horiba HR 800 с длиной волны гелий-неонового лазера 632.8 nm, мощностью 1 MW и разрешающей способностью 1 cm^{-1} .

Исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии осуществлялись на базе просвечивающего электронного микроскопа LEO 912 ab с ускоряющим напряжением 120 keV.

РФЭС-спектры были получены с помощью электронного спектрометра Kratos AXIS Ultra DLD.

Рентгеновское излучение в спектрометре обеспечивалось источником с магниевым анодом с энергией, соответствующей дублету $Al\ K_{\alpha} = 1486.6\text{ eV}$.

2. Экспериментальные результаты

2.1. КР-спектроскопия

На рис. 1 представлены характерные КР-спектры исследованных образцов. Согласно [16], подобные спектры характерны для аморфных углеродных структур с преимущественным содержанием атомов с sp^3 -гибридизацией.

Пики, максимумы которых расположены на частотах 1370 cm^{-1} (*D*-линия) и 1540 cm^{-1} (*G*-линия), характерны для большинства углеродных структур. *D*-линия свидетельствует о наличии дефектов или оборванных связей в исследуемой структуре, а *G*-линия является признаком sp^2 -гибридизованных атомов [16]. В случае алмазоподобных пленок рост *D*-линии означает возрастание доли разупорядоченной графитовой компоненты. Такой эффект, сопровождающийся изменением спектров, может проявляться при различной модификации образцов, например, при их отжиге [17,18].

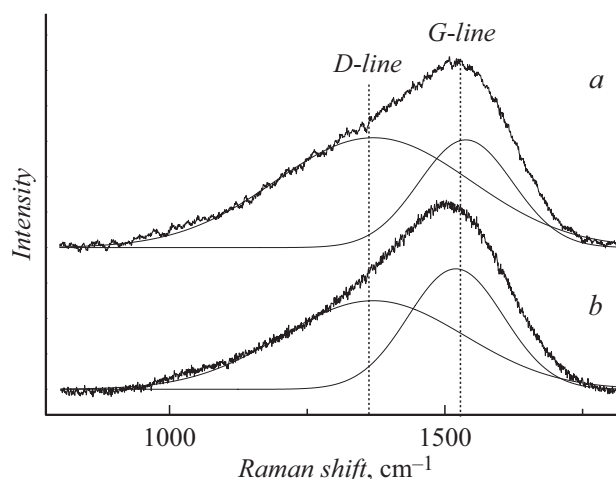


Рис. 1. КР-спектры образцов: *a* — энергия стимуляции 400 eV, *b* — без ионной стимуляции.

Анализ спектров исследуемых образцов показывает, что происходит незначительное увеличение интенсивности и уширение *D*-линии. Это косвенно свидетельствует о том, что при ионной стимуляции наблюдается образование графитовых нанокластеров, имеющих сильную дисперсию по размерам.

2.2. Электронная дифракция

Разупорядоченные алмазоподобные структуры, как правило, имеют в своей дифракционной картине два широких гало, отвечающих межплоскостным расстояниям 0.206 и 0.115 nm [19–21]. Данные линии наблюдались в дифракции образца, полученного без ионной стимуляции (рис. 2, *a*). На рис. 2, *b* изображена дифракционная картина образца, полученного в условиях стимуляции ионами энергии 400 eV. Помимо линий 0.206 и 0.115 nm он характеризуется наличием линии 0.335 nm, свидетельствующей о наличии в образце графитовой фазы [19].

Дифракция образца, полученного при энергии асстирования 400 eV, является характерной для всех образцов, полученных в условиях ионной стимуляции. Анализ дифракционных картин показал, что относительная интенсивность линии, соответствующей межплоскостному расстоянию графита, увеличивалась с ростом энергии стимуляции. Это может являться свидетельством увеличения доли графитовых кластеров в структуре пленки.

Особенностью дифракционных картин пленок, изготовленных в условиях ионной стимуляции, является наличие дуг линии 0.335 nm. На рис. 3 приведена зависимость интенсивности данной линии графита от азимутального угла. Изменение интенсивности данной линии составляет до 30% от максимума. Согласно литературным данным [22,23], данная особенность свидетельствует о наличии преимуществен-

