

06.1

Новая углеродная структура в отожженных пленочных покрытиях системы углерод—свинец

© В.Н. Володин, Ю.Ж. Тулеушев[¶], Е.А. Жаканбаев, К.В. Цай,
О.В. Рофман

Институт ядерной физики МЭ РК, Алматы, Казахстан

[¶] E-mail: yuriy.tuleushev@mail.ru

Поступило в Редакцию 2 февраля 2016 г.

Ионно-плазменным распылением углерода и свинца впервые получены твердые растворы этих элементов в пленочном покрытии, сосуществующие с аморфным углеродом. При вакуумной термообработке пленок углерод—свинец с концентрацией более 68.5 at.% Pb последний практически полностью испаряется с образованием покрытия из аморфного углерода. При отжиге 1100°C аморфный углерод кристаллизуется во вновь обнаруженную фазу с гексагональной решеткой с параметрами $a = 0.7603$ nm и $c = 0.8168$ nm. Определены рентгенографические данные для идентификации обнаруженной фазы.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.02.44191.16181

Несмотря на то что углерод является одним из самых распространенных элементов, интерес к нему не ослабевает до последнего времени, что позволяет открывать новые его модификации: карбин [1], фуллерены [2] и графен [3]. При этом фазообразование может зависеть от метода обработки углеродсодержащего материала [4], а также состояния и стабильности исходных образцов применительно к пленочным аморфным покрытиям [5].

Формирование материалов ультрадисперсными частицами при ионно-плазменном напылении сопровождается значительным увеличением концентрационных границ взаимной растворимости элементов вследствие эффекта термофлуктуационного плавления [6], примером чему могут служить системы железо—углерод [7] и тантал—кадмий [8], в которых при низкой температуре (менее 150°C) получены не существовавшие ранее твердые растворы—сплавы.

В этой связи представилось целесообразным исследование структуры углерода, полученного из аморфного состояния в качестве остатка при испарении свинца в процессе вакуумных отжигов при высокой (до 1100°C) температуре из исходной бинарной системы Pb–C. Исходя из этого, выполнено исследование, имеющее целью получение покрытий системы свинец–углерод и исследование их структуры и фазового состава до и после отжига.

Материал для исследования — пленки системы углерод–свинец, приготовлены соосаждением ультрадисперсных частиц веществ, полученных ионно-плазменным распылением, на холодные подложки из монокристаллического кремния и стекла.

Для формирования образцов пленочных покрытий использованы углерод с содержанием 99.995 mass % основного элемента (спектрально-чистый углерод) и свинец (99.99 mass %) в виде мишеней диаметром 40 и толщиной 4 mm. При магнетронном распылении в качестве плазмообразующего газа использован аргон, подвергшийся очистке на геттере — распыленном титане.

Методика формирования образцов сплавных покрытий заключалась в совместном осаждении частиц углерода и свинца на перемещающиеся относительно потоков плазмы подложки в виде слоев с парциальной толщиной (d_{Cd} и d_C) в пределах нескольких периодов кристаллической решетки до суммарной толщины пленки (d_{Σ}) 0.4–1.2 μm . Скорость перемещения подложки относительно потоков плазмы $5 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Напыление осуществляли одновременно с двух oppositно расположенных магнетронов, пространство между которыми разделено устройством для перемещения подложек.

Составом покрытия управляли изменением соотношения мощностей, подаваемых на распыляющие углерод и свинец магнетроны. Состав пленок контролировали весовым методом по массе распыленного и осажденного каждого из элементов во время формирования покрытия. Толщину пленки определяли методом резерфордского обратного рассеяния протонов на тандемном ускорителе УКП-2-1 и расчетным путем на основании количества осажденных элементов и их плотности.

Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker с медным излучением $\lambda_{K\alpha} = 0.154051 \text{ nm}$ с графитовым монохроматором. Значение параметров решетки вычислено как среднее при использовании всех дифракционных линий от идентифицируемой фазы.

