

05;10;12

Твердые нанокристаллические углеродные покрытия на основе фуллерита

© К.В. Оскомов, Н.С. Сочугов, А.А. Соловьев, С.В. Работкин

Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск

E-mail: oskomov@iae.hcei.tsc.ru

Поступило в Редакцию 10 апреля 2009 г.

Впервые методом несбалансированного магнетронного распыления графита в условиях импульсной высоковольтной ионной бомбардировки подложки получены твердые углеродные покрытия, содержащие значительное количество нанокристаллического фуллерита. Показано, что для наиболее твердых образцов (18.8 GPa) объемная доля фуллерита в покрытии (50%), размер областей когерентного рассеяния (53 nm), степень преимущественной ориентации зерен (85%), относительная деформация решетки (1.02%) и уровень внутренних сжимающих напряжений (2.91 GPa) достигают максимума. Такое поведение согласуется с механизмом упрочнения, объясняющим феномен возникновения сверхтвердости в нанокристаллических и нанокompозитных материалах. Это предположение подтверждается также исследованиями морфологии роста полученных покрытий.

PACS: 81.05.Tr, 81.15.Cd, 68.55.Nq, 68.37.Ps

Одним из наиболее широко используемых и исследуемых в последнее время углеродных материалов является фуллерен и его производные — фуллериты (различные формы кристаллического фуллерена) и фуллериды (химические соединения фуллерена с металлами), что объясняется их уникальными механическими (сверх- и ультратвердость), электрическими (сверхпроводимость) и магнитными (ферромагнетизм) свойствами [1]. Стабильный в нормальной среде фуллерен образуется при этом в исключительно высоконеравновесных условиях. Самым известным способом синтеза фуллерена является дуговой разряд между двумя графитовыми электродами в атмосфере гелия при форвакуумных давлениях. Молекулы фуллерена, их прекурсоры и фрагменты образуются в области наиболее плотной и высокотемпературной плазмы и

сохраняются за счет быстрого остывания и закалки при разлете на стенке вакуумной камеры. Далее, фуллерены сепарируются различными химическими или физическими методами и используются для создания углеродных материалов на их основе [1]. Принимая во внимание то, что стоимость фуллеренов определяется в основном дорогостоящей стадией их сепарации, важной научной и технической задачей представляется синтез покрытий фуллерита непосредственно на подложке, а также управление их свойствами в процессе роста.

Целью данной работы было показать возможность синтеза фуллеритсодержащего углеродного покрытия методом несбалансированного магнетронного распыления графитового катода в условиях импульсной высоковольтной бомбардировки растущей пленки. Нами использовались оригинальные магнетронные распылительные системы с регулируемой степенью разбалансировки магнитного поля, позволяющие управлять плотностью мощности распыления катода и плотностью ионного тока из плазмы на подложку [2]. Тем самым можно изменять соотношение ионов и атомов в потоке на поверхность растущей пленки, а при подаче отрицательного напряжения смещения на подложку — управлять энергией ионов и влиять на структуру и свойства растущего покрытия. Также стоит отметить, что в нашем случае высокоэнергетическое импульсное ионное воздействие на подложку позволяет, с одной стороны, создавать высоконеравновесные условия на поверхности в момент импульса, а с другой стороны, достигать релаксации избыточных внутренних напряжений в пленке в промежутке между импульсами [3]. Кроме того, интенсивное перемешивание атомов на границе пленка/подложка, а также между слоями пленки, повышает адгезию покрытия и дает возможность увеличения его толщины.

На катод магнетрона подавалось постоянное напряжение 750 V, ток разряда составлял 2.7 A, давление аргона в камере равнялось 0.4 Pa. Напряженность магнитного поля, создаваемого совместно перманентными магнитами и разбалансирующей электромагнитной катушкой, на поверхности катода составляла 500 Gs, а в области подложки — 50 Gs, что позволяло, с одной стороны, увеличивать плотность мощности распыления катода до 100 W/cm², а с другой стороны, повышать плотность ионного тока из плазмы на подложку до 5 mA/cm². Такие параметры позволяли добиться максимизации потока ион/атом на подложку и получения наиболее твердых и качественных углеродных покрытий [4].

