

УДК 539.234:537.533.9

## ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ОСАЖДАЕМЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК ПРИ ЭЛЕКТРОННОМ АССИСТИРОВАНИИ

© 2019 г. С. Н. Коршунов<sup>1, \*</sup>, А. М. Лебедев<sup>1</sup>, Ю. В. Мартыненко<sup>1, 2, \*\*</sup>,  
Н. Ю. Свечников<sup>1</sup>, И. Д. Скорлупкин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409 Москва, Россия

\*E-mail: Korshunov\_SN@nrcki.ru

\*\*E-mail: Martyn907@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.06.2018 г.

После доработки 12.07.2018 г.

Принята к публикации 12.07.2018 г.

Углеродные пленки толщиной 50–180 нм на никелевых подложках были получены в процессе ионного распыления графита и осаждения из газовой фазы тяжелых углеводородов с одновременным электронным облучением. Облучение приводит к образованию в углеродных пленках связей в результате  $sp$ - и  $sp^3$ -гибридизации орбиталей ( $sp$ - и  $sp^3$ -связи), преимущественно  $sp^3$ -связей. Доля этих связей не меняется с ростом энергии электронов, увеличивается в три раза с уменьшением температуры и увеличением плотности электронного тока. Электронное облучение усиливает микротвердость пленки, которая превышает 12 ГПа. Пленки, полученные в процессе осаждения тяжелых углеводородов, содержат  $C_n$ -связи и небольшую долю  $sp^3$ -связей. Максимальное значение микротвердости углеводородных пленок не превышает 4.5 ГПа. Анализ предложенной модели кинетики образования разных аллотропных фаз в осаждаемой углеродной пленке показал, что уменьшение температуры изменяет удельный объем атома в решетке, а в условиях одновременного облучения электронами заметно увеличивает содержание фазы с  $sp^3$ -связями. Эффект разрыва  $sp^i$ -связей при осаждении и одновременном облучении электронами слабо зависит от энергии электронов. Слабые возбуждения электронов углеродных атомов могут также приводить к образованию  $sp^3$ -связей и увеличивать их концентрацию с ростом плотности электронного тока.

**Ключевые слова:** осаждение углеродных пленок, ионное распыление поверхности, фотоэлектронная спектроскопия, карбин, алмаз, гибридизация связи.

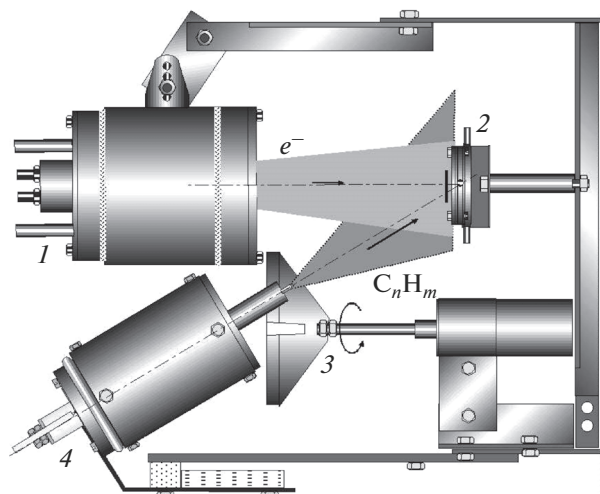
DOI: 10.1134/S0207352819040097

### ВВЕДЕНИЕ

Нанесение покрытий является эффективным методом создания новых материалов с заданными эксплуатационными свойствами. Среди методов нанесения широко используют осаждение материала с сопутствующей ионной обработкой. Ионное облучение позволяет существенно улучшить свойства покрытий, в частности, увеличить их плотность. Эти процессы обусловлены в основном упругими столкновениями в покрытии при ионном облучении [1]. В настоящее время значительный интерес представляют покрытия в виде тонких пленок углерода разнообразных структурных модификаций с различным соотношением углеродных связей, возникающих в результате  $sp$ -,  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизации орбиталей [2–6]. Интерес к пленкам с высоким содержанием атомов углерода с  $sp^3$ -связями объясняется нетривиальным сочетанием таких физико-химиче-

ских свойств, как высокая твердость, износостойкость, химическая инертность, большая ширина запрещенной зоны, низкий коэффициент трения, биосовместимость и другие. Значительные успехи в выращивании и поиске оптимальных режимов формирования углеродных пленок заданных структурных модификаций достигнуты при использовании вакуумных ростовых процессов, основанных на распылении графита ионным пучком и воздействии на структуру углеродного конденсата либо ионного, либо мощного электронного пучка [7, 8].

В [9] было обнаружено, что при одновременном облучении никеля ионами  $C^+$  с энергией 30 кэВ и электронами с энергией 1–5 кэВ на его поверхности вырастает углеродная пленка толщиной несколько десятков нанометров, в основном состоящая из аморфного алмаза с  $sp^3$ -связями. Исследование углеродных пленок [10], нанесенных на



**Рис. 1.** Схема осаждения пленок в результате испарения тяжелых углеводородов и одновременного электронного облучения: 1 – электронная пушка; 2 – приемник с держателем образцов; 3 – коллиматор; 4 – испаритель.

никелевые подложки в ходе ионного распыления графита в условиях сопутствующего электронного и последующего ионного облучения, показали, что следующее за осаждением пленки ионное облучение стимулирует образование в них *sp*-связей, а сопутствующее электронное облучение способствует росту количества *sp*<sup>3</sup>-связей. Тем самым было показано, что облучение электронами осаждаемой углеродной пленки должно сдвигать равновесные концентрации аллотропных фаз в сторону увеличения концентрации фаз с *sp*<sup>3</sup>-связями. Аналогичным образом воздействует ионный пучок. Облучение ионами уже сформированной пленки повышает ее плотность [1], увеличивая вероятность образования более короткой аллотропной *sp*-связи.

