

М. В. Асташинская

УДК 538.951:538.975

Кафедра физики твердого тела, физический факультет,
Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ МЕДНО-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПЛАЗМО-ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ

В статье выполнено исследование медно-углеродных (Cu/a-C:H) композитов с помощью просвечивающей электронной микроскопии, что позволило установить особенности их микроструктурного состояния.

Ключевые слова: медно-углеродные композиты, структура, просвечивающая электронная микроскопия.

Образец цитирования: Асташинская М. В. Особенности формирования структуры медно-углеродных композитов, полученных плазмо-химическим осаждением // София. 2017. № 2. С. 37–42.

М. AstashynskayaDepartment of Solid State Physics, Faculty of Physics,
Belarusian State University, Minsk, Belarus

THE FEATURES OF STRUCTURE FORMATION OF METAL-CARBON COMPOSITES OBTAINED BY PLASMA-CHEMICAL DEPOSITION



The research of metal-carbon (Cu/a-C:H) composites was performed by transmission electron microscopy in paper, that allows to establish the features of its microstructural state.

Keywords: metal-carbon composites, structure, transmission electron microscopy.

For citation: Astashynskaya, M. (2017) The features of structure formation of metal-carbon composites obtained by plasma-chemical deposition. *Sophia*, 2, 37–42 (in Russ.).

Автор:

Марина Валерьевна Асташинская – кандидат физико-математических наук, заведующий учебной лабораторией кафедры физики твердого тела БГУ.
astashynskaya@rambler.ru

Author:

Marina Astashynskaya – PhD in Physics, the Head of the Training Laboratory of the Department of Solid State Physics, BSU.

Введение. В настоящее время в ведущих научных центрах интенсивно исследуются методы формирования и физические свойства как аморфных «алмазоподобных» углеродных пленок (a-C:H, a-C) так и композиционных металл-углеродных материалов. Это обусловлено тем, что многие физические свойства аморфных алмазоподобных углеродных пленок изменяются в широких пределах в зависимости от их структурного состояния, соотношения sp^2/sp^3 гибридизированных углеродных связей,

концентрации водорода, уровня остаточных механических напряжений. Например, твердость безводородных а-С углеродных пленок изменяется от 2 до 40 ГПа при увеличении доли sp^3 углеродных кластеров в пленке до 85 %. Однако, высокая степень деформированности углеродных кластеров в твердых углеродных пленках приводит к высокому уровню внутренних механических напряжений (до 7 ГПа), плохой адгезии к различным материалам и соответственно малой износостойкости пленок. Формирование металл-углеродных композитных пленок с помощью методов вакуумного осаждения может позволить снизить уровень механических напряжений и улучшить адгезионную прочность и износостойкость без значительного уменьшения прочности пленок [1–2].

Целью настоящей статьи является исследование особенностей формирования медно-углеродных композитов, сформированных методом совмещения распыления медной мишени инертным газом аргоном и химического вакуумного осаждения в смеси реакционных газов $Ar-CH_4$ и $Ar-C_2H_2$.

Результаты исследования. Исследования медно-углеродных (Cu/a-C:H) композитов с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) позволило установить особенности их микроструктурного состояния. На ПЭМ-изображениях поперечных сечений, представленных на рис. 1, видно, что в Cu/a-C:H композитах, сформированных в $Ar-CH_4$ газовой смеси при 90 % аргона, присутствуют кластеры меди, форма которых близка к сферической. Более светлые области, расположенные между частицами меди, представляют собой углеродную матрицу. Гистограмма распределения кластеров по размерам представлена на рис. 2. Не смотря на то, что на ПЭМ-изображении видны отдельные кластеры, размер которых достигает 90 нм, средний размер кластеров составляет всего 16 нм.