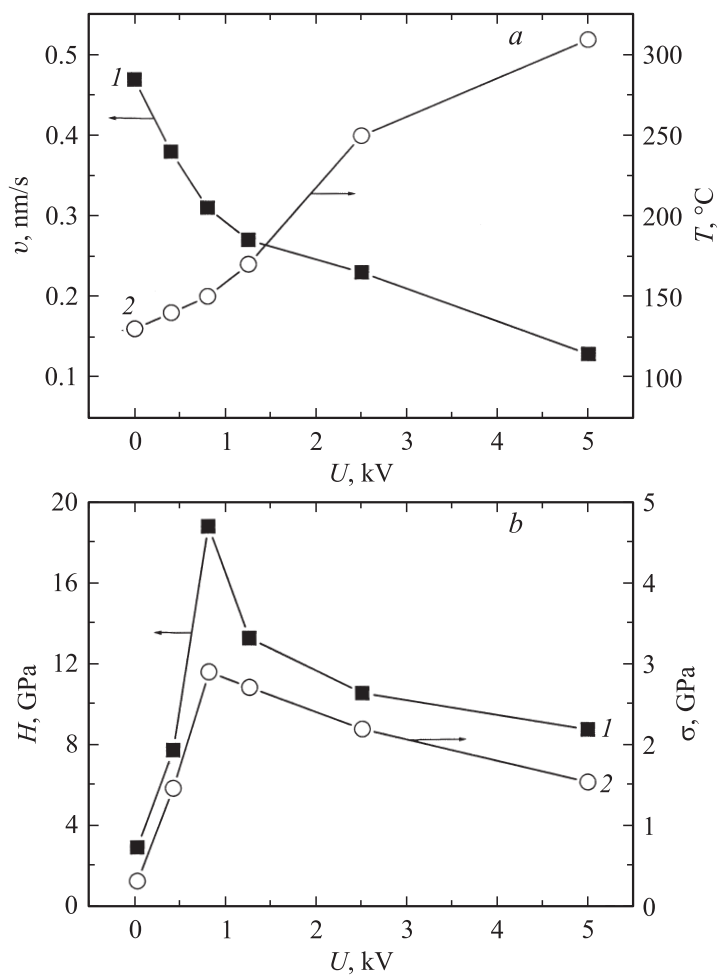


Рис. 1. Зависимости: *a* — скорости роста v (1) и температуры подложки T (2); *b* — твердости H (1) и уровня внутренних напряжений σ (2) — для углеродных пленок от амплитуды импульсов отрицательного напряжения смещения подложки.

На подложки из проводящего кристаллического кремния (111) толщиной 0.38 mm, размещенные на расстоянии 15 cm от катода, подавались высоковольтные импульсы отрицательного напряжения смещения прямоугольной формы (амплитуда до 5 kV, частота повторения 800 Hz, длительность импульса 50 μ s). На рис. 1, *a* представлены зависимости скорости роста пленок и температуры подложки от амплитуды импульсов напряжения смещения. Толщина покрытий измерялась с помощью микроскопа-интерферометра Линника МИИ-4 (ЛМО, Россия), а температура — с помощью термопары. Как видно, скорость роста монотонно падает (с 0.47 до 0.13 nm/s) из-за ионного распыления, а температура подложки растет (с 130 до 310°C) из-за ионного нагрева с увеличением амплитуды импульсов. На рис. 1, *b* приведены зависимости твердости и уровня внутренних сжимающих напряжений от амплитуды импульсов напряжения смещения. Твердость покрытий измерялась с помощью наноиндентора NanoTest 600 (MicroMaterials Ltd., Великобритания) и определялась по методу Оливера–Фарра [5]. Уровень внутренних напряжений определялся по методу Стоуни [6], для этого радиус кривизны кремниевой балки размером 10 \times 2 \times 0.38 mm измерялся до и после нанесения покрытия с помощью механического профилометра XR-200 (Ambios Technology Inc., США). Видно, что обе зависимости имеют немонотонный характер и достигают максимума (18.8 GPa для твердости и 2.91 GPa для уровня напряжений) при амплитуде импульсов 800 V. Как правило, так же ведут себя зависимости твердости и уровня внутренних напряжений для аморфных углеродных и углеводородных покрытий, полученных методами ионно-ассистированного осаждения из плазмы дугового, ВЧ- или СВЧ-разрядов при низковольтном (до 300 V) постоянном отрицательном потенциале смещения подложки. В тех случаях оптимальным потенциалом является 100–200 V и ему соответствует максимальное процентное содержание (обычно 60–80%) sp^3 -углерода в пленке [7]. Вне этого оптимума твердость и уровень внутренних напряжений падают из-за увеличения доли sp^2 -углерода в покрытии. В нашем случае, однако, углеродные покрытия имеют совершенно другую структуру и природу твердости, не связанную с соотношением sp^3 - и sp^2 -связей в покрытии, так как количественный анализ, проведенный методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектральной эллипсометрии, показал, что доля sp^2 -углерода колеблется незначительно и составляет примерно 80% во всем диапазоне амплитуд импульсов напряжения смещения. В то же время твердость покрытий может отличаться в несколько раз (рис. 1, *b*).

