

УДК 681.51.011

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ОДНОВРЕМЕННОГО ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РАСПЫЛЕНИЯ ГРАФИТА И ХРОМА ИЗ ДВУХ ИСПАРИТЕЛЕЙ

© 2021 г. З. М. Хамдохов^{a, *}, З. Х. Калажоков^b, А. В. Наумкин^c, Б. С. Карамурзов^b,
Х. Х. Калажоков^b, В. А. Тарала^d, С. О. Крандиевский^d

^aИнститут информатики и проблем регионального управления КБНЦ РАН, Нальчик, 360002 Россия

^bКабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, 360004 Россия

^cИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва, 119334 Россия

^dСеверо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, 355017 Россия

*e-mail: hamdohov@mail.ru

Поступила в редакцию 25.02.2020 г.

После доработки 22.03.2020 г.

Принята к публикации 27.03.2020 г.

Методами комбинационного рассеяния света и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследован фазовый состав пленки, полученной методом одновременного электродугового распыления графита и хрома из двух испарителей. Анализ химического состояния атомов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводили до и после очистки поверхности пленки при помощи бомбардировки ионами аргона. Методом комбинационного рассеяния света в пленке обнаружены аморфный углерод и наночастицы графита. При учете зависимости отношения интенсивности пиков *D* и *G* в спектре от размеров кристаллитов был оценен линейный размер углеродных наноструктур ~6 нм. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено образование в пленке карбида хрома со стехиометрией $\text{Cr}_{6,8}\text{C}_{3,2}$, которая близка к стехиометрии трикарбида гептахрома Cr_7C_3 , а также оксидов хрома Cr_2O_3 , Cr-O-C и Cr(OH)_3 .

Ключевые слова: электродуговой метод, хром, графит, наночастицы, карбид, оксикарбид, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, стехиометрия, пленка.

DOI: 10.31857/S1028096021020060

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные пленки, содержащие графитоподобные наноструктуры, широко применяются для создания автоэмиссионных катодов. Однако пленки углерода имеют недостаточно хорошую адгезию к подложке. Можно предположить, что применение хрома, характеризующегося большим сцеплением с поверхностью углеродной пленки, обеспечит получение механически более прочных углеродных покрытий. В пользу данного предположения свидетельствуют результаты экспериментальных исследований [1], где приведены зависимости механических свойств углеродных покрытий от концентрации хрома. Для лучшего понимания эффектов, связанных с легированием хромом, необходимо детально изучить фазовый состав и структуру получаемых покрытий. В связи с этим целью настоящего исследования было определение фазового состава и структуры легированных хромом углеродных пленок, осажденных на подложки Si(100) методом одновременного

электродугового распыления графита и хрома из двух испарителей (рис. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые образцы были получены на установке вакуумного нанесения износостойких покрытий. Установка оборудована двумя электродуговыми испарителями. Испаритель с графитовым катодом был оснащен системой магнитной сепарации плазменного потока. Магнитное поле испарителя отклоняло ионы углерода в сторону подложки, а микроскопические частицы графита двигались прямо и не попадали на подложку, что позволило минимизировать вклад этих микрочастиц в структуру осаждаемого образца. Перед осаждением поверхность подложки подвергалась обработке ионами аргона в течение 15 мин. Непрерывное горение дугового разряда поддерживали при напуске в откачанную камеру аргона до парциального давления 2×10^{-1} Па.



Рис. 1. Фотография углеродной и хромовой плазмы.

Для идентификации структуры исследуемых пленок толщиной ~ 500 нм был использован метод комбинационного рассеяния света (КРС). Измерения проводили на конфокальном микроскопе inVia™. Спектры КРС возбуждали излучением аргонового ионного лазера мощностью до 5 мВт с энергией 2.41 эВ (514 нм), сфокусированным в пятно на образце диаметром ~ 3 мкм.

