

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК

**О.М. Холодова, В.В. Илясов, И.В. Ершов, И.В. Мардасова, Н.В. Пруцакова,
Т.П. Жданова, И.П. Грицай, А.В. Ашканов**

*Донской государственный технический университет, Россия, Ростов-на-Дону,
344000, пл. Гагарина, 1,
e-mail: viily@mail.ru*

STRUCTURAL PROPERTIES OF AMORPHOUS CARBON FILMS

**O.M. Kholodova, V.V. Ilyasov, I.V. Ershov, I.V. Mardasova, N.V. Prutsakova,
T.P. Zhdanova, I.P. Gritsay, A.V. Ashkanov**

*Don State Technical University,
1 Gagarina sq., Rostov-on-Don, 344000 Russia
e-mail: viily@mail.ru*

Изложены результаты изучения структурных и электронных свойств аморфных углеродных плёнок, осажденных методом лазерной плазмы на сапфире. Методами рентгеновского структурного анализа, атомной силовой микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света определены топография поверхности, степень структурного упорядочения, размер кристаллитов в углеродных пленках.

The results of the study of structural and electronic properties of amorphous carbon films deposited by laser plasma method on sapphire are presented. The surface topography, the degree of structural ordering and the size of crystallites in carbon films have been determined via x-ray structural analysis, atomic power microscopy and Raman spectroscopy.

В последние годы интерес к аморфному углероду (а-С) обусловлен его уникальными свойствами (высокой механической прочностью, химической инертностью и износостойкостью, прозрачностью в широкой области спектра, низким порогом полевой эмиссии и др.) [1-3]. Широкий спектр свойств углеродных материалов обусловлен полиморфизмом структурных конфигураций углерода, как в кристаллическом, так и в аморфном состояниях [2]. Согласно работе [3], пленки аморфного углерода а-С- и а-С:Н-типов состоят из встроенных друг в друга фаз – алмазоподобной, характеризующейся sp^3 -гибридизацией углеродных орбиталей и графитоподобной (sp^2 -конфигурация), состоящей из фрагментов графитовых плоскостей и искаженных частей молекулы фуллерена. В последнее десятилетие опубликовано большое количество экспериментальных работ, раскрывающих многообразие структурных форм и типов химической связи аморфного углерода, осажденного на подложку. Представленные в работе [4] спектры комбинационного рассеяния света КРС аморфного графита показали их высокую чувствительность к структурным характеристикам пленок, что позволяет исследовать неалмазные фазы, расположенные по межзерненным границам.

В данной работе изучены структурные свойства аморфных углеродных плёнок, осажденных методом лазерной абляции на диэлектрической подложке (сапфире). Используются методы рентгеновского структурного анализа, атомной силовой микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Объектом исследования служили ультратонкие углеродные плёнки, осажденные методом лазерной абляции на подложку из сапфира, нержавеющей стали и серебра. Использовано излучение импульсного Nd-YAG-лазера с длиной волны 1,06 мкм. Лазерное излучение фокусировалось на поверхность мишени, представляющей собой спектрально чистый нанокarbon марки TCS-CARB-1 [5], помещённой в реактор. Подложка, диаметром 10 мм, представляла собой тонкую пластинку из сапфира (стали, серебра) толщиной около 40 нм. Плотность мощности лазерного излучения на поверхности нанокarbonа при частоте генерации около 1000 Гц составляла $2 \cdot 10^3$ Вт/см². Осаждение углеродных нанокластеров осуществлялось при температуре подложки 300 К. Время осаждения составляло около 2 минут. Детали синтеза

ультратонких углеродных плёнок описаны в работе [6]. Для изучения кристаллической структуры углеродных пленок использованы рентгенодифрактометрические измерения, проведенные на дифрактометре ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ – излучение) методом фокусировки по Брэггу-Брентано в пошаговом режиме сканирования 0,01 град и временем экспозиции 8 с. Управление дифрактометром осуществлялось с помощью компьютера. Микрофотография поверхности подложки, мишени и синтезированных углеродных наноструктур исследовалась с использованием сканирующего атомно-силового микроскопа (AFM) фирмы ОАО НТ-МДТ (г. Зеленогорск). Используются кремниевые кантеливеры прямоугольной формы с радиусом кривизны 10 нм. Измерения выполнены в режиме полуконтактной микроскопии на воздухе при комнатной температуре.