На основании этих представлений и с целью оптимизации параметров электронного ассистирования было решено исследовать процессы модифицирования углеродных структур при электронном облучении и различных температурах осаждения, энергии и плотности электронов. Кроме того, определенный интерес представляло изучение структуры углеводородных пленок, осаждаемых из газовой фазы при испарении тяжелых углеводородов в условиях сопутствующего электронного облучения, и их сравнение с углеродными пленками, полученными распылением графита.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Осаждение пленок, электронное облучение образцов и прямую ионную имплантацию прово-

дили на ионном ускорителе ИЛУ с сепарацией ионов по массам [11], в приемной камере которого была размещена электронная пушка. Электронную пушку крепили к фланцу приемника ионов под углом 30° к оси ионного пучка, перпендикулярной поверхности образца. Образцы-подложки устанавливали в держатель, закрепленный непосредственно на печном устройстве с омическим нагревателем. Плотность ионного тока регистрировали с использованием специальной реперной пластины, расположенной на диафрагме перед образцом, а плотность электронного тока – с помощью цилиндра Фарадея, находящегося вблизи образца. Температуру образцов измеряли платиново-родиевой термопарой в интервале 470–1270 К. Осаждение углеродных пленок осуществлялось за счет распыления узким пучком ионов С<sup>+</sup> графитовой мишени, установленной под углом 60° к поверхности образца [10]. В экспериментах по осаждению углеродных пленок ионным распылением графитовой мишени с одновременным электронным облучением была использована следующая комбинация электронных и ионных пучков: предварительная имплантация в подложку ионов С<sup>+</sup> ( $E = 40$  кэВ,  $f = 2 \times 10^{21}$  м<sup>-2</sup>,  $j = 0.5$  А/м<sup>2</sup>), затем распыление графита ионами С<sup>+</sup> ( $E = 40$  кэВ,  $f = (4-8) \times 10^{22}$  м<sup>-2</sup>,  $j = 2$  А/м<sup>2</sup>) и одновременное облучение электронами ( $E = 1-5$  кэВ,  $f = (1-6) \times 10^{23}$  м<sup>-2</sup>,  $j = 5-30$  А/м<sup>2</sup>).

Схема осаждения пленок из газовой фазы путем испарения тяжелых углеводородов с электронным ассистированием представлена на рис. 1. В качестве рабочего вещества использованы тяжелые углеводороды двух типов – нафталин С<sub>10</sub>Н<sub>8</sub> и полиэтилен (С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>)<sub>n</sub>, которые загружали в тигель испарителя и нагревали до температур 405 и 498 К соответственно. Металлические образцы-подложки устанавливали на медный приемник, охлаждаемый водой. В процессе осаждения пленок ( $t_{\text{осажд}} = 40$  мин) температура подложек, измеряемая платиново-родиевой термопарой, не превышала 340 К. Для отсеивания капельной фазы и уменьшения потока частиц осаждаемого материала использован коллиматор в виде диска с прорезью, имеющий коэффициент коллимации 1/100. С целью предотвращения перегрева осаждаемого вещества электронным пучком выбирали незначительную плотность тока электронов (энергия 0.5 кэВ), которая варьировалась от 1 до 3 А/м<sup>2</sup>.

Для осаждения углеродных пленок в качестве подложек использованы плоские образцы размером 15 × 15 × 0.5 мм из Ni марки НП-1 (99.9%) после предварительного отжига (1170 К, 1 ч) в вакууме 10<sup>-3</sup> Па. Поверхность Ni подложек подготавливали стандартными методами механической и электролитической полировки.

При исследовании углеродных пленок применяли методы профилометрии (профилометр Alpha-Step-200), оптической (Nikon MA100) и электронной (JSM-35CF) микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [12, 13]. Измерения с помощью РФЭС (обзорный спектр, спектры  $C1s$ ,  $O1s$ ,  $N1s$ ,  $Ni2p$ ) тонких углеродных пленок были выполнены на модуле ESCA (фирма SPECS) при станции НАНОФЭС на источнике синхротронного излучения СИБИРЬ-2. Модуль ESCA включает источник  $AlK_{\alpha}$  (1486.6 эВ) мощностью 100 Вт, из которого сфокусированный рентгеновский пучок (после монохроматора) выходит под углом  $45^\circ$  к образцу, электронный анализатор Foibus-150, регистрирующий выход фотоэлектронов по нормали к образцу. Размеры входной щели монохроматора  $1 \times 25$  мм, область засветки пучка на образце  $3 \times 1$  мм, калибровка осуществляется по линии  $Au4f$  (84.02 эВ) – полуширина на полувысоте составляет 0.62 эВ при энергии пропускания анализатора  $PE = 120$  эВ. В модуле предусмотрено послойное стравливание поверхности ионами  $Ag^+$  ( $E = 1.5$  кэВ,  $I = 0.01$  мА), падающими под углом  $45^\circ$  к поверхности. Площадь травления составляет  $4 \times 4$  мм<sup>2</sup>, скорость травления при 1.5 кэВ – около 0.4–0.5 нм/мин. Обработка экспериментальных РФЭС-спектров выполнена с помощью программы Unifit 2006, позволяющей определять в наблюдаемых пиках доли различных гибридизаций [9]. Для изучения упрочнения осажденных углеродных пленок были проведены испытания на микротвердость, в результате которых получены профили изменения микротвердости по глубине. Испытания на микротвердость осуществляли на микротвердомере ПМТ-3 с использованием пирамиды Виккерса и нагрузки  $P = 0.005$ –2 Н. Микротвердость тонкого (до  $10^{-6}$  м) приповерхностного слоя определяли при нагрузках на индентор 0.005–0.05 Н. Микротвердость вычисляли по формуле:  $HV = 1.854 \times 10^3 P/d^2$ , где  $P$  – нагрузка на индентор,  $d$  – диагональ отпечатка. Глубину внедрения индентора в материал рассчитывали из соотношения  $h = d/7$ . Разброс значений не превышал 5% [14].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

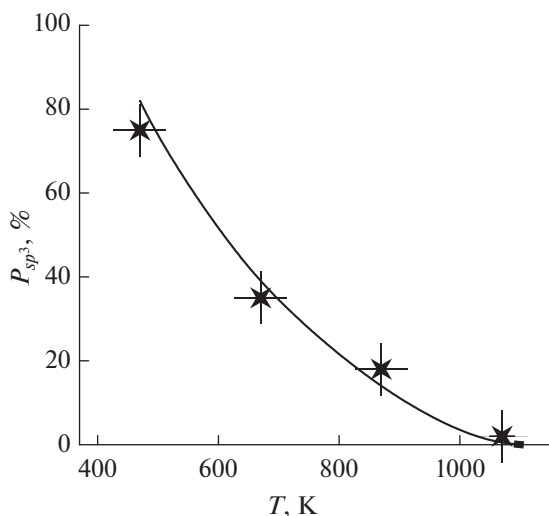
Углеродные пленки на никелевых подложках, полученные осаждением атомов углерода при ионном распылении графитовых мишеней и одновременном электронном облучении, имели толщины от 50 до 150 нм. Толщина углеводородных пленок на никеле, осажденных из газовой фазы при испарении тяжелых углеводородов, изменялась в диапазоне 140–180 нм. Представленные в работе РФЭС-спектры демонстрируют алмазоподобные структуры в пленках, осаждаемых в процессе ионного распыления графита при электронном ассистировании, и показывают, что раз-