Таблица 1. Элементный и фазовый состав, параметр решетки свинца и частичная толщина слоев в пленках системы Pb–C

Концентрация углерода C_C , at.%	Фазы	a_{Pb} , nm	d_{Pb} , nm	d_C , nm
5.7	Pb	0.4950 ± 0.0001	3.70	0.05
28.9	Pb	0.4951 ± 0.0002	1.16	0.10
33.4	Pb	0.4949 ± 0.0002	0.71	0.08
68.5	Pb + аморфный C	0.4944 ± 0.0006	0.15	0.08
77.9	Pb + аморфный C	0.4935 ± 0.0016	0.16	0.12

Электронно-микроскопические исследования выполнены на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100 с энергодисперсионным детектором X-MAX (Oxford Instr.).

Высокотемпературные отжижки проведены на вакуумной высокотемпературной печи, изготовленной на базе установки УРВТ-2500.

Для исследования сформировано 5 образцов пленок системы C–Pb, концентрация углерода в которых варьировалась от 5.7 до 77.9 at.%. Пленки нанесены на стекло для устранения мешающих расшифровке дифрактограмм рефлексов от подложки, а покрытия с концентрацией углерода 57.5–71.2 at.% — на подложку из монокристаллического кремния для обеспечения возможности последующего вакуумного отжига при температуре до 1100°C. Данные об общей и частичной толщине отдельных слоев свинца и углерода, элементном и фазовом составе исходных покрытий приведены в табл. 1.

Анализ дифрактограмм покрытий системы Pb–C показал, что при концентрации углерода в покрытии от 5.7 до 33.4 at.% свинец имеет табличный параметр решетки, совпадающий с указанным в карточке ASTM № 04-0686. Углерод при этих концентрациях никак себя на дифрактограмме не проявляет. При концентрациях углерода в покрытии 68.5 и 77.9 at.% в фазе свинца возникают напряжения, которые проявляются в увеличении ошибки определения параметра решетки, а среднее значение параметра решетки уменьшается в связи с тем, что атомы углерода имеют меньший атомный радиус, чем атомы свинца [9], хотя в пределах ошибки наблюдается совпадение параметра решетки свинца с его табличным значением. При этом на дифрактограмме наряду с

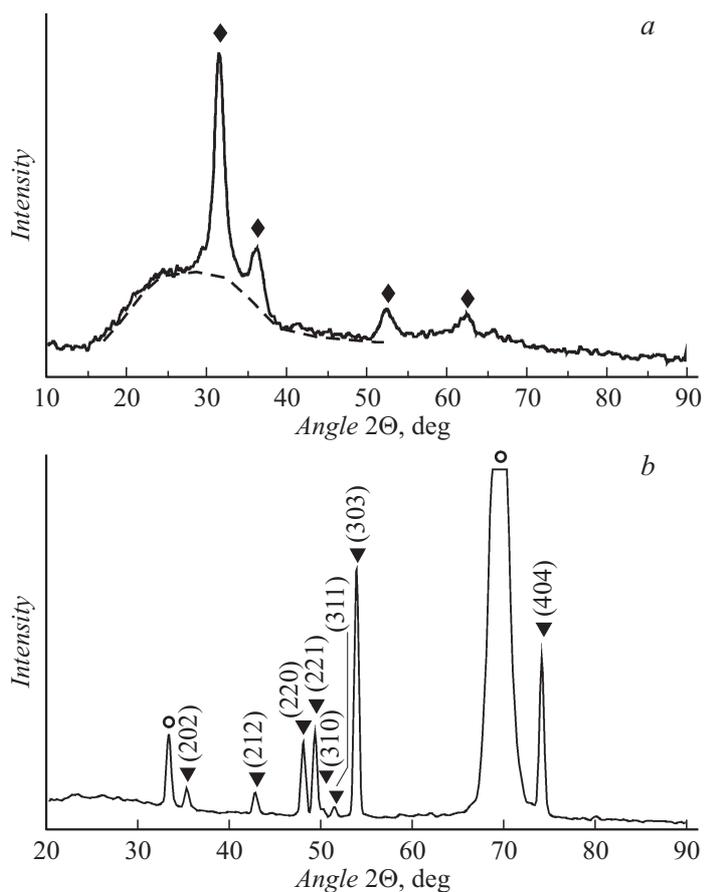


Рис. 1. Дифрактограмма покрытия системы Pb–C с содержанием углерода 77.9 at.%. *a* — до отжига, *b* — после отжига 1100°C 4 часа: \blacklozenge — Pb; \bullet — аморфный углерод, \blacktriangledown — углерод; \circ — кремний (подложка).