Аморфные углеродные плёнки, полученные лазерной абляцией на сапфире, характеризуются высокой шероховатостью и развитой поверхностью. Топография поверхности исследуемых углеродных плёнок $a-C$ представлена на рис. 1. Атомная структура поверхности пленок, осажденных на сапфир при температуре 300 К, представлена нанокластерами углерода. Шероховатость полученных пленок на площади скана 6×6 мкм², была определена аналогично работе [7], и составила $R_a = 60$ нм. При данной оценке не учитывалось наличие единичных пиков высотой более 120 нм. Как следует из анализа рис. 1d, поверхности углеродных пленок присуща высокая пористость. Согласно представлениям авторов работы [8], подобная шероховатость может стать одной из причин низкой подвижности адатомов углерода на поверхности при температуре подложки 300 К. В результате могут оказаться частично незавершенными процессы кристаллизации углеродной пленки на поверхности сапфира.

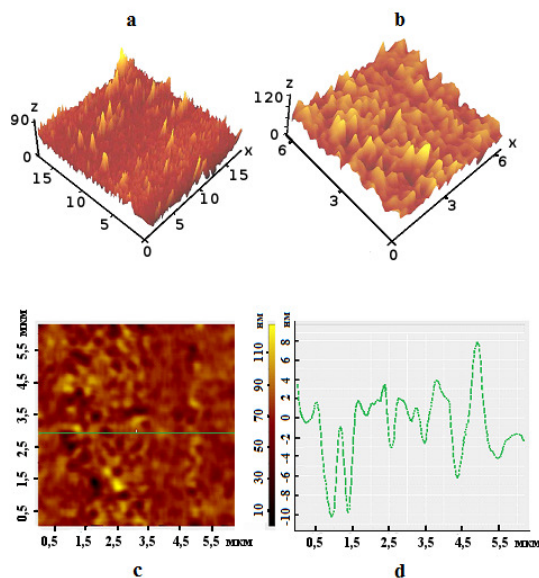


Рис.1 - Трех- (a,b) и (c,d) двумерное АСМ-изображение углеродной ультратонкой пленки на сапфире для разных сканов: 17×17 мкм² (a) и 6×6 мкм² (b); высота пиков углеродных нанокластеров на сапфире (d) вдоль линии сканирования на рисунке слева (c)

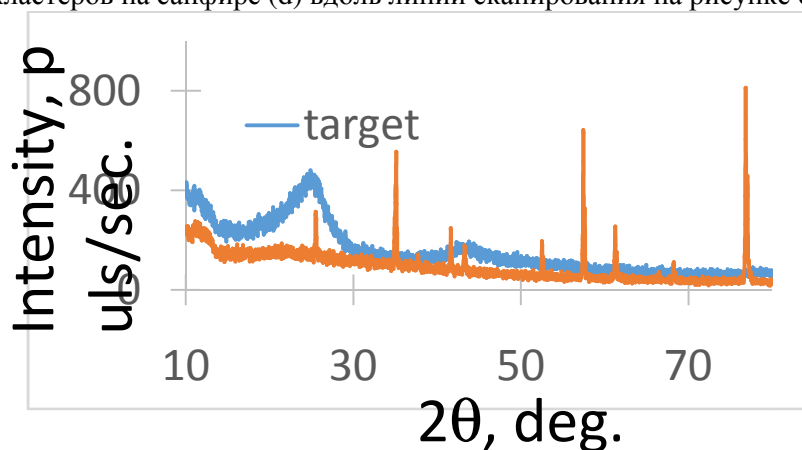


Рис.2 - Дифрактограммы углеродных пленок на сапфире и нанокарбона (мишени)

Рентгеновские дифракционные исследования углеродной пленки на сапфире и нанокарбоне (мишени) приведены на рис 2. Сравнительный анализ показал, что аморфная структура, характерная для мишени, частично сохраняется и у напыленного (синтезированного) вещества.