ные режимы электронного облучения обуславливают различные доли алмазо- и графитоподобных связей. Следует отметить, что исходная углеродная пленка, полученная только осаждением углерода без сопутствующего электронного облучения, характеризуется исключительно графитовыми  $sp^2$ -связями и незначительной долей связей С–О.

Особенности структурной модификации углеродных пленок, осаждаемых в ходе ионного распыления графита и сопутствующего электронного облучения, в зависимости от температуры подложки представлены на рис. 2. Наблюдается увеличение доли  $sp^3$ -связей ( $P_{sp^3} = N_{sp^3} / (N_{sp^3} + N_{sp^2} + N_{sp})$ ) с уменьшением температуры подложки от 1070 до 470 К. При высоких температурах ( $T \geq 1070$  К) углеродная пленка с  $sp$ -,  $sp^2$ - и  $sp^3$ -связями не образуется. В РФЭС-спектрах  $C1s$  хорошо проявляются карбидные ( $Ni_nC$ ) и С–О-, С=О-связи. По-видимому, осаждаемые в процессе ионного распыления атомы углерода не задерживаются на поверхности никелевой подложки – одна часть атомов испаряется с поверхности подложки, другая диффундирует в поверхностный слой, образуя устойчивые для данных температур химические соединения с атомами подложки. При температурах  $T < 870$  К в спектрах начинают проявляться пики, отвечающие  $sp$ -,  $sp^2$ - и  $sp^3$ -связям. Так, доля  $sp^3$ -связей ( $P_{sp^3}$ ) возрастает от 24 до 75% при понижении температуры от 870 до 470 К соответственно. Для примера на рис. 3 приведены экспериментальные спектры  $C1s$  углеродных пленок, образовавшихся при распылении графитовой мишени ионами  $C^+$  с энергией 40 кэВ и одновременном облучении электронами ( $E = 4$  кэВ,  $j = 10$  А/м<sup>2</sup>) при температурах 870 и 470 К. Углеродные связи, образующиеся в результате  $sp$ -,  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизации орбиталей, характеризуются энергией 283.5, 284.4 и 285.2 эВ соответственно [15]. Кроме  $sp$ -,  $sp^2$ - и  $sp^3$ -связей в спектрах видны протяженные “хвосты”, соответствующие связям С–О, С=О и С–ОН. Кислород присутствует во всех пленках, а доля его связей может достигать 15% от общего числа всех обнаруженных связей, особенно при высоких температурах.

Изменение энергии сопутствующих электронов практически не меняет степень структурной модификации осаждаемых при ионном распылении углеродных пленок. При изменении энергии электронов от 1 до 4 кэВ средняя доля  $sp^3$ -связей ( $P_{sp^3}$ ) составляет  $70 \pm 5\%$  для фиксированных значений плотности электронного тока 10 А/м<sup>2</sup> и температуры подложки 470 К.

Влияние плотности электронного тока (т.е. плотности потока сопутствующих электронов) на

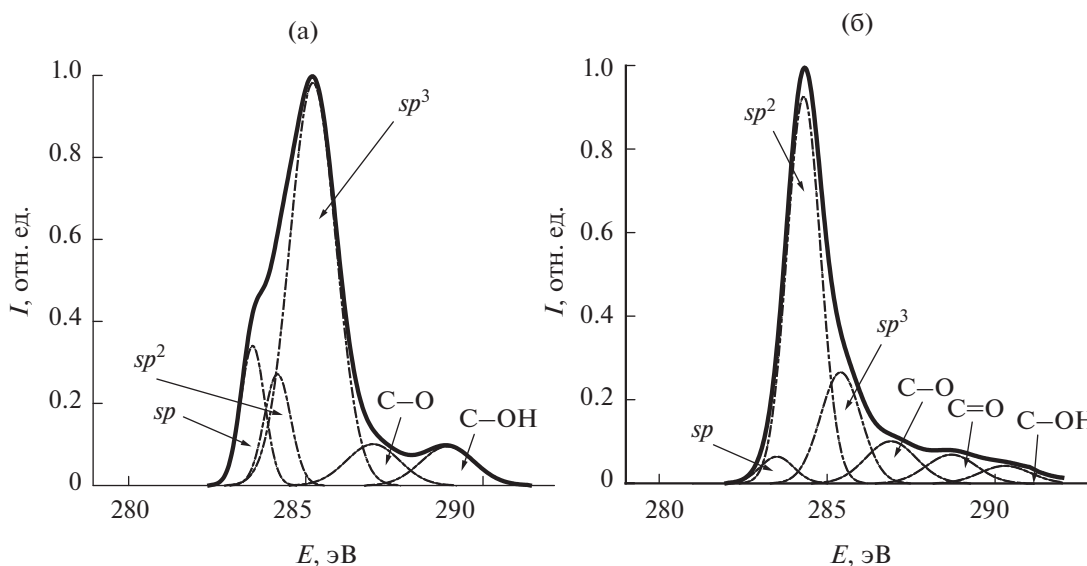


**Рис. 2.** Температурная зависимость доли  $sp^3$ -связей в углеродной пленке, осажденной в результате ионного распыления графита ионами  $C^+$  с энергией 40 кэВ и одновременного облучения электронами с энергией 4 кэВ и плотностью тока  $10 \text{ A/m}^2$ .