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) были выполнены с использованием спектрометра K-Alpha фирмы Thermo Scientific с источником рентгеновского излучения AlK_{α} (1486.6 эВ) в вакууме не хуже 4.5×10^{-9} мбар. Фон вторичных электронов вычитали методом Ширли. Калибровку спектрометра осуществляли по пикам $Au4f_{7/2}$, $Cu2p_{3/2}$, $Ag3d_{5/2}$, которым были приписаны значения энергии связи 83.96, 932.62 и 368.21 эВ соответственно. Поверхности металлов были очищены в ходе бомбардировки ионами Ar^+ . Для удаления поверхностных загрязнений и определения химического состава и распределения элементов по глубине бомбардировку ионами аргона с энергией 500 эВ проводили в несколько этапов. На каждом этапе снимали обзорные спектры и спектры высокого разрешения линий $Cr2p$, $C1s$, $O1s$ и $Si2p$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как правило, в спектрах КРС графита, графена а также других графитоподобных материалов наблюдаются три характерные интенсивные полосы: D , G и $2D$ [2, 3]. Спектр КРС полученного в рамках настоящей работы образца (рис. 2а) содержит интенсивную полосу G (~ 1586 cm^{-1}), свидетельствующую о наличии кристаллитов, образованных sp^2 -гибридизированными атомами углерода. Полоса D с максимумом в области волновых чисел (~ 1389 cm^{-1}) и большой величиной ПШПВ (полная ширина на половине высоты)

указывает на разупорядочение кристаллической структуры графита и на существование кластеров с деформированными связями углерода с sp^2 -типом гибридизации [4]. На высокую степень разупорядочения графитоподобной структуры углерода указывает также широкая полоса $2D$ (~ 2710 cm^{-1}) малой интенсивности [5]. Детальный анализ спектра КРС в области волновых чисел 1100–2000 cm^{-1} позволил установить, что спектральные полосы G и D хорошо описываются гауссовыми кривыми (рис. 2б). ПШПВ полос G и D равны 102.5 и 245.0 cm^{-1} соответственно. Отношение интенсивностей $I_D/I_G = 0.86$. При учете зависимости I_D/I_G от размеров кристаллитов [6] был оценен линейный размер наноструктур, близкий к 6 нм. Спектральная линия с максимумом 302 cm^{-1} (рис. 2) соответствует модам КРС $A1_g$ соединения Cr_2O_3 [7–9]. В области волновых чисел 470–570 cm^{-1} наблюдается интенсивный пик кремниевой подложки, что приводит к частичному перекрытию пиков E_g хрома. Экспериментальные результаты удовлетворительно согласуются с данными [7–9] об исследовании карбидов хрома методом КРС и указывают на то, что полученные покрытия представляют собой сильно разупорядоченную графитовую матрицу, содержащую включения в виде соединений хрома.

На рис. 3 представлены обзорные спектры РФЭС, как исходной поверхности образца, так и на различных стадиях травления ионами аргона, содержащие фотоэлектронные пики $O1s$, $C1s$, $Cr2p$ и $Si2p$. Количественный анализ исходной поверхности на основе коэффициентов элементной чувствительности дает состав $C_{57.7}O_{26.2}Cr_{11.9}Si_{4.3}$. Составы поверхности после 0.5 и 1.5 ч травления $C_{43.35}O_{21.47}Cr_{32.7}Si_{4.49}$ и $C_{44.75}O_{10.06}Cr_{37.79}Si_{7.41}$ соответственно. После ионного травления поверхности содержание кремния возрастает до ~ 7 ат. %.

Присутствие линии кремния в спектре рис. 4а обусловлено диффузией кремния из подложки в пленку. Значительная ширина пика $Si2p$ и низкое отношение сигнал/шум указывают на присутствие кремния в пленке в виде мелкодисперсных частиц (проявление размерного эффекта) и на наличие различных зарядовых состояний атомов кремния от Si^0 до Si^{4+} [10]. На рис. 4б представлены результаты сравнительного анализа спектров $C1s$ исходной поверхности и после 0.5 и 1.5 ч ионного травления. В спектре исходной поверхности доминирует пик углерода, относящийся к поверхностным загрязнениям ($E_{cb} = 285$ эВ), пик в низкоэнергетической области ($E_{cb} \sim 283.0$ эВ) характеризует карбид хрома [11]. Травление поверхности пленки ионами аргона в течение 1.5 ч приводит практически к полному удалению загрязнений и увеличению интенсивности пика карбида хрома при $E_{cb} \sim 283.0$ эВ и появлению пика при