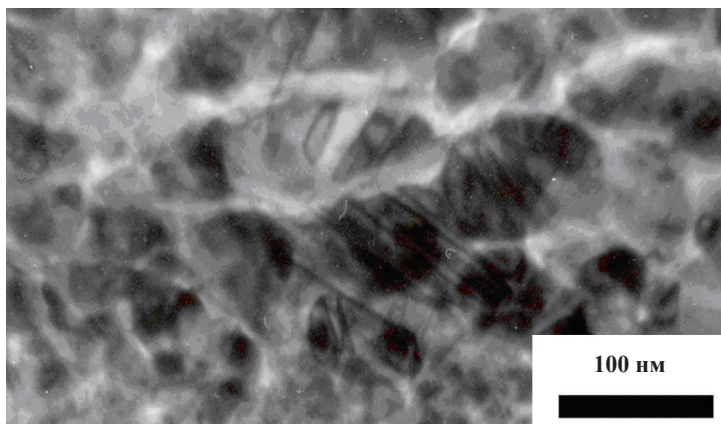
При уменьшении содержания аргона в $Ar-CH_4$ газовой смеси до 70 об.%, как видно по гистограммам (рис. 2), происходит снижение среднего размера медных кластеров от 15 до 10 нм. При дальнейшем уменьшении содержания метана до 50 %, их средний размер снижается до 9 нм. Максимальные размеры кластеров в этих случаях не превышают 40 нм.

Формирование медной составляющей в композитах происходит за счет распыления медной мишени, а формирование углеродной матрицы – за счет распыления углеводородного слоя, осажденного из газовой смеси на поверхности мишени. В связи с этим процесс роста Cu/a-C:H композитов можно представить как поэтапное распыление медной мишени и углеводородного покрытия, сменяющие друг друга [3].

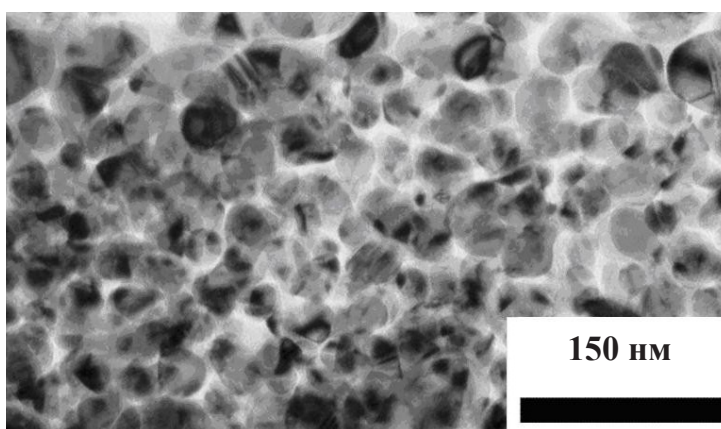
При увеличении содержания метана в газовой смеси уменьшается содержание активационного газа (Ar), а также увеличивается скорость формирования углеводородного покрытия на медной мишени. Так как основным механизмом роста медных кристаллитов является, по-видимому, поверхностная диффузия атомов меди, осажденных на подложку, то образование углеродной матрицы способствует снижению среднего размера медных кристаллитов. При этом средняя, как было установлено в предыдущих исследованиях, концентрация углерода и меди во всем композите не изменяется [4].

При формировании Cu/a-C:H композитов в среде $Ar-C_2H_2$ газов также происходит рост медных кристаллитов, окруженных углеродной матрицей. На ПЭМ изображении поперечного сечения Cu/a-C:H композита, сформированного в $Ar-C_2H_2$ смеси с содержанием 20 % ацетилена (рис. 3а) можно выделить внутренний слой, обогащенный

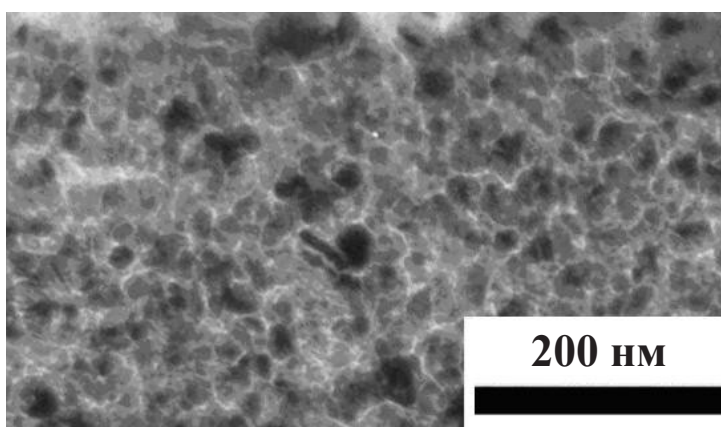
медью, и внешний слой, обогащенный углеродом. Средний размер медных кристаллитов в данном случае, как видно по гистограмме на рис. 3б, составляет 5 нм, а максимальный размер не превышает 35 нм.