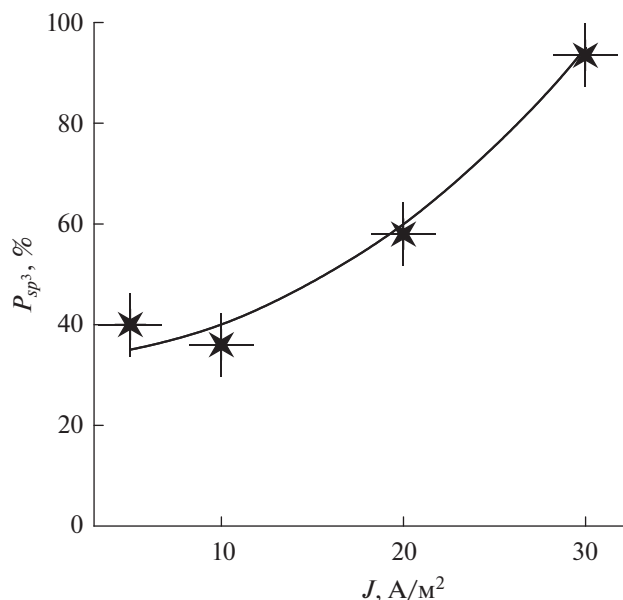
степень модификации углеродных пленок изучали при следующих условиях: энергия электронов составляла 3 кэВ, плотность электронного тока варьировалась от 5 до  $30 \text{ A/m}^2$ , температуру подложки поддерживали на уровне 670 К. Установлено, что доля  $sp^3$ -связей практически непрерывно возрастает от 35 до 94% при изменении плотности электронного тока от 5 до  $30 \text{ A/m}^2$  (рис. 4). Только в интервале низких плотностей электронного то-

ка  $5\text{--}10 \text{ A/m}^2$  значение  $P_{sp^3}$  остается неизменным в пределах погрешности измерения. Некоторые из полученных экспериментальных спектров  $C1s$  углеродных пленок, осажденных при распылении графитовой мишени ионами  $C^+$  с энергией 40 кэВ и одновременном облучении электронами ( $E = 3 \text{ кэВ}$ ,  $j = 10$  и  $30 \text{ A/m}^2$ ) при температуре 670 К, показаны на рис. 5. Сравнение компонент спектра  $C1s$ , соответствующих связям  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ,  $C\text{--}O$ ,  $C=O$  и  $C\text{--}OH$ , при плотностях электронного тока 10 и  $30 \text{ A/m}^2$  наглядно демонстрирует трансформацию пиков, относящихся к  $sp$ -,  $sp^2$ - и  $sp^3$ -связям. При плотности электронного тока  $10 \text{ A/m}^2$  в пленке заметно превалирует структура с  $sp^2$ -связями (площадь под  $sp^2$ -пиком более чем в 2 раза превышает суммарную площадь под  $sp$ - и  $sp^3$ -пиками). При плотности электронного тока  $30 \text{ A/m}^2$  в пленке доминирует структура с  $sp^3$ -связями (относительная площадь под  $sp^3$ -пиком приближается к 100%). В спектрах также хорошо видны “хвосты” распределений, соответствующие связям  $C\text{--}O$ ,  $C=O$  и  $C\text{--}OH$ .

Эффект структурной модификации, обусловленный ростом доли алмазоподобных структур ( $P_{sp^3}$ ) в осаждаемых и одновременно облучаемых электронами углеродных пленках, косвенно подтверждают результаты исследований микротвердости системы тонкая пленка–подложка. Профили изменения микротвердости по глубине никеля с нанесенными углеродными пленками, полученными в результате ионного распыления



**Рис. 3.** Разложение спектра  $C1s$  (эксперимент) на компоненты, соответствующие связям  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ,  $C\text{--}O$ ,  $C=O$  и  $C\text{--}OH$  (расчет), для никелевой подложки с углеродной пленкой, осажденной в результате распыления графита ионами  $C^+$  с энергией 40 кэВ и одновременного облучения электронами с энергией 4 кэВ, плотностью тока  $10 \text{ A/m}^2$  при температурах 470 (а) и 870 К (б).



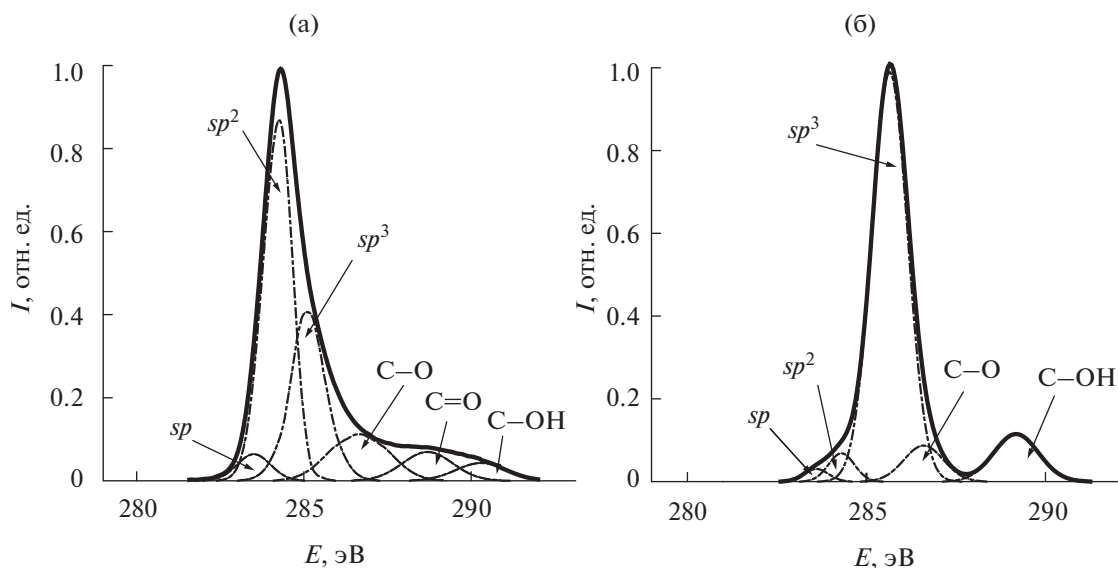
**Рис. 4.** Зависимость доли  $sp^3$ -связей в углеродной пленке, осажденной в результате ионного распыления графита ионами  $C^+$  с энергией 40 кэВ и одновременного облучения электронами с энергией 4 кэВ при температуре 670 К, от плотности электронного тока.

