

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ КОМБИНАЦИОННЫМ РАССЕЯНИЕМ И АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИЕЙ

В.В. Углов¹⁾, А.К. Кулешов¹⁾, И.Поло²⁾, Ф.Тьери²⁾, М.П. Самцов³⁾, Т.А.Кузнецова⁴⁾, М.В. Новицкая¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет 2200080, Минск, пр. Ф.Скорины, 4 а, тел. (017) 289-55-12, e-mail: uglov@bsu.by

²⁾ЦНРС-ЛЕМД, 25 Рю де Марти, 38042 Гренобль седекс 9, Франция,

³⁾НИИ прикладных физических проблем им. А.Н.Севченко БГУ, 220064, Минск, Курчатова, 7

⁴⁾БРПНО порошковой металлургии, Минск, Платонова 12 Б.

С помощью атомно-силовой микроскопии и рамановской спектроскопии исследована морфология поверхности и соотношения sp^2 и sp^3 углеродных связей для двух типов металл-углеродных покрытий а-С:H, Cu и а-С, (Cu, Ni, Zr). Показано, что внедрение металла приводит к росту шероховатости композитных покрытий увеличению доли sp^3 углеродных связей по сравнению с а-Cu и а-С:H плёнками. При синтезе а-С, Zr плёнок наблюдается необычная морфология поверхности плёнки и особое структурное состояние аморфного углерода, называемого как "ta-C".

Введение

Значительный интерес к изучению углеродных и композитных углерод металл (С-Ме) покрытий осаждаемых в вакууме определяется возможностью широкого изменения физических свойств в зависимости от их структурного состояния и элементного состава [1,2]. Внедрение химически активных или инертных по отношению к углероду металлов позволяет формировать композитные пленки Ме/С- или Ме/С:H с нанокристаллической композитной структурой, в которой нанокарбидные зерна или кластеры несмешивающихся металлов разделены углеродным переходным слоем. В результате может происходить модифицирование физических свойств аморфного углерода. Например, как показано в работах [3,4] уменьшатся уровень механических напряжений, увеличиваются адгезия и износостойкость композитных пленок.

В данной работе исследована морфология и шероховатость поверхности, соотношение sp^2/sp^3 типов углеродных связей в зависимости от элементного состава пленок двух типов С-Ме покрытий формируемых с использованием ионного асистирующего потока низкой и высокой энергии. Первый тип покрытий (а-С:H,Cu) содержит водород. Покрытия были сформированы с помощью плазмо-усиленного химического вакуумного осаждения (ПХВО) при распылении мишени из меди в смеси реактивных газов $Ag+CH_4$. Второй тип безводородных (а-С,(Cu,Ni,Zr)) покрытий формировался с использованием вакуумно-дугового осаждения (ВДО) с приложением высокого (20 кВ) отрицательного потенциала смещения к образцу.

Методика эксперимента

Для нанесения композитных покрытий первого типа (а-С:H,Cu) на подложки монокристаллического кремния с ориентацией (110) использовался плазменный реактор основанный на микроволновом газовом разряде (2.45 ГГц) мощностью до 200 Вт [5]. Были получены и исследованы а-С:H и композитные пленки а-С:H,Cu с содержанием углерода 24, 68, 78 ат. % при соотношении N/C в интервале 0.4 - 0.5. Состав пленок был определен с помощью Резерфордского обратного

рассеяния. Толщина пленок измерялась с помощью профилометрии и составляла величину 500-750 нм.

Для получения второго типа а-С,(Cu,Ni,Zr) покрытий использовался ионный источник «Светлячок» [6]. Принцип работы источника основан на использовании вакуумно-дугового разряда с приложением отрицательного потенциала смещения к образцу до 20 кВ. Для определения толщины и концентрации элементов в покрытиях применялся метод Оже-электронной спектроскопии. Толщина формируемых покрытий а-С,(Cu,Ni,Zr) составляла величину 200-220 нм. Скорость осаждения а-С,(Cu,Ni) покрытий составляла величину 5 нм/мин., а-С,Zr – 1 нм/мин. Средние слоевые концентрации металлов в композитных покрытиях составляли величины: Cu,Zr - 10, Ni – 30 ат. %.

Спектры комбинационного рассеяния от обоих типов покрытий регистрировались при комнатной температуре с использованием спектрометра фирмы Spex 1403 оснащенного ФЭУ R 928 охлаждаемого до температуры 243 К.

Локальная структура поверхности пленок исследовалась с помощью атомно-силовой микроскопа «Нанотоп 203, 206» с использованием режима топографии.

Результаты эксперимента

С помощью атомно-силовой микроскопии (см. рис.1) исследовалась морфология и шероховатость поверхности а-С:H,Cu пленок полученных методом ПХВО в зависимости от содержания в них углерода. Полученные результаты свидетельствуют, что увеличение концентрации углерода до 68 ат. % С приводит к формированию пленок с высокой степенью гладкости и однородности поверхности.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) от а-С:H и а-С:H,Cu плёнок представлены на рис. 2. На этих спектрах присутствует два уширенных пика: один в области 1570 см^{-1} (G-линия) и второй около 1350 см^{-1} (D-линия). Как известно из литературы [9,10], в спектрах КР от аморфного углерода более острый G пик в положении 1570 см^{-1} определяет рассеяние на sp^2 связанных атомах углерода, которые объединены в графитовые

кластеры. D пик в области 1350 см^{-1} характеризует рассеяние на колебаниях "дефектных" по отношению к графитовой структуре углеродных и углерод-водородных кластеров объединенных в четырехкоординатную сеть.