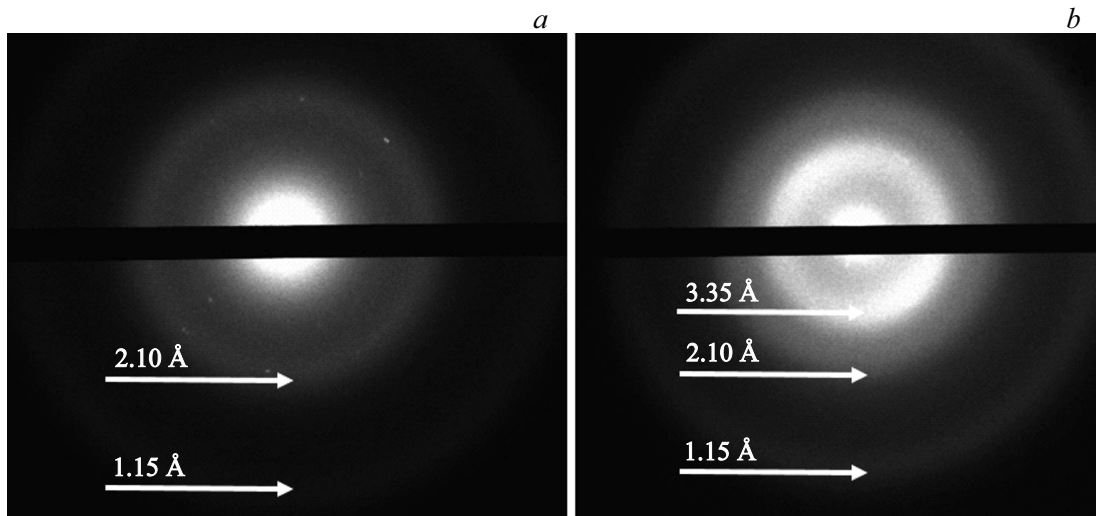


Рис. 2. Дифракционные картины образцов, нанесенных без ионной стимуляции (а) и при энергии ионной стимуляции 400 eV (b).

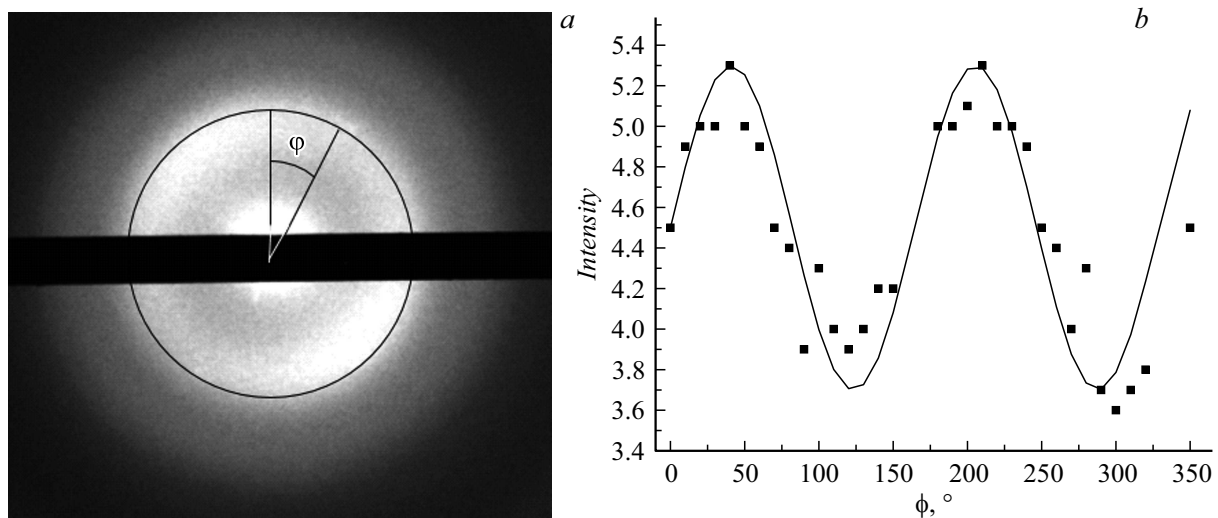


Рис. 3. Дифракционная линия 3.35 Å (а) и зависимость ее интенсивности от азимутального угла (b).

ной ориентации графитовых кристаллитов вдоль направления ионного облучения. Подобный эффект наблюдается при ионной стимуляции поликристаллических пленок [24–26]. В ходе формирования структуры происходит более эффективная перестройка тех кристаллитов, направление плотной упаковки которых не совпадает с углом падения пучка, тогда как для кристаллитов, ориентированных в направлении пучка, проявляется эффект каналирования. Вследствие этого осаждаемая структура приобретает преимущественную ориентацию.

Таким образом, согласно данным электронной дифракции, введение стимуляции в процесс нанесения аморфных пленок привело к появлению ориентированных графитовых кристаллов в их структуре. Увеличение линии 0.335 nm коррелирует с увеличением энергии ассистирующих ионов.