графита и электронного облучения при различных температурах подложки и плотностях электронного тока, представлены на рис. 6. Результаты испытаний показывают, что заметное упрочнение материала наблюдается в слое толщиной до 0.4 мкм, а максимальное упрочнение — в слое

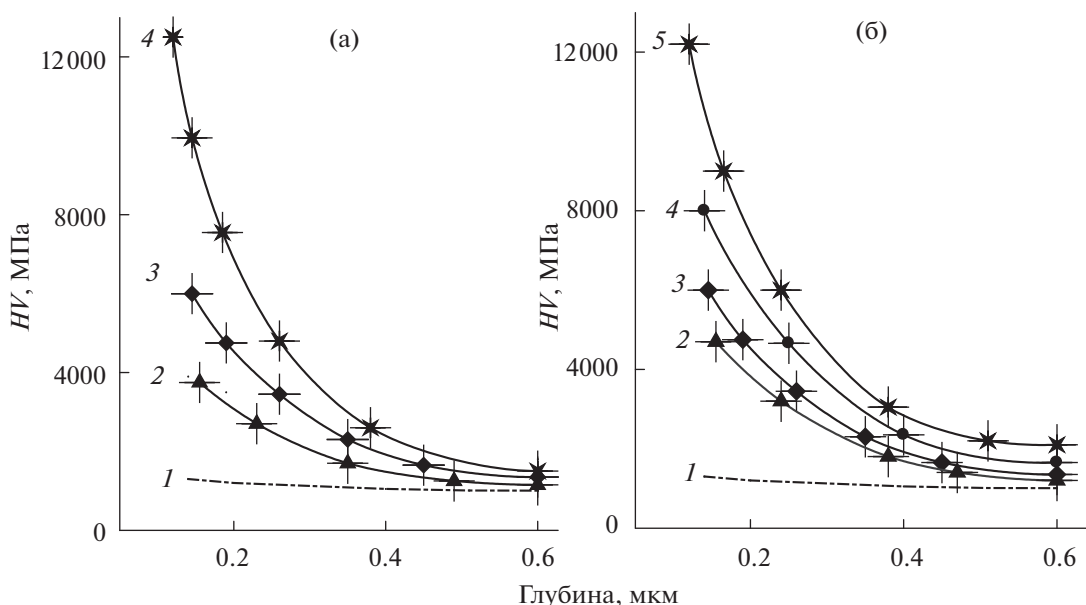
меньше 0.2 мкм. Как видно из рис. 6а, в слое глубиной меньше 0.2 мкм значения микротвердости углеродных пленок, осажденных одновременно с электронным облучением при температурах 870, 670 и 470 К, достигают 4, 6 и 12 ГПа соответственно. Эти значения хорошо коррелируют с долями  $sp^3$ -связей  $P_{sp^3}$  24, 35 и 75% и значительно превышают микротвердость материала подложки. Максимальное увеличение микротвердости (почти на порядок величины) обнаружено в поверхностном слое всех никелевых подложек с нанесенной углеродной пленкой при 470 К независимо от энергии сопутствующих электронов. На рис. 6б приведены профили изменения микротвердости по глубине никеля с осажденными углеродными пленками, полученными в результате ионного распыления графита и одновременного электронного облучения ( $E = 3$  кэВ) при температуре 670 К и плотностях электронного тока 5–30 А/м<sup>2</sup>. Максимальные значения микротвердости никелевой подложки с углеродной пленкой непрерывно увеличиваются от 4.7 до 12.3 ГПа с ростом плотности электронного тока от 5 до 30 А/м<sup>2</sup> соответственно.

Таким образом, изучение микротвердости поверхностных слоев системы пленка–подложка дает важную информацию о структурных изменениях в осаждаемых углеродных пленках, в частности, о развитии в них алмазоподобных структур с  $sp^3$ -связями.

Получение пленок из газовой фазы в результате испарения тяжелых углеводородов нафталина



**Рис. 5.** Разложение спектра  $C1s$  (эксперимент) на компоненты, соответствующие связям  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ,  $C-O$ ,  $C=O$  и  $C-OH$  (расчет), для никелевой подложки с углеродной пленкой, осажденной в результате распыления графита ионами  $C^+$  энергией 40 кэВ и одновременного облучения электронами с энергией 4 кэВ при температуре 670 К для плотностей электронного тока 10 (а) и 30 А/м<sup>2</sup> (б).

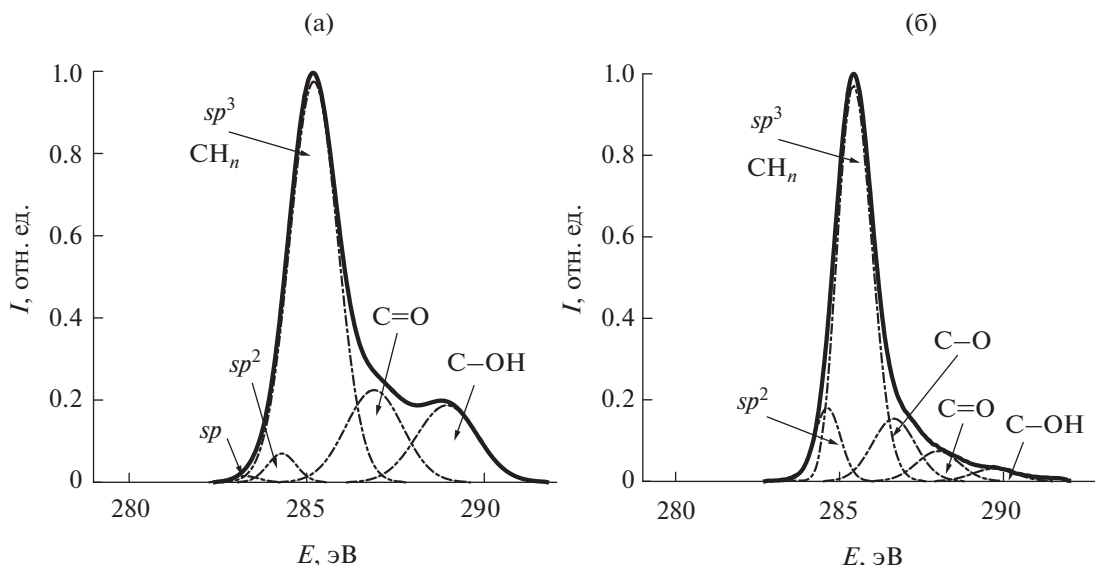


**Рис. 6.** Изменение микротвердости по глубине никелевой подложки с углеродной пленкой, осажденной в результате распыления графита ионами  $C^+$  энергией 40 кэВ и одновременного облучения электронами с энергией 4 кэВ: а – с плотностью тока  $10 \text{ A/m}^2$  при температурах: 1 – исходная подложка, 2 – 870, 3 – 670, 4 – 470 К; б – при температуре 670 К и плотности электронного тока: 1 – исходная подложка, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 20, 5 –  $30 \text{ A/m}^2$ .