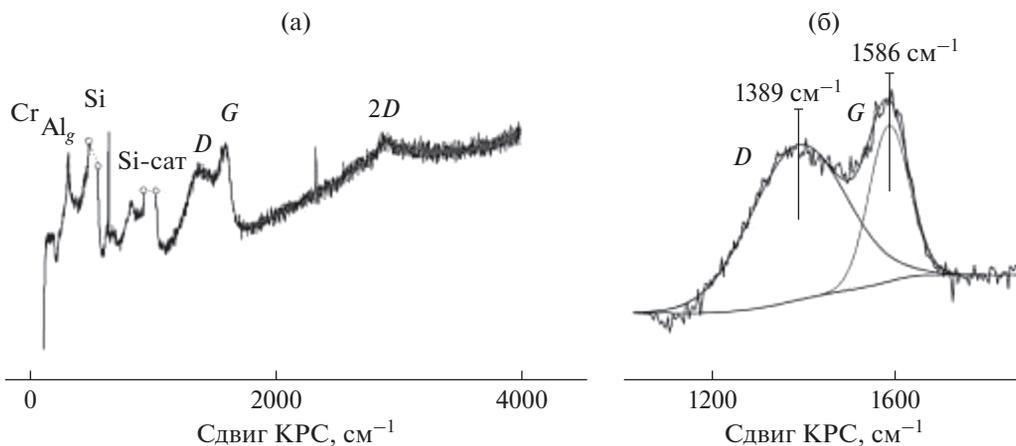


Рис. 2. Спектр КРС поверхности исследуемой пленки: а – измеренный; б – представление пиков *D* и *G* гауссовыми профилями.

$E_{cb} = 283.7$ эВ, который может быть приписан оксикарбиду хрома и, возможно, нестехиометрическому карбиду [12]. Разложение спектров *C1s* исходной поверхности и после полуторачасового травления ионами аргона на составляющие компоненты позволило определить основные химические состояния атомов углерода, образующих материал исследуемой пленки.

В спектре *C1s* исходной поверхности пленки (рис. 5а) отчетливо проявляются два интенсивных пика при значениях энергии связи 283.05 и 285 эВ, которые могут быть отнесены к карбиду $Cr-C$ (14.7 ат. %) [10, 11] и группам $C-C/C-N$ (52.5 ат. %) соответственно. Для описания спектров использовали спектр графита ($C=C$) с энергией связи основного пика 284.44 эВ, интенсивность которого выбирали таким образом, чтобы интенсивность пика плазмонных потерь с энергией связи 291 эВ не превышала уровень сигнала в этой области [13]. Относительная доля этого состояния составила 11.3 ат. %. Также были использованы дополнительные состояния с энергией связи 285.70 ($C-O-C/C-OH$) 12.02 ат. %, 288.4 ($C(O)O$) 2.96 ат. %, 287.2 эВ ($C=O$) 1.44 ат. %, соответствующие группам углерода, входящим в поверхностные загрязнения, и пик при 283.9 эВ, относящийся к оксикарбиду хрома и нестехиометрическому карбиду ($Cr-O-C$, $Cr-C^*$ 5.1 ат. %) [12]. ПШПВ всех пиков составляла ~ 0.92 эВ. Разложение спектра *C1s*, полученного после ионной очистки поверхности (рис. 5б), показывает состояния углерода в материале пленки: карбид хрома при $E_{cb} \sim 282.84$ эВ ($Cr-C$ 35.69 ат. %), оксикарид и нестехиометрический карбид, $E_{cb} = 283.76$ эВ ($Cr-O-C$, $Cr-C^*$ 21.81 ат. %), графит – асимметричный пик при $E_{cb} = 284.42$ эВ ($C=C-$, sp^2 -тип, 25.03 ат. %) и пик плазмонных потерь, $E_{cb} = 291.01$ эВ. Наряду с этими состояниями выделены состояния с энергией связи 284.7 ($C-C/C-N$

11.1 ат. %), 285.74 ($C-O-C/C-OH$ 5.12 ат. %), 287.2 ($C=O$ 1.25 ат. %) и 288.4 эВ ($C(O)O$ 0.59 ат. %), приписанные загрязнениям из атмосферы.