а



б



в

Рис. 1

ПЭМ изображения поперечных сечений Cu/a-C:H композитов, сформированных в среде Ar-CH₄ плазмы с различным содержанием Ag: 90 % (а), 70 % (б), 50 % (в)

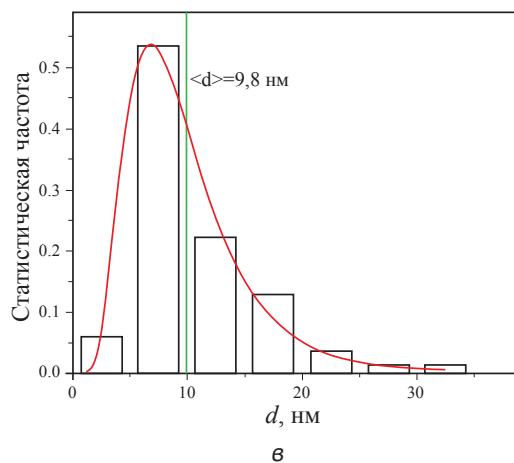
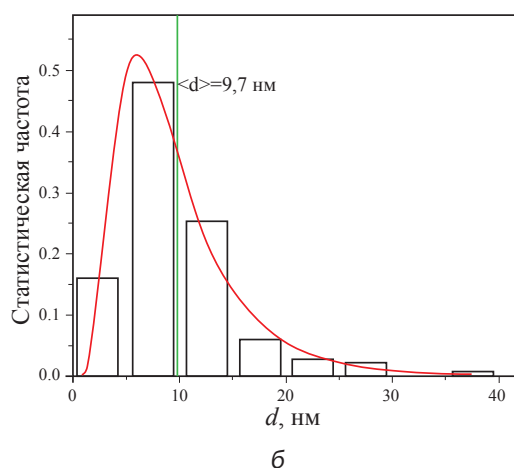
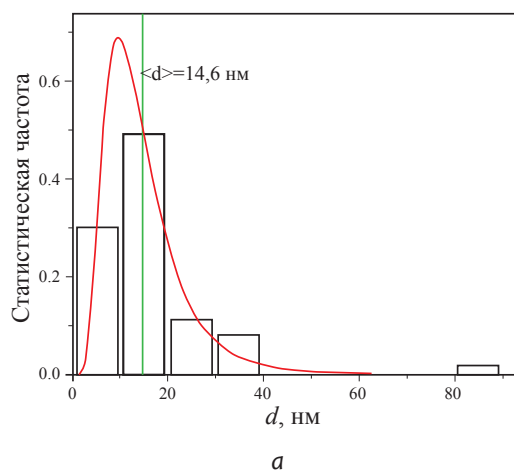
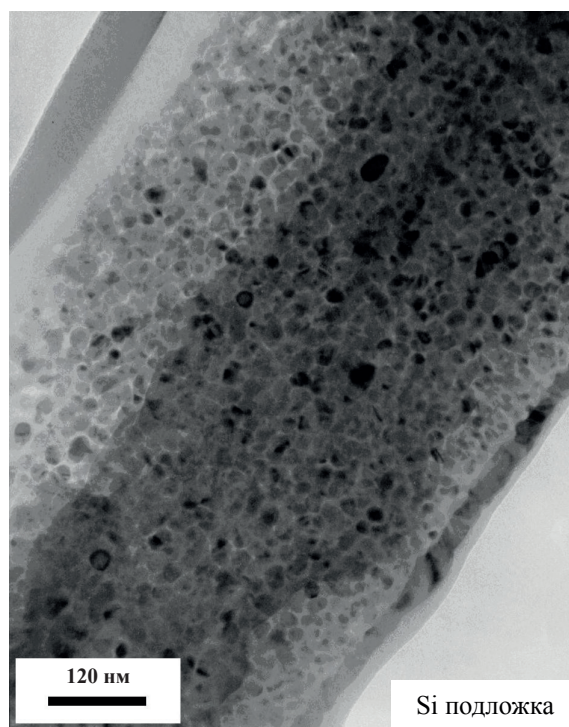