$C_{10}H_8$  или полиэтилена  $(C_2H_4)_n$  отличается от метода нанесения пленок при ионном распылении графита тем, что в потоке осаждаемого вещества преобладают крупные молекулы ( $C_{10}H_8$  или  $(C_2H_4)_n$ ) или их конгломераты. Осаждение таких молекул или их конгломератов на подложку приводит к образованию “мягких” углеводородных пленок. Сопутствующее электронное облучение может разрушать осаждаемые крупные молекулы углеводородов и способствовать созданию твердых углеродных пленок с алмазоподобными структурами.

Типичные экспериментальные спектры  $C1s$  углеводородных пленок, образованных из газовой фазы в результате испарения тяжелых углеводородов нафталина  $C_{10}H_8$  или полиэтилена  $(C_2H_4)_n$  при одновременном облучении электронами при температуре 345 К, представлены на рис. 7. Для всех исследованных пленок разложение на компоненты РФЭ-спектров  $C1s$  показало хорошо различимые пики, соответствующие связям  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ,  $C-O$ ,  $C=O$  и  $C-OH$ . Доля  $sp^3$ -связей  $P_{sp^3}$  максимальна и варьируется в интервале от 87 до 95%. Максимальная энергия  $sp^3$ -связи фотоэлектрона  $E_{св}$  находится в пределах 284.9–285.4 эВ, т.е. разброс составляет около 0.5 эВ. Следует заметить, что в этот интервал значений энергий  $E_{св}$  попадают алифатический или ароматический углерод ( $-CH_n-$ ) и различные полимерные группы  $(C_mH_n)$  [16], которые нельзя исключать при осаждении крупных молекул  $C_{10}H_8$ ,  $(C_2H_4)_n$  или их конгломератов. Разделить  $sp^3$ -пик алмазоподоб-

ного углерода при энергии  $E_{св} = 285.2 \text{ эВ}$  и указанные выше пики  $CH_n$  и  $C_mH_n$  не представляется возможным. Поскольку упрочнение обеспечивается за счет наличия алмазоподобных  $sp^3$ -связей, то измерение микротвердости пленок может помочь выявить такие связи и даже качественно оценить их относительную долю. На рис. 8 показаны профили изменения микротвердости по глубине никелевой подложки с углеводородной пленкой, осажденной из газовой фазы в результате испарения полиэтилена  $(C_2H_4)_n$  и нафталина  $C_{10}H_8$  при сопутствующем облучении электронами (0.5 кэВ) при 345 К. Видно, что при одинаковых долях  $sp^3$ -связей ( $P_{sp^3} \sim 90\%$ ) углеводородные пленки обладают гораздо меньшей микротвердостью (меньше в 3–8 раз) по сравнению с углеродными пленками, полученными при распылении графита. По-видимому, пленки, полученные осаждением тяжелых углеводородов, содержат, в основном, углеводородные  $CH_n$ -связи и небольшую долю алмазоподобных связей. На основании обнаруженной выше корреляции между относительным количеством алмазоподобных  $sp^3$ -связей и величиной микротвердости пленок можно предположить, что доля алмазоподобных связей в углеводородных пленках изменяется от 5 до 40%. Пленки, полученные при испарении нафталина, почти в два раза прочнее пленок из полиэтилена, что может быть связано с различием в отношениях  $H/C$  в этих веществах: для полиэтилена  $H/C = 2$ , для нафталина  $H/C = 0.8$ .



**Рис. 7.** Разложение спектра C1s (эксперимент) на компоненты, соответствующие связям  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ , C–O, C=O и C–OH (расчет), для никелевой подложки с углеводородной пленкой, осажденной из газовой фазы в результате испарения нафталина  $C_{10}H_8$  (а) и полиэтилена  $(C_2H_4)_n$  (б) и одновременного облучения электронами с энергией 0.5 кэВ, плотностью тока  $1 \text{ A/m}^2$  при температуре 345 К.

Предложенная ранее [10] модель кинетики образования аллотропных форм углерода в осаждаемой пленке рассматривает образование и разрыв связей с данным типом гибридизации орбиталей. Из системы уравнений для равновесной концентрации  $sp$ -,  $sp^2$ -,  $sp^3$ -связей следуют отношения долей  $sp^i$ -связей:

$$n_1 : n_2 : n_3 = k_1 t_1 : k_2 t_2 : k_3 t_3,$$

где  $n_i$  – относительная концентрация  $sp^i$ -связей,  $k_i$  – вероятность образования  $i$  связей,  $t_i$  – время, за которое они разрываются. Гибридизация того или иного типа индуцируется соседними атомами,  $k_i$  зависит от плотности углеродного материала и является четной функцией  $f(v - v_i)$ , где  $v_i = M/\rho_i$  – удельный объем атома в решетке пленки и в  $i$ -й модификации,  $M$  – масса атома углерода. Сопутствующее электронное облучение разрывает в первую очередь связи с малой энергией и приводит к увеличению концентрации алмазной фазы и уменьшению доли фазы графита. Эффект разрыва связей электронами слабо (логарифмически) зависит от плотности тока и энергии электронов [10]. Однако вероятность образования связей  $k_i$  также зависит от облучения электронами. Например, слабые возбуждения электронов углеродных атомов могут приводить не к разрыву связей (ионизации), а к изменению типа гибридизации орбиталей. В этом случае можно положить  $k_i = k_{i0}(1 + B_i j)$ , где  $B_i$  – константы,  $j$  – плотность электронного тока. Поскольку  $v_3 < v_2$  (табл. 1), и такое возбуждение более вероятно для более