Прослеживается сходство дифракционных пиков мишени 2θ : 10,96; 24,480 градусов и пленки 2θ : 10,88; 20,34 градусов соответственно. Рефлекс мишени в районе $2\theta = 42,96$ градусов у пленки не наблюдается из-за его малой интенсивности, так как малая толщина напыленной пленки не позволяет получить более интенсивные отражения. Острые дифракционные пики на рис. 2 соответствуют подложке Al_2O_3 . Сканирование отдельных узлов подложки результатов не дает, так как интенсивность рефлексов напыленного вещества теряется среди фона. Согласно справочным данным *mincrist* рентгеновские отражения для алмаза наблюдаются при $2\theta = 43,931$ и $2\theta = 75,298$ градусов. Сравнительный анализ дифрактограмм алмаза и исследуемой углеродной пленки показал, что предполагаемые рефлексы алмазоподобного вещества на дифрактограмме пленки отсутствуют. Можно сделать заключение о том, что углеродная пленка на сапфире сохраняет аморфную структуру мишени.

Анализ рамановских спектров углеродных пленок показал, что они по своей структуре неоднородны, их плотность уменьшается к краям напыленного пятна. Спектры снимались в различных точках как центральной (более плотной), так и краевой (менее плотной) области. Принципиальных отличий между спектрами в каждой из областей образца не наблюдалось. Пример спектра центральной области представлен на рис. 3.

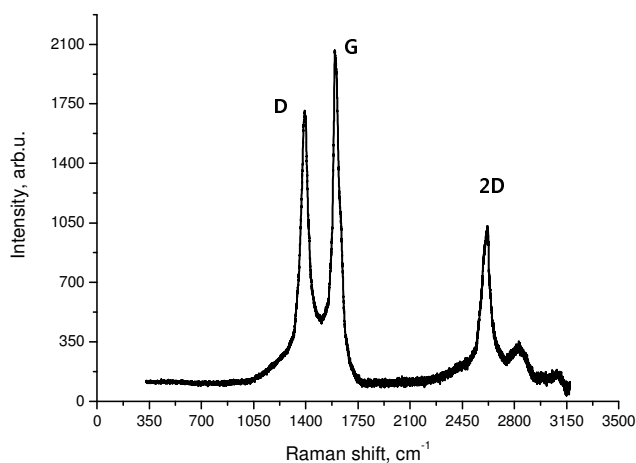


Рис.3 - Рамановский спектр углеродной пленки на сапфире

Спектр центральной области является типичным для многослойных углеродных материалов [9]: имеются полосы G и D, относящиеся к первому порядку спектра, а также полоса 2D второго порядка рассеяния на типичных частотах. Спектр комбинационного рассеяния света краевой области пленки отличается от аналогичного спектра центральной области тем, что в его левой части становится заметен спектр подложки малой интенсивности. Наблюдается достаточно сильная люминесценция, что сделало целесообразным учет фона в спектре, представленном на рис. 3. Из анализа рис. 3 следует, что интенсивность D-полосы сопоставима с интенсивностью G-полосы, что позволяет сделать вывод об отсутствии упорядоченной структуры (дальнего порядка) в синтезированных углеродных пленках на сапфире. Возможно, в целом сложная структура спектра КРС нашей углеродной пленки определяется распределением элементов аморфной структуры по размерам, где сильное неупорядоченное взаимодействие кластеров искажает углы между связями по сравнению с соответствующими молекулярными структурами.