Спектры *O1s*, характеризующие поверхность пленки до и после ионного травления в течение 0.5 и 1.5 ч, представлены на рис. 6а. Сравнительный анализ показывает уменьшение доли химических групп, относящихся к связям с углеродом загрязняющего слоя, в процессе удаления слоя ионами аргона и возрастание интенсивности сигнала, соответствующего решеточному кислороду в оксиде и в оксикариде с $E_{cb} = 530.4$ эВ. В разложении спектра *O1s* кислорода на компоненты (рис. 6б) основные пики при 531.7 и 530.45 эВ приписаны группам $C-O-C$ (36.81 ат. %) и реше-

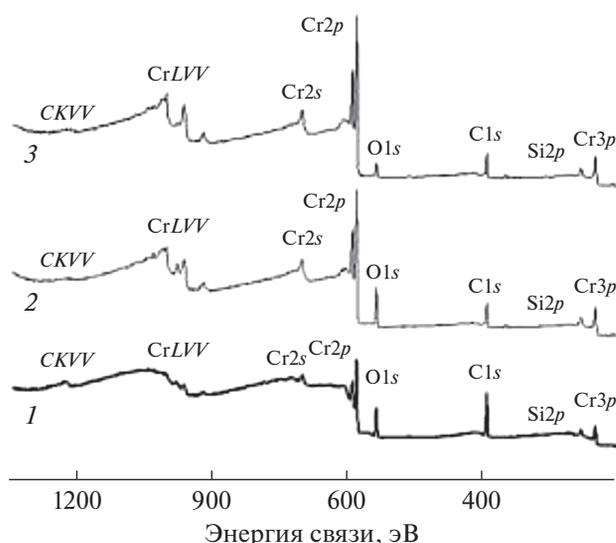


Рис. 3. Обзорные спектры исходной (1) поверхности образца и после травления ионами аргона в течение 0.5 (2) и 1.5 ч (3).

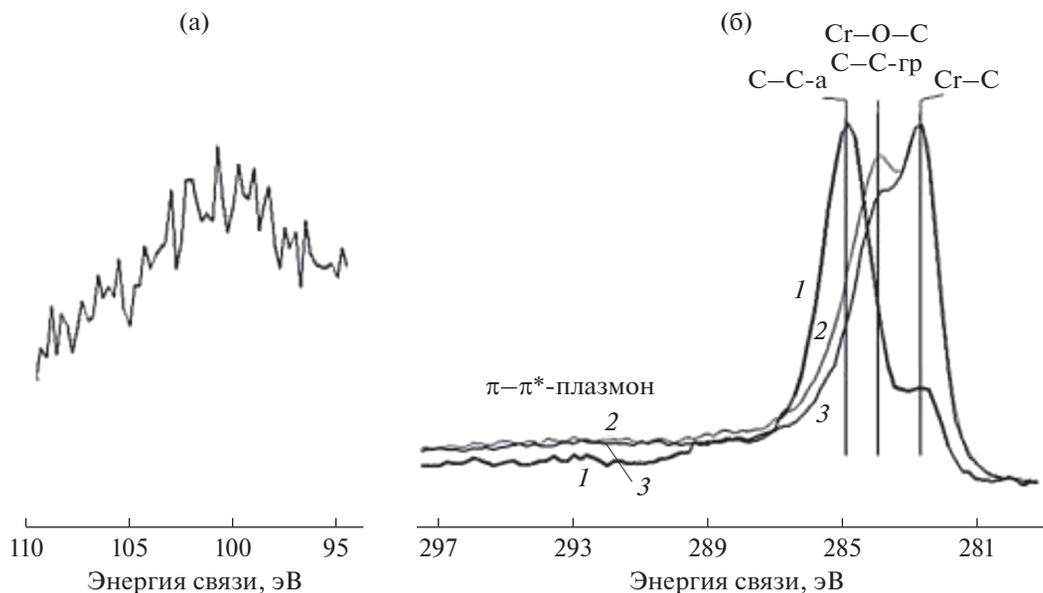


Рис. 4. Фотоэлектронный спектр: а – Si2p; б – Cr1s исходной поверхности (1) и после ионного травления в течение 0.5 (2) и 1.5 ч (3).