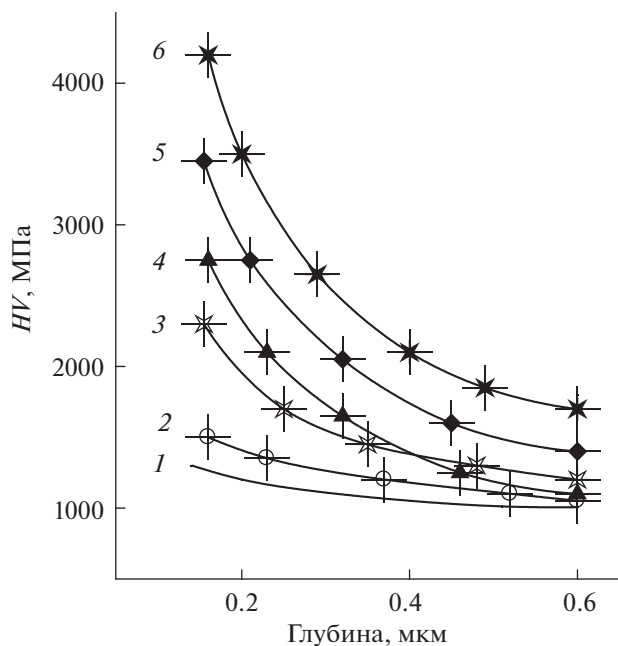
плотной упаковки, то  $B_2 < B_3$ , и отношение  $P_{32} = sp^3/sp^2 = k_3 t_3/k_2 t_2$  растет с увеличением плотности электронного тока  $j$ :  $dP_{32}/dj \sim (B_3 - B_2) > 0$ . Повышение плотности осаждаемой пленки увеличивает вероятность образования более короткой связи. Образованию более плотной фазы способствует охлаждение пленки во время осаждения. Действительно, отношение  $P_{32} = k_3 t_3/k_2 t_2$  зависит от теплового расширения осаждаемой пленки. Однако надо подчеркнуть, что речь идет не о средней плотности пленки, которая может уменьшаться при понижении температуры вследствие уменьшения подвижности осаждаемых атомов и образования пор в пленке, а о расстоянии между атомами в пленке вне пор. В соответствии со сделанным ранее предположением вероятность образования  $i$ -й связи зависит от объема  $v_i = M/\rho_i$  как

$$k_i = k_{i0} - A_i(\Delta v)^2, \Delta v = v - v_i,$$

где  $v_i$  – объем, приходящийся на один атом в  $i$ -й фазе,  $A_i$  – константы. Учитывая, что объем  $v$  зависит от температуры как  $v = v_0(1 + 3\alpha T)$ , где  $\alpha$  – коэффициент линейного теплового расширения, получим:

$$dP_{32}/dT = (t_3/t_2)(6\alpha v/k_2)(-A_3 \Delta v_3 + A_2 \Delta v_2 k_3/k_2).$$

На основании диаграммы состояния графит–алмаз можно предположить, что  $k_3/k_2 \ll 1$ , а  $A_2 \approx$



**Рис. 8.** Изменение микротвердости по глубине никелевой подложки с углеводородной пленкой, осажденной из газовой фазы в результате испарения тяжелых углеводородов и одновременного облучения электронами с энергией 0.5 кэВ при температуре 345 К: 1 – исходная подложка; 2 –  $(C_2H_4)_n, j_e = 1 \text{ A/m}^2$ ; 3 –  $(C_2H_4)_n, j_e = 2 \text{ A/m}^2$ ; 4 –  $C_{10}H_8, j_e = 1 \text{ A/m}^2$ ; 5 –  $C_{10}H_8, j_e = 2 \text{ A/m}^2$ ; 6 –  $C_{10}H_8, j_e = 3 \text{ A/m}^2$ .

$\approx A_3$ . В то же время удельный объем  $v$  пленки больше удельных объемов  $v_2$  и  $v_3$ , а  $v_2 > v_3$  (табл. 1) и  $\Delta v_3 > \Delta v_2$ , поэтому  $dP_{32}/dT < 0$ . Отношение  $P_{32}$  увеличивается при охлаждении. О величине эффекта можно судить, сопоставив уменьшение удельного объема при охлаждении на  $\Delta T$  и при сжатии под давлением  $P$ . Давление  $P$ , эквивалентное охлаждению на  $\Delta T$ , равно:

$$P = K\alpha\Delta T,$$

где  $K$  – модуль сжатия, для графита  $K = 10.3 \text{ ГПа}$ , а для алмаза  $K = 435 \text{ ГПа}$ . Таким образом, охлаждение на  $\Delta T = 100 \text{ К}$  эквивалентно сжатию под давлением  $P \approx 100 \text{ атм}$ . Такое давление значительно меньше давления, необходимого для фазового

перехода графита в алмаз без электронного облучения. Величина  $d(k_3/k_2)/dT$  мала, но величина  $d(k_3\tau_3/k_2\tau_2)/dT$  уже не мала. Это означает, что электронное облучение увеличивает  $P_{32}$  за счет преимущественного разрыва  $sp^2$ -связей. Так что изменение удельного объема атома в решетке пленки при охлаждении на  $\Delta T \sim 100 \text{ К}$  в условиях одновременного облучения электронами приводит к заметному увеличению концентрации фазы с  $sp^3$ -связями.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования углеродных пленок, нанесенных на никелевые подложки в процессе ионного распыления графита в условиях сопутствующего электронного облучения, показали, что электронное облучение стимулирует образование в пленках  $sp^3$ -связей. Доля  $sp^3$ -связей ( $P_{sp^3}$ ) увеличивается от 24 до 75% при уменьшении температуры никелевой подложки от 870 до 470 К и от 35 до 94% при увеличении плотности электронного тока от 5 до 30  $\text{A/m}^2$ . Изменение энергии электронов от 1 до 4 кэВ практически не меняет степень структурной модификации осаждаемых углеродных пленок ( $P_{sp^3} \approx 70\%$ ) при температуре подложки 470 К. Уменьшение температуры и увеличение плотности тока электронов повышает микротвердость подложки с нанесенной пленкой (наибольшее упрочнение наблюдается в слое глубиной до 0.2 мкм). Максимальная микротвердость, превышающая значение 12 ГПа, обнаружена при минимальной температуре осаждения 470 К и максимальной плотности тока электронов 30  $\text{A/m}^2$ . Величина микротвердости системы пленка–подложка может служить хорошим индикатором доли алмазоподобных  $sp^3$ -связей.