пиками от фазы свинца отчетливо фиксируется галло от аморфной фазы углерода. На рис. 1, *a* представлена дифрактограмма покрытия, содержащего 77.9 at.% C, на подложку из стекла. Пунктиром выделено галло от аморфного углерода.

Таблица 2. Межплоскостные расстояния d_{hkl} , относительные интенсивности наблюдаемых линий (Int-f) и предполагаемые индексы Миллера (hkl) кристаллографической модификации углерода с гексагональной примитивной решеткой

№	d_{hkl} , nm	Int-f	(hkl)
1	0.2562	86	(202)
2	0.2123	74	(212)
3	0.1901	307	(220)
4	0.1855	362	(221)
5	0.1823	25	(310)
6	0.1781	33	(311)
7	0.1709	999	(303)
8	0.1282	552	(404)

При отжиге в вакууме покрытий с концентрацией углерода в образцах с содержанием С 33.4 at.% и менее, начиная с 300°C, происходило практически полное испарение свинца из пленки с нарушением сплошности пленочного покрытия. На этом основании все последующие исследования выполнены с пленочными образцами, имеющими в своем составе 68.5–77.9 at.% С.

На рис. 1, *b* приведена дифрактограмма покрытия системы Pb–С с концентрацией углерода 77.9 at.% после отжига при 1100°C 4 часа. Проведенные отжиги в высоком вакууме при температурах 400–1100°C (в течение одного часа) показали, что свинец испаряется из покрытия и перестает фиксироваться на дифрактограмме уже при 400°C, но углерод при этом остается аморфным. Аморфное состояние углерода сохраняется и после отжигов при 500, 700 и 1000°C. После отжига при 1100°C (рис. 2) на дифрактограмме появились рефлексы, не совпадающие с известными к настоящему времени для углеродных фаз, которые нами отнесены к новой кристаллографической модификации углерода. Подбор индексов и расчет параметров решетки были произведены по программе RTP [10]. В соответствии с расчетами рефлексы описываются гексагональной примитивной решеткой с параметрами $a = 0.7603$ nm и $c = 0.8168$ nm с дисперсией $2\Theta = 0.052$, что можно констатировать как обнаружение новой кристаллографической модификации углерода с $c/a = 1.074$. Некоторые из наблюдаемых рефлексов совпадают с

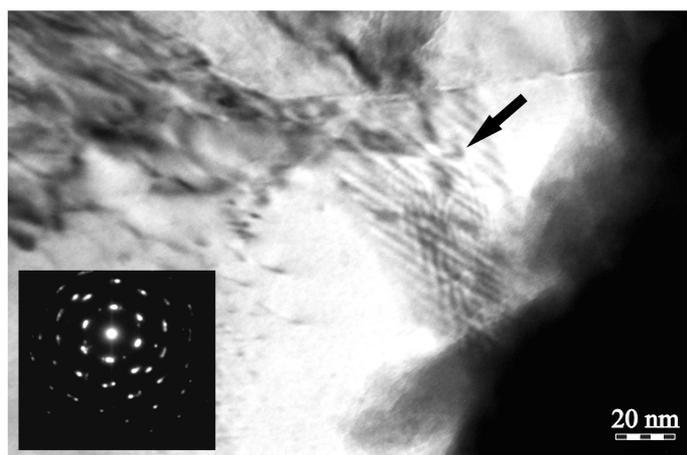


Рис. 2. Микроструктура и микродифракционная картина покрытия Pb–C с концентрацией углерода 77.9 at.% после отжига 1100°C 4 часа. Стрелкой указана область получения электронограммы.

описанными в работе [11], где на дифрактограмме присутствует еще несколько линий, а индексы Миллера не посчитаны ни для одной из них. Это позволяет предполагать, что авторами [11] были наблюдаемы дифракционные линии более чем от одной фазы. Межплоскостные расстояния обнаруженной нами фазы углерода, относительные интенсивности наблюдаемых рефлексов и предполагаемые индексы Миллера гексагональной примитивной решетки для идентификации приведены в табл. 2.