За последнее десятилетие опубликовано большое количество работ, результаты которых частично систематизированы в табл. 1. Здесь представлены результаты изучения аморфных углеродных пленок, синтезированных нашедшими широкое использование методами: осаждение лазерной плазмы (*plasma laser deposition, PLD*), плазменное осаждение (*plasma deposition, PD*), магнетронное напыление (*magnetron sputtering, MS*), магнетронное напыление с ионной бомбардировкой (*magnetron sputtering + ion source (bombardment), MSIB*), химическое осаждение из газовой фазы с активацией микроволновой плазмой (*microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition, MPECVD*), наплавка электрической дугой (*arc deposition, AD*).

Анализ данных табл. 1 позволяет отметить, что атомная плотность углеродных пленок а-C(:H) и DLC практически приближается к плотности графита (см. табл. 1). Твердость пленок типа а-C(:H), определяемая наноиндентированием, может изменяться от 3 до 16 ГПа, а твердость пленок типа DLC(:I) – от 20 до 40 ГПа. Следует отметить, что синтезированные методом плазменного лазерного осаждения (PLD) углеродные пленки а-C содержат значительную долю графитоподобной sp^2 -конфигурации и находятся в аморфном состоянии. Последнее утверждение согласуется с данными рентгеновских спектрального и структурного анализов и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), приведенными выше. Средняя квадратическая шероховатость R_a углеродных пленок на сапфире оказалась более, чем в 4 раза выше чем нанокристаллических алмазных пленках NCD [4], что может указывать на их низкую адгезию с сапфиром. Из анализа табл. 1 следует, что модуль упругости углеродных пленок типа DLC может достигать 276 ГПа [10].

Таблица 1:

Основные характеристики углеродных плёнок: плотность ρ ($кг/м^3$) и толщина пленки d (нм), средняя квадратическая шероховатость R_a (нм), нанотвердость H_{SCR} и упругий модуль Юнга E (параллельно оси кристалла, ГПа)

Фаза	$\rho \times 10^{-3}$	d	R_a	H_{SCR}	E	Методы синтеза
а-С	-	120	60	0,02	-	PLD, DFT
	2,0	-	-	3,5	-	AD, CVD
а-С:Н	1,9	20	-	10	-	PD
	1,9	30	-	16	145	PD, MS
Graphite	2,3	-	-	-	7,1	natural
DLC	-	80	1,2	20	182	MSIB
	2,1	-	-	40	200	PLD
DLC:Н	2,2	1000	-	25	-	MS
DLC:Ar	-	5000	-	30	213	MSIB
DLC:Ti	-	110	6,8	31	276	MSIB
NCD	-	480	14	38,2	430	MPECVD
	-	3000	-	90	515	CVD
	3,0	-	-	80	-	AD, MS

Список использованных источников:

1. *Qindeel R. et al.* //Journal of Non-Oxide Glasses, 2010. V. 1. P. 191-197.
2. *Иванов-Омский В.И. и др.* //Физика и техника полупроводников, 2000. V. 34. P. 1409-1416.
3. *Robertson J.* //Phys. Rev. B, 1987. V. 35. P. 2946-2957.
4. *Kumar N.* //Физика твердого тела, 2013. Т. 55. С. 1962-1972.
5. Carbon Products [Electronicresource]. – http://www.thickfilmtech.com/CarbonProducts_R202009.pdf.
6. *Илясов В.В.* //Вестник ДГТУ, 2012. Т 1(62). Вып. 1. С. 31-35.
7. *Ferrari A. C.* //Phys. Rev. Lett., 2006. V. 97. P. 187401-187405.
8. *Оскомов К.В.* //Письма в ЖТФ, 2009. Т. 35. Вып. 19. С. 20-29.
9. *Образцов А.Н.* //ЖЭТФ, 2008. Т 133. Вып. 3. С. 654-662.
10. *Pisarik P.* //Applied Physics A, 2018.V. 124 (1). P. 1-9.