Пленки, полученные осаждением тяжелых углеводородов  $(C_2H_4)_n$  и  $C_{10}H_8$  при сопутствующем облучении электронами (0.5 кэВ) при 345 К, содержат в основном углеводородные  $CH_n$ -связи и небольшую долю алмазоподобных  $sp^3$ -связей. Микротвердость углеводородных пленок в 3–8 раз меньше по сравнению с пленками, осажденными в результате распыления графита. Пленки, полученные в ходе испарения  $C_{10}H_8$ , почти в 2 раза проч-

**Таблица 1.** Характеристики некоторых аллотропных фаз углеродных пленок [4]

	$sp$ , C–C карбин	$sp$ , C=C карбин	$sp$ , C≡C карбин	$sp^2$	$sp^3$
$a$ , нм	0.1543	0.1353	0.118	0.141	0.15
$\rho$ , $\text{г/см}^3$	–	–	–	2.2	3.47–3.55
$E$ (на одну химическую связь), кДж/моль	331	587	822	167.6 (1.8 эВ)	356 (3.7 эВ)



нее пленок из  $(C_2H_4)_n$ , поскольку отношение Н/С для  $(C_2H_4)_n$  в 2.5 раза больше, чем для  $C_{10}H_8$ . Максимальное значение микротвердости углеродородных пленок не превышает 4.5 ГПа.

Анализ кинетики образования разных аллотропных фаз в осаждаемой углеродной пленке показал, что сопутствующее электронное облучение должно приводить к увеличению концентрации алмазной фазы и уменьшению доли фазы графита. В результате снижения температуры осаждения пленки изменяется удельный объем атома в решетке пленки, а в условиях одновременного облучения электронами заметно увеличивается концентрация фазы с  $sp^3$ -гибридизацией. Эффект разрыва связей с  $i$ -типом гибридизации при осаждении и одновременном облучении электронами слабо зависит от плотности тока и энергии электронов. Слабые возбуждения электронов углеродных атомов могут приводить к изменению типа гибридизации, повышая вероятность образования  $sp^3$ -связей, и увеличивать относительную концентрацию  $sp^3$ -связей с ростом плотности электронного тока.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-08-01144а).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Martynenko Yu. V., Carter G.* // Rad. Eff. Defects in Solids. 1994. V. 132. P. 103.
2. *Кудрявцев Ю.П., Евсюков С.Е., Гусева М.Б. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1993. № 3. С. 450.
3. *Kudryavtsev Yu. P., Evsyukov S., Guseva M. et al.* Chemistry and Physics of Carbon. / Ed. Thrower P.A. N.Y., 1997. V. 25. P. 1.
4. *Babaev V.G., Guseva M.B.* // Carbyne and Carbynyd Structures / Ed. Heimann R.B. et al. Dordrecht—Boston—London: Kluwer Academic Publishers, 1999. P. 159.
5. *Robertson J.* // Mater. Sci. Engin. R. 2002. V. 37. P. 129.
6. *Бабаев В.Г., Гусева М.Б., Савченко Н.Ф. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2004. № 3. С. 16.
7. *Семенов А.П., Белянкин А.Ф., Семенова И.А. и др.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 5. С. 101.
8. *Семенов А.П., Семенова И.А., Смирнягина Н.Н.* // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 3. С. 143.
9. *Мартыненко Ю.В., Коршунов С.Н., Белова Н.Е., Скорлупкин И.Д.* // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 97. Вып. 10. С. 675.
10. *Коршунов С.Н., Мартыненко Ю.В., Белова Н.Е., Скорлупкин И.Д.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 8. С. 23.
11. *Гусев В.М., Бушаров Н.П., Нафтулин С.М.* // Приборы и техника эксперимента. 1969. № 4. С. 19.
12. *Свечников Н.Ю., Станкевич В.Г., Архипов И.И. и др.* // ВАНТ. Сер. Термояд. синтез. 2012. № 3. С. 3.
13. *Свечников Н.Ю., Станкевич В.Г., Архипов И.И. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. № 9. С. 57.
14. *Звонков С.Н., Коршунов С.Н., Мартыненко Ю.В., Скорлупкин И.Д.* // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т. 94. Вып. 2. С. 116.
15. *Hu A., Rybachuk M., Lu Q.-B., Duley W.W.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 131906.
16. *Beamson G, Briggs D.* High Resolution XPS of Organic Polymers — The Scienta ESCA 300 Database. Chichester: John Wiley & Sons, 1992. 582 p.

## Structure Changes in Carbon Films Obtained by Electron-Beam Assisted Deposition

S. N. Korshunov, A. M. Lebedev, Yu. V. Martynenko, N. Yu. Svechnikov, I. D. Skorlupkin

Carbon films of 50–180 nm thickness on Ni substrate have been fabricated by ion sputtering of graphite and deposition of heavy hydrocarbons from gas phase with simultaneous electron irradiation. Electron irradiation results in formation of bonds in the carbon films during  $sp$  and  $sp^3$  hybridizations ( $sp$ - and  $sp^3$ -bonds), mainly  $sp^3$ -bonds. The fraction of  $sp^3$ -bonds does not change with electron energy increasing; it increases by a factor of 3 with temperature decreasing and increasing in the electron current density. Electron irradiation enhances the microhardness of the film which exceeds 12 GPa. The films obtained by deposition of heavy hydrocarbons contain  $CH_n$ -bonds and a small fraction of  $sp^3$ -bonds. Maximal microhardness of hydrocarbon films does not exceed 4.5 GPa. An analysis of the proposed model of the kinetics of the formation of allotropic phases shows that a decrease in temperature changes the specific atom volume in the lattice, and under conditions of simultaneous electron irradiation, the fraction of the  $sp^3$ -bonds appreciably increases. The effect of  $sp^i$ -bonds breaking during deposition and simultaneous electron irradiation depends weakly on the electron energy. Weak excitations of electrons of carbon atoms can also result in formation of  $sp^3$ -bonds and increase their concentration with increasing electron current density.

**Keywords:** carbon film deposition, ion surface sputtering, X-ray photoelectron spectroscopy, carbene, diamond, bond hybridization.