2.3. РФЭС

В таблице приведены данные по элементному составу исследуемых структур, полученные из их обзорных РФЭС-спектров. При увеличении энергии стимуляции в элементном составе углеродных пленок возрастает доля азота.

На рис. 4 приведен спектр C1s и N1s линий образца, изготовленного при энергии стимуляции 400 eV. Для других образцов, полученных в условиях ионной стимуляции, относительные интенсивности линий данного спектра отличаются незначительно.

Наибольшей интенсивностью в рассматриваемом спектре обладает линия C(sp^3)–C [27], что говорит о высокой доле алмазных связей в аморфной фазе образца. Гораздо меньшей интенсивностью обладает линия C=O. Ее наличие обусловлено окислением поверхностного

Элементный состав пленок, нанесенных при различной энергии ионной стимуляции

Элементный состав пленок			
Энергия стимуляции	200 V	400 V	600 V
C	79.3%	82.2%	65%
N	5%	5.9%	10.2%
O	11.4%	9%	23.9%
Другое	4.3%	2.9%	0.9%

слоя образца, поскольку глубина анализа метода РФЭС составляет 0.5–3 nm [28].

Положение линии C–N — 286.6 eV в соответствии с литературными данными [29] свидетельствует о том, что азот связан с sp^2 -гибридизованным углеродом (связи $C(sp^3)$ –N соответствует большая энергия — 287.2–287.5 eV [27]). Также на это указывает положение линии N1s — 399.8 eV, соответствующее связи N– $C(sp^2)$ [29] или N=C(sp^2) [30]. Наличие линии $C(sp^2)$ –C на 284.9 eV подтверждает данные электронной дифракции и КР-спектроскопии, свидетельствующие об образовании графитовой фазы в структуре пленки.

Полученные данные показывают, что увеличение числа графитовых кластеров, проявившееся в виде увеличения интенсивности D-линии спектра комбинационного рассеяния и дифракционной линии 0.335 nm, вызвано эффективной перестройкой структуры под действием ионной стимуляции. На рис. 4 показана предполагаемая схема включения атомов азота в структуру, приводящая к увеличению доли sp^2 -фазы.

Особенностью спектров также является наличие сателлитов линии C1s, соответствующих потерям энергии

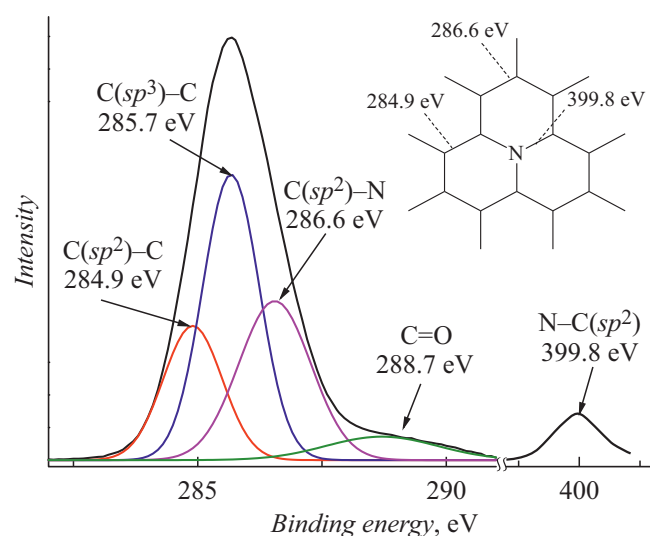


Рис. 4. РФЭС-спектр C1s и N1s линии образца, полученного при энергии стимуляции 400 eV.

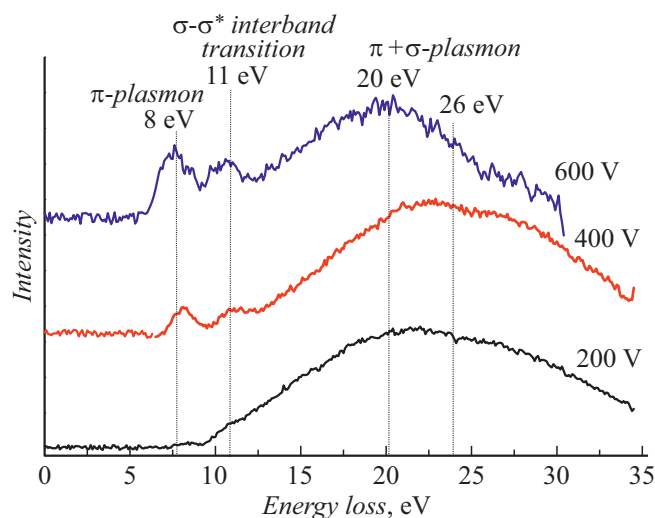


Рис. 5. Спектр потерь энергии электронов для образцов, нанесенных при различных энергиях стимуляции.