Рис. 2

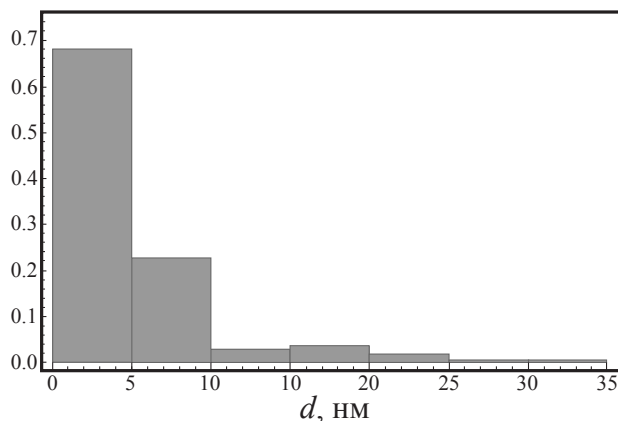
Гистограммы распределения по размерам медных кластеров, сформированных в среде Ag-CH₄ плазмы с различным содержанием Ag: 90 % (а), 70 % (б), 50 % (в)

Формирование внутреннего слоя с повышенным содержанием меди, прилегающего к подложке, обусловлено тем, что на начальной стадии осаждения медная мишень практически лишена конденсированных углеводородов, что, в конечном счете,

обуславливает более высокую распыляющую способность меди. На последующих этапах осаждения в результате конденсации углеводородных радикалов на медной мишени распыляющая способность меди падает и приводит к формированию слоя, обогащенного углеродом.



a



b

Рис. 3

ПЭМ изображение поперечного сечения Cu/a-C:H композита (*a*) и гистограмма распределения по размерам медных кластеров (*б*), сформированных в среде 80% Ar – 20% C₂H₂

Таким образом, установлено, что особенность структурно-фазового состояния металл-углеродных Cu/a-C:H нанокompозитов заключается в формировании сферических включений меди, внедренных в аморфную углеродную матрицу, средний размер

которых во внешнем слое снижается от 16 до 5 нм при увеличении концентрации углерода от 8 до 75 ат. % вследствие подавления роста кристаллических зерен атомами углерода, нерастворимыми в кристаллической решетке меди. При этом средний размер кластеров внутреннего слоя уменьшается за счет снижения концентрации аргона, активирующего реакцию образования ядер конденсации в медной плазме [5].

Заключение. Установлена особенность структурно-фазового состояния медно-углеродных Cu/a-C:H нанокомпозитов, заключающаяся в формировании сферических включений меди со средним размером 10 нм, внедренных в аморфную углеродную матрицу. Экспериментально установленная закономерность эволюции структуры медно-углеродных композиционных тонких пленок, сформированных распылением медной мишени и плазмо-усиленным вакуумным химическим осаждением углерода из Ar-CH₄ и Ar-C₂H₂ газовых смесей, заключающаяся в формировании кристаллитов сферической формы, внедренных в аморфную углеродную матрицу.

Литература

1. Гаврилов Н. В., Мамаев А. С., Кайгородов А. С. Осаждение алмазоподобных a-C:H покрытий в несамостоятельном разряде с плазменным катодом // Письма в журнал технической физики. 2009. Т. 35, вып. 1. С. 69–75.
2. Иванов-Омский В. И., Сиклицкий В. И., Ястребов С. Г. Нанокластеры меди в аморфном гидрированном углероде // Физика твердого тела. 1998. Т. 40, № 3. С. 568–572.
3. Каштанов П. В., Смирнов Б. М., Хиплер Р. Магнетронная плазма и нанотехнология // Успехи физических наук. 2007. Т. 177, вып. 5. С. 473–510.
4. Иванов-Омский В. И., Лодыгин А. Б., Ястребов С. Б. Анализ функции распределения нанокластеров металлов в матрице гидрогенизированного аморфного углерода // Физика и техника полупроводников. 2002. Т. 36, вып. 7. С. 797–780.
5. Смирнов Б. М. Генерация кластерных пучков // Успехи физических наук. 2003. Т. 173, вып. 6. С. 609–648.