Поскольку новая фаза была зарегистрирована рентгенографическим методом в напыленном на кремниевую подложку покрытии после высокотемпературного отжига, то для подтверждения того, что полученная фаза не является продуктом взаимодействия углерода пленочного покрытия с подложкой, проведены исследования на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ). Анализу подвергнуты фрагменты пленки, отслоившейся при отжиге 1100°C от края образца, размещенные по методу сухого препарирования на медно-палладированной сетке. Съемка произведена при ускоряющем напряжении 200 kV. На участке ПЭМ-изображения исследуемой фазы углерода, образовавшегося после

испарения из пленки свинца и кристаллизации новой фазы, виден участок зерна, в котором ось зоны параллельна электронному пучку (рис. 2). Видно, что плоскости пересекаются под углом 120° , чем подтверждается предположение о том, что обнаружена гексагональная фаза углерода. Элементный состав пленки в точке наблюдения, измеренный с помощью энергодисперсионного детектора, дает 99.55 at.% C, 0.23 at.% Pb и 0.22 at.% Si. Предполагаем, что наблюдаемое следовое количество свинца относится к интеркалированным в решетку углерода атомам Pb, которые уже не могут покинуть углеродную фазу при вакуумном отжиге, а кремний относится к загрязнениям от границы раздела подложки и напыленного слоя.

Измеренные по электронограмме (рис. 2, *b*) межплоскостные расстояния соответствуют в пределах точности измерений данным рентгенографических исследований, симметрия электронограммы подтверждает гексагональность обнаруженной фазы углерода и, в совокупности, существование новой фазы. Предполагается, что на формирование новой кристаллической решетки углерода оказывают влияние интеркалированные атомы свинца. Таким образом, при магнетронном соосаждении углерода и свинца впервые получены гомогенные пленочные покрытия. Установлено, что углерод при соосаждении со свинцом образует рентгеноаморфную фазу, которая при концентрации углерода более 68 at.% регистрируется на дифрактограмме в виде галло. При вакуумной термообработке (при температуре более 300°C) покрытий системы углерод–свинец с концентрацией более 68 at.% Pb, он испаряется и остается покрытие из аморфного углерода. При температуре отжига 1100°C аморфный углерод кристаллизуется во вновь обнаруженную фазу с гексагональной примитивной решеткой с параметрами $a = 0.7603\text{ nm}$ и $c = 0.8168\text{ nm}$. Определены рентгенографические данные для идентификации обнаруженной фазы.

Список литературы

- [1] Сладков А.М., Кудрявцев Ю.П. // Успехи химии. 1963. № 3: Rus. Chem. Rev. 1963. N 32. P. 229–243.
- [2] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et. al. // Nature. 1985. V. 318. P. 162163.
- [3] Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al. // Nature. 2005. V. 438. P. 197–200.

- [4] *Шмакова Е.С., Лебедев Ю.Н., Нагорный В.Г.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1979. Т. 15. № 12. С. 2134–2137.
- [5] *Пинскер Г.З.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1979. Т. 15. № 10. С. 1713–1717.
- [6] *Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж.* Размерный эффект, структура и свойства двойных пленочных систем. Караганда: Tengri Ltd, 2014. 245 с.
- [7] *Тулеушев Ю.Ж., Володин В.Н., Озерной А.Н.* и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015. № 8. С. 1–9.
- [8] *Тулеушев Ю.Ж., Володин В.Н., Жаканбаев Е.А.* // ФММ. 2015. Т. 116. № 1. С. 59–66.
- [9] *Кан Р.У., Хаазен П.* Физическое металловедение. М.: Металлургия, 1987. Т. 1. С. 477–478.
- [10] Tabular processor for X-ray diffractometry RTP / rtp32.cab, RTP 4.2 для Win32. Англ. версия от 1.02.2014.
- [11] *Штеренберг Л.Е., Богданова С.В.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1975. Т. 15. № 8. С. 807–811.