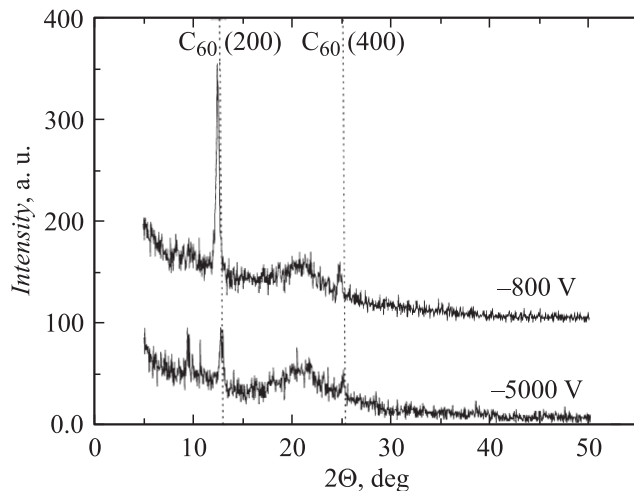


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы для углеродных покрытий, осажденных при амплитуде импульсов отрицательного напряжения смещения подложки 800 и 5000 V.

На рис. 2 приведены рентгеновские дифрактограммы углеродных пленок, полученных с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-6000 (Shimadzu, Япония) на $\text{CuK}\alpha$ -излучении в геометрии скользящего пучка. Результаты анализа дифрактограмм с использованием баз данных PCPDFWIN и программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4 приведены в таблице. Как видно, полученные покрытия не всегда являются рентгеноаморфными и содержат значительное количество фуллерита — кристаллической формы углерода, имеющей ГЦК-решетку с параметром 14.2 \AA в ненапряженном состоянии, в узлах которой располагаются молекулы фуллерена C_{60} . Объемная доля (50%), размер областей когерентного рассеяния (53 nm), степень их преимущественной ориентации (85%) и относительная деформация решетки (1.02%) фуллерита достигают максимума для наиболее твердых образцов, полученных при амплитуде импульсов напряжения смещения — 800 V. В отсутствие напряжения смещения на подложке пленка полностью рентгеноаморфна (дифрактограмма не показана), а при высоком напряжении смещения (–5 kV) содержание фуллерита в покрытии (30%), размер ОКР (25 nm), степень ориентации кристалли-

Результаты анализа рентгеновских дифрактограмм для углеродных покрытий, осажденных при амплитуде импульсов отрицательного напряжения смещения подложки 0, 800 и 5000 V

| U , V | Обнаруженные фазы | P , % | a , Å | d , nm | ε , % | W_{100} , % |
|---------|-------------------|---------|---------|----------|-------------------|---------------|
| 0 | С аморфный | 100 | — | — | — | — |
| | Фуллерит | 0 | — | — | — | — |
| –800 | С аморфный | 50 | — | — | — | — |
| | Фуллерит | 50 | 14.08 | 53 | 1.02 | 85 |
| –5000 | С аморфный | 70 | — | — | — | — |
| | Фуллерит | 30 | 14.21 | 25 | 0.12 | 50 |

Примечание. Здесь P — объемная доля обнаруженных в покрытии фаз, a — параметр кристаллической решетки, d — размер областей когерентного рассеяния, ε — относительная деформация решетки, W_{100} — степень ориентации зерен вдоль оси (100).

тов (50%) и относительная деформация решетки (0.12%) уменьшаются. Таким образом, наблюдается корреляция между твердостью и уровнем внутренних напряжений, с одной стороны, и количеством фуллерита в покрытии, степенью его упорядоченности и деформированности, с другой стороны.