фотоэлектронов. Спектры потерь энергии фотоэлектронов представлены на рис. 5. При этом нуль энергии отсчитывается от положения максимума C1s-линии.

Согласно [31], в углеродных структурах наблюдается пик с энергией 5–10 eV, характеризующий потери на возбуждение π -плазмона (коллективного возбуждения π -электронов структуры), и пик, энергия которого составляет 20 eV и более, отвечающий колебаниям всей электронной подсистемы ($\pi + \sigma$ -плазмон).

Пик, отвечающий энергии 10–11 eV, согласно [32,33], соответствует межзонному переходу типа $\sigma - \sigma^*$, который характерен как для алмазоподобных, так и для графитоподобных структур. Также данный пик можно интерпретировать как π -подобный плазмон, однако, согласно [34,35], он характерен для фуллереновых структур. Таким образом, для исследуемых образцов данный пик, скорее всего, обусловлен наличием межзонного перехода.

На спектрах образцов можно отметить сложную форму пика $\pi + \sigma$ -плазмона, состоящего из двух линий, центры которых имеют положение примерно 20 eV и 26–27 eV. Линия 26–27 eV [36] может быть интерпретирована как возбуждение объемного $\pi + \sigma$ -плазмона графита. В свою очередь, 20 eV — энергия поверхностного плазмона, которая меньше энергии объемного в $\sqrt{2}$ раз. С увеличением энергии стимуляции интенсивность линии поверхностного плазмона возрастает, что может свидетельствовать о росте соотношения поверхности графитовых кластеров к их объему, т. е. об уменьшении размеров графитовых кристаллитов.

Заключение

В работе исследованы пленки, изготовленные методом импульсно-плазменного ионно-стимулированного