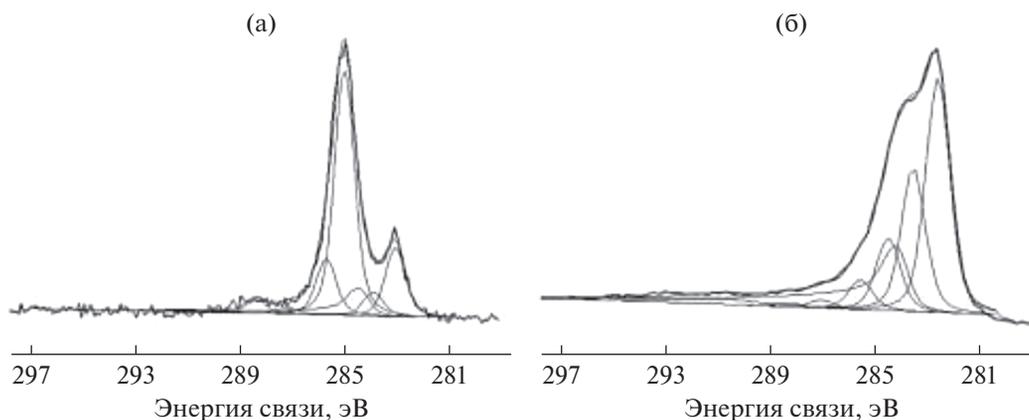


Рис. 5. Результаты разложения спектров Cr1s: а – исходной поверхности пленки; б – после ионной очистки.

точному кислороду Cr–O (35.6 ат. %) в Cr_2O_3 и Cr–O–C [12], а пик при $E_{\text{св}} = 532.34$ эВ – группам C=O (8.38 ат. %). Пики при $E_{\text{св}} = 532.07$ и 533.28 эВ, имеющие одинаковые интенсивности, соответствуют двум неэквивалентным состояниям кислорода в карбоксильной группе C(O*)O и C(O)O* (~8.83 ат. %), [13]. Пики при большой энергии приписаны воде (2.4 ат. %) [14] и C–OH-группам (0.58 ат. %). Для кремния, присутствующего на поверхности пленки, характерны различные зарядовые состояния: им приписан пик с $E_{\text{св}} \sim 532.6$ эВ (6.75 ат. %) [10].

Анализ химического состояния атомов кислорода после травления поверхности показывает в основном решеточный кислород в соединениях Cr_2O_3 и Cr–O–C (46.9 ат. %) – $E_{\text{св}} = 530.45$ эВ и

остаточный кислород в соединениях CO_x : $E_{\text{св}} = 531.23$ эВ – C=O (2.42 ат. %), $E_{\text{св}} = 532.0$ эВ – C–O–C (6.78 ат. %), $E_{\text{св}} = 533.64$ эВ – C–OH (0.24 ат. %), $E_{\text{св}} = 531.4$ и 532.0 эВ – C(O*)O и C(O)O* (рис. 7а). Пики, соответствующие этим состояниям, как и прежде, имеют одинаковые интенсивности, но наблюдается меньший энергетический интервал между ними, что обусловлено ионной бомбардировкой. Относительная концентрация групп C(O)O составила 21.75 ат. %. Высокоэнергетическая часть спектра связана с присутствием незначительного количества (4.44 ат. %) молекул воды в материале пленки – пики при $E_{\text{св}} = 533.97$ и 535.17 эВ. Для полного описания спектра был введен пик при $E_{\text{св}} \sim 532.6$ эВ, соответствующий связи Si–O состояний SiO_x кремния в объеме мате-

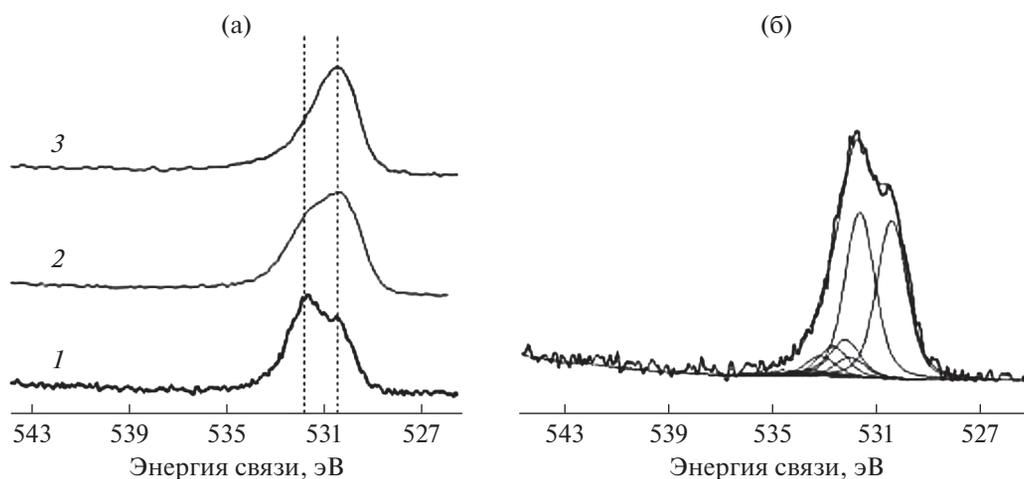


Рис. 6. Спектр O1s: а – измеренный исходной поверхности пленки (1) и после травления в течение 0.5 (2) и 1.5 ч (3); б – разложение спектра исходной поверхности пленки.