Кроме того, причиной упрочнения покрытия в нашем случае является изменение его микроструктуры. На рис. 3 изображены двумерные изображения поверхности пленок, полученных с помощью атомно-силового микроскопа Solver P47 (NT-MDT, Россия), и приведены значения их среднеквадратичной шероховатости. Видно, что в отсутствие напряжения смещения на подложке (рис. 3, *a*), несмотря на рентгеноаморфность, покрытие состоит из зерен диаметром порядка 50 nm, которые имеют тенденцию к образованию агломератов размером до 200 nm. Шероховатость покрытия максимальна, что говорит также о его высокой пористости, которая объясняется низкой подвижностью адатомов по поверхности пленки и адсорбцией молекул рабочего газа (аргона) на границах зерен. Такая структура характерна для большинства тонких пленок различного состава, получаемых методом магнетронного распыления в отсутствие высоких температур и ионной бомбардировки на подложке и обладающих низкими прочностными характеристиками (рис. 1, *b*). При амплитуде импульсов напряжения смещения –800 V покрытие наиболее однородно и границы между зернами трудноразличимы (рис. 3, *b*). Шероховатость и пористость в

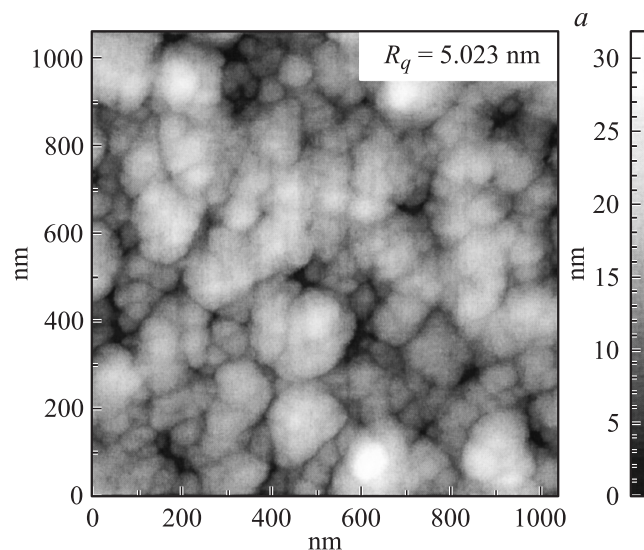


Рис. 3. Полученные с помощью атомно-силового микроскопа двумерные изображения поверхности углеродных покрытий, осажденных при амплитуде импульсов отрицательного напряжения смещения подложки 0 (а), 800 (b) и 5000 V (c). В правом верхнем углу приведены значения среднеквадратичной шероховатости для приведенного участка поверхности.

данном случае достигают своего минимума, что является следствием увеличения плотности нуклеации под действием ионной бомбардировки. Также происходят десорбция молекул газа с границ и увеличение за счет этого силы сцепления кристаллитов между собой. Это сопровождается как повышением твердости покрытия, так и ростом уровня внутренних напряжений за счет образования некогерентных границ зерен. При дальнейшем повышении амплитуды импульсов напряжения смещения наблюдается обратный процесс — растет шероховатость покрытия, границы зерен становятся более выраженными (рис. 3, c), что предсказуемо ухудшает его прочностные характеристики. Причиной этого может быть образование зернограничных дефектов в покрытии при избыточной энергии ионов, а также нарушение его кристаллической структуры, что подтверждается и данными рентгеноструктурного анализа (рис. 2, таблица).