распыления графита в атмосфере смеси аргона и азота. Согласно данным электронной дифракции, введение ионной стимуляции в процесс напыления привело к появлению графитовой фазы в структуре пленок, причем было также установлено, что ее доля возрастает с увеличением энергии стимуляции. Данные РФЭС позволяют утверждать, что увеличение энергии ассистирующих ионов также приводит к их более эффективному встраиванию в структуру и возрастанию доли азота в составе пленки до 10%. При этом анализ C1s линии показывает, что атомы азота преимущественно связаны с sp^2 -гибридизованными атомами в структуре пленки. Таким образом, внедрение ионов азота приводит к эффективной перестройке структуры и появлению ориентированных графитовых нанокластеров в составе пленки.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Chu P.K., Li L.* // Mater. Chem. Phys. 2006. Vol. 96. N 2–3. P. 253.
- [2] *Casiraghi C., Robertson J., Ferrari A.C.* // Mater. Today. 2007. Vol. 10. N 1–2. P. 44.
- [3] *Amaratunga G.A.J., Silva S.R.P.* // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 68. N 18. P. 2529
- [4] *Poplavsky A.I., Kolpakov A.Y., Kudriavtsev Y., Asomoza R., Goncharov I.Yu., Galkina M.E., Manokhin S.S., Kharchenko V.A.* // Vacuum. 2018. Vol. 152. P. 193.
- [5] *Ray S.C., Mukherjee D., Sarma S., Bhattacharya G., Mathur A., Roy S.S., McLaughlin J.A.* // Diamond Relat. Mater. 2017. Vol. 80. P. 59.
- [6] *Silva S.R.P., Robertson J., Amaratunga G.A.J., Rafferty B., Brown L.M.* // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 81. N 6. P. 2626.
- [7] *Yamamoto S., Kawana A., Ichimura H., Masuda C.* // Surf. Coat. Technol. 2012. Vol. 210. P. 1.
- [8] *Tsuchiya M., Murakami K., Magara K., Nakamura K., Ohashi H., Tokuda K., Takami T., Ogasawara H., Enta Y., Suzuki Y., Ando S., Nakazawa H.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2016. Vol. 55. N 6. P. 065502.
- [9] *Seker Z., Ozdamar H., Esen M., Esen R., Kavak H.* // Appl. Surf. Sci. 2014. Vol. 314. P. 46.
- [10] *Hu J., Tian Q., Wan P., Chen B., Tian X., Gong C., Golosov D.A.* // Diamond and Related Mater. 2019. Vol. 98. P. 107479.
- [11] *Streletskiy O.A., Zavidovskiy I.A., Nischak O.Y., Pavlikov A.V.* // Thin Solid Films. 2018. Vol. 671. P. 31.
- [12] *Poplavsky A.I., Kolpakov A.Y., Kudriavtsev Y. et al.* // Vacuum. 2018. Vol. 152. P. 193.
- [13] *Volosova M.* // Key Engineer. Mater. 2016. Vol. 723. P. 262.
- [14] *Corbella C., Portal S., Zolotukhin D.B., Martinez L.G., Lin L., Kundrapu M., Keidar M.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2019. Vol. 28. P. 4.
- [15] *Kolpakov A.Y., Poplavsky A.I., Galkina M.E., Sudzhanskaya I.V., Goncharov I.Yu., Druchinina O.A., Strigunov N.V., Kharchenko V.A., Merchansky O.Yu.* // Nanotechnol. Russia. 2010. Vol. 5. N 3–4. P. 160–164.
- [16] *Ferrari A., Robertson J.* // Phil. Trans. R. Soc. Lond. 2004. A. Vol. 362. P. 2477.
- [17] *Mominuzzaman S.M., Krishna K.M., Soga T., Jimbo T., Umemo M.* // Carbon. 2000. Vol. 38. N 1. P. 127.
- [18] *Ogwu A., Lambertson R., Morley S., Maguire P., McLaughlin J.* // Physica B: Condensed Matter. 1999. Vol. 269. N 3–4. P. 335.
- [19] *Wang Q., Wang C., Wang Z., Zhang J., He D.* // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 91. N 14. P. 141902.
- [20] *Voevodin A.A., Jones J.G., Zabinski J.S., Czigány Z., Hultman L.* // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 92. N 9. P. 4980.
- [21] *Neidhardt J., Hultman L., Czigány Z.* // Carbon. 2004. Vol. 42. P. 2729.
- [22] *Moafi A., Partridge J.G., Sadek A.Z., McCulloch D.G.* // J. Mater. Chem. A. 2012. Vol. 1. N 2. P. 402. DOI: 10.1039/c2ta00198e
- [23] *Shiell T.B., McCulloch D.G., Bradby J.E., Haberl B., Boehler R., McKenzie D. R.* // Scientific Reports. 2016. Vol. 6. P. 37232.
- [24] *Jiang X., Zhang W.J., Klages C.-P.* // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 58. N 11. P. 7064.
- [25] *Zhang L., Tong S., Zhang L., Tong S., Liu H., Li Y., Wang Z.* // Mater. Lett. 2016. Vol. 171. P. 304. // Mater. Lett. 2016. Vol. 171. P. 304.
- [26] *Cuomo J.J., Rossmagel S.M., Kaufman H.R.* Handbook of Ion Beam Processing Technology: Principles, Deposition, Film Modification and Synthesis, Noyes Publications, Westwood, New Jersey, USA. 1989. P. 175–176.
- [27] *Chattopadhyay S., Chen L.C., Wu C.T., Chen K.H., Wu J.S., Chen Y.F., Lehmann J., Hess. P.* // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 79. N 3. P. 332. DOI:10.1063/1.1386619
- [28] *Seah M.P.* // Vacuum. 1984. Vol. 34. N 3–4. P. 463.
- [29] *Li X., Yang S., Wu X.* // J. Univer. Sci. Technol. Beijing, Mineral, Metallurgy, Mater. 2006. Vol. 13. N 3. P. 272.
- [30] *Sivkov A., Pak A., Shanenkov I., Kolganova J., Shatrova K.* // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2014. Vol. 66. P. 012001.
- [31] *Бржезинская М.М., Байтингер Е.М., Смирнов А.Б.* // ФТТ. 2006. Vol. 48. P. 5.
- [32] *Logothetidis S.* // Diamond Related Mater. 2003. Vol. 12. N 2. P. 141.
- [33] *Calliari L., Fanchenko S., Filippi M.* // Carbon. 2007. Vol. 45. N 7. P. 1410.
- [34] *Leiro J.A., Heinson M.H., Laiho T., Batirev I.G.* // J. Electron. Spectr. Related Phenomena. 2003. Vol. 128. P. 205.
- [35] *Östling D., Apell P., Rosén A.* // EPL (Europhys. Lett.) 1992. Vol. 21. P. 5.
- [36] *Filippi M., Calliari L.* // Surf. Interf. Anal. 2006. Vol. 38. N 4. P. 595.