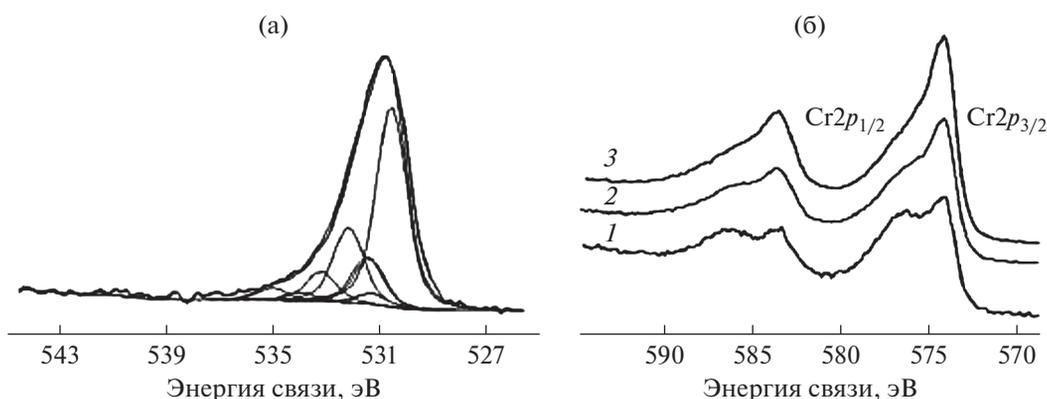


Рис. 7. Спектры: а – O1s после ионной очистки поверхности пленки; б – Cr2p исходной поверхности (1) и после ионного травления пленки в течение 2 (2) и 4 мин (3).

риала (17.46 ат. %). Спектр Cr2p (рис. 7б) поверхности образца до травления характеризуется хорошо разрешенными двумя пиками Cr2p_{3/2} при $E_{св} = 74.7$ и ~ 576.6 эВ. Наиболее интенсивный первый пик может быть отнесен как к хрому в металлическом состоянии, так и к атомам хрома, образующим соединения с углеродом в карбиде Cr_xC_y [11, 14]. Второй пик с существенно большей величиной ПШПВ может быть приписан окисленным состояниям атомов хрома, таким как Cr₂O₃, Cr–O–C и Cr(OH)₃ [8, 9]. В процессе травления поверхности интенсивность первого пика возрастает на фоне резкого уменьшения интенсивности второго (рис. 7б). Это указывает на удаление поверхностных загрязнений и проявление металлического и карбидного состояний атомов хрома. Заметные трансформации пика происходят в первые 5 мин травления поверхности, в дальнейшем эти изменения не столь заметны:

скорость снижения высокоэнергетического плеча пика Cr2p_{3/2} незначительна, и в целом некоторая часть состояний хрома в виде CrO_x сохраняется на определенном уровне. В предположении того, что после очистки поверхности часть хрома образует карбид, а остальная часть хрома входит в состав образовавшегося оксикарбида и остатков Cr₂O₃, с использованием полученных количественных данных об углероде, кислороде и составе пленки была оценена стехиометрия карбида хрома Cr_xC_{1-x} в пленке. Результаты такой оценки показывают состав Cr_{6.8}C_{3.2}, который близок к трикарбиду гептахрома Cr₇C₃.

Таким образом, методами КРС и РФЭС обнаружено, что в исследуемых пленках образуются аморфный углерод, наночастицы графита, карбид хрома, близкий к трикарбиду гептахрома Cr₇C₃, оксид и оксикарбид хрома.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методом одновременного электродугового распыления графита и хрома из двух испарителей был выращен образец углеродного покрытия, легированного хромом. На основании результатов исследования методом КРС было установлено, что полученный образец представляет собой пленку, состоящую из матрицы аморфного углерода с включениями нанокристаллитов графита и соединений хрома. Анализ образца методом РФЭС позволил обнаружить соединения карбида хрома с различной стехиометрией, а также оксиды хрома и оксикарбид. Тот факт, что хром в углеродной матрице существует преимущественно в виде химических соединений, свидетельствует о его высокой химической активности в процессе синтеза покрытий.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Písařík P., Jelínek M., Remsa J., Tolde Z. // Acta Polytech. STU Proceed. 2017. № 8. P. 20. <https://doi.org/10.14311/APP.2017.8.0020>
2. Конакова Р.В., Коломыс А.Ф., Охрименко О.Б. и др. // Физика и техника полупроводников. 2013. Т 47. № 6. С. 802.
3. Li X.-B., Shi E.-W., Chen Z.-Z., Xiao B. // Chinese J. Struct. Chem. 2007. V. 26. P. 1196.
4. Lu M., Cheng H., Yang Y. // Electrochim. Acta. 2008. V. 53. P. 3539. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.09.062>
5. Thomberg Th., Kurig H., Jänes A., Lust E. // Micropor. Mesopor. Mater. 2011. V. 141. Iss. 1–3. P. 88. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.11.006>
6. Пул Ч., Оуэнс Ф. // Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2006. С. 187.
7. Barshilia H., Selvakumar N., Rajam K., Biswas A. // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. № 2. P. 023507. <https://doi.org/10.1063/1.2831364>
8. Lin H.T., Nayak P.K., Wang S.C. et al. // 2011. J. Eur. Ceram. Soc. V. 31. P. 2481. <https://doi.org/10.4416/JCST2015-00025>
9. Zhou Zh., Ross I., Rainforth W. et al. // J. Mater. High Temp. 2009. V. 26. Iss. 2. P. 169.
10. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2012. <http://srdata.nist.gov/xps/doi/10.18434/T4T88K>.
11. Nowak R., Hess P. // Appl. Surf. Sci. 1989. V. 43. P. 11. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(89\)90183-9](https://doi.org/10.1016/0169-4332(89)90183-9)
12. Zaroni R., Ioannidu C.A., Mazzola L. et al. // Mater. Sci. Eng. C. 2015. V. 46. P. 409. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.10.073>
13. Ткачев С.В., Буслаева Е.Ю., Наумкин А.В. и др. // Неорганич. материалы. 2012. Т. 48. № 8. С. 909.
14. Petkov K., Krastev V., Marinova T. // Surf. Interface Anal. 1992. V. 18. P. 487. <https://doi.org/10.1002/sia.740180705>

Features of the Phase Composition of Films Prepared by Simultaneous Electric Arc Sputtering of Graphite and Chromium from Two Evaporators

Z. M. Khamdokhov^{1, *}, Z. Kh. Kalazhokov², A. V. Naumkin³, B. S. Karamurzov², Kh. Kh. Kalazhokov², V. A. Tarala⁴, S. O. Krandievsky⁴

¹Institute of Computer Science and Problems of Regional Management of KBSC of Russian Academy of Science, Nalchik, 360002 Russia

²Kabardino-Balkar State University, named after H.M. Berbekov, Nalchik, 360004 Russia

³A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334 Russia

⁴North Caucasus Federal University, Stavropol, 355017 Russia

*e-mail: hamdohov@mail.ru

The phase composition of the film obtained by the method of simultaneous electric arc sputtering of graphite and chromium from two evaporators was studied by Raman and X-ray photoelectron spectroscopy. The analysis of the chemical state of atoms by X-ray photoelectron spectroscopy was performed before and after cleaning the surface of the film by bombardment with argon ions. The Raman spectroscopy revealed amorphous carbon and graphite nanoparticles in the film. Taking into account the dependence of the ratio of the intensities of *D* and *G* peaks in the spectrum on the size of crystallites, the linear size of carbon nanostructures was estimated to be ~6 nm. According to X-ray photoelectron spectroscopy, the formation of chromium carbide in the film with stoichiometry Cr_{6,8}C_{3,2}, which is close to the stoichiometry of heptachrome Cr₇C₃ tricarboxylic, as well as chromium oxides Cr₂O₃, Cr–O–C and Cr(OH)₃, was found.

Keywords: electric arc method, chromium, graphite, nanoparticles, carbide, oxycarbide, X-ray photoelectron spectroscopy, stoichiometry, film.