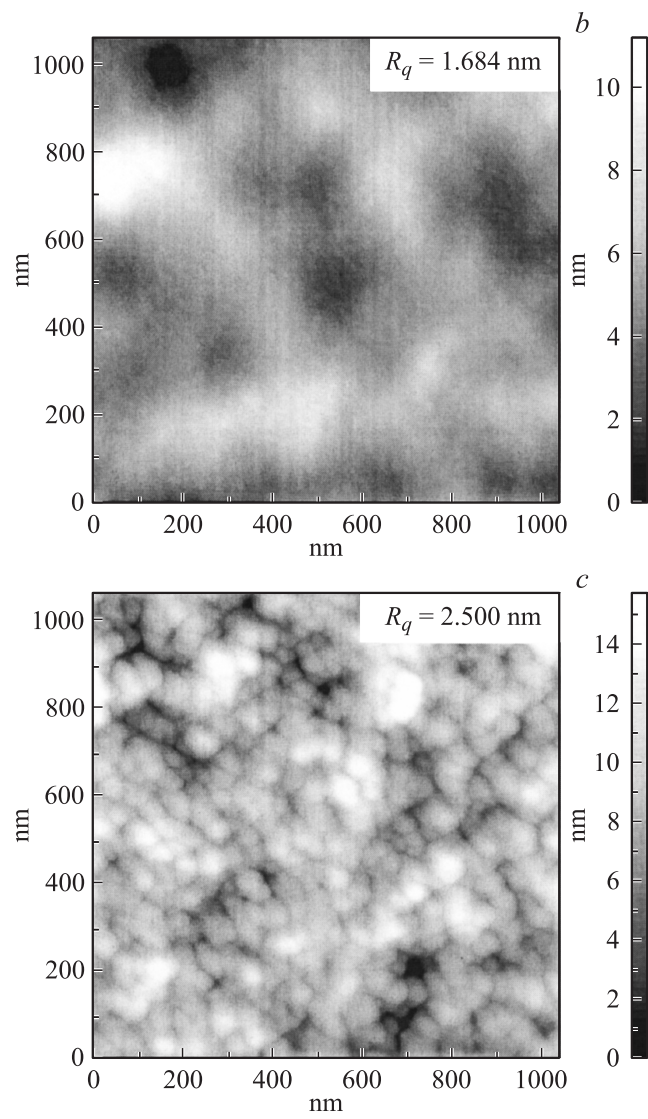


Рис. 3 (продолжение).

Некоторую аналогию с таким поведением твердости и уровня внутренних напряжений можно проследить в работах [8,9], посвященных синтезу *a*-C покрытий методом магнетронного распыления графита. Несмотря на то что пленки были аморфными и состояли преимущественно из sp^2 -углерода, механизм их упрочнения во многом совпадал с вышеописанным и согласовывался с моделью, предложенной в работах Вепрека (Veprek) [10] и Мусила (Musil) [11], которая объясняет феномен возникновения сверхтвердости в нанокристаллических и нанокompозитных материалах. Отличие полученных нами пленок в том, что они наполовину состоят из нанокристаллического фуллерита и могут, помимо твердости, обладать интересными электрическими и оптическими свойствами [1]. По нашему мнению, причиной образования твердого фуллерита в покрытии является создание высоконерасовесных условий в плазме магнетронного разряда и на поверхности подложки. Высокая плотность мощности распыления способствует образованию неравновесных фаз углерода (в частности, фуллерена) и их прекурсоров вблизи катода, которые сохраняются благодаря закалке за счет быстрого вывода из области плотной плазмы на подложку. В свою очередь, упорядочение фуллеренов и формирование нанокристаллического твердого фуллерита на подложке происходит за счет создания там благоприятных условий благодаря импульсной высокоэнергетической ионной бомбардировке.

Авторы выражают признательность Е.П. Найдену за рентгеноструктурный анализ образцов и С.В. Романенко за измерение уровня внутренних напряжений в покрытиях.

Работа поддержана грантом РФФИ 07-08-00640.

Список литературы

- [1] Золотухин И.В. // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 2. С. 51.
- [2] Соловьев А.А., Сочугов Н.С., Оскомов К.В., Работкин С.В. // Физика плазмы. 2009. Т. 35. № 4. С. 1.
- [3] Ferrari A.C., Rodil S.E., Robertson J. et al. // *Diamond Rel. Mater.* 2002. V. 11. P. 994.
- [4] Oskomov K.V., Kovsharov N.F., Sochugov N.S. et al. // Proc. 9th Int. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. Tomsk, Russia, 21–26.09.2008. P. 635.
- [5] Oliver W., Pharr G. // *J. Mater. Res.* 1992. V. 7. N 6. P. 1564.
- [6] Mounier E., Pauleau Y. // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1996. V. 14. N 4. P. 2535.

- [7] *Robertson J.* // *Mat. Sci. Eng. R.* 2002. V. 37. P. 129.
- [8] *Kulikovsky V., Vorlicek V., Bohac P.* et al. // *Diamond Rel. Mater.* 2003. V. 12. P. 1378.
- [9] *Kulikovsky V., Bohac P., France F.* et al. // *Diamond Rel. Mater.* 2001. V. 10. P. 1076.
- [10] *Veprek S., Veprek-Hejman M.G.J., Kavrankova P.* et al. // *Thin Solid Films.* 2005. V. 476. P. 1.
- [11] *Musil J.* // *Surf. Coat. Technol.* 2000. V. 125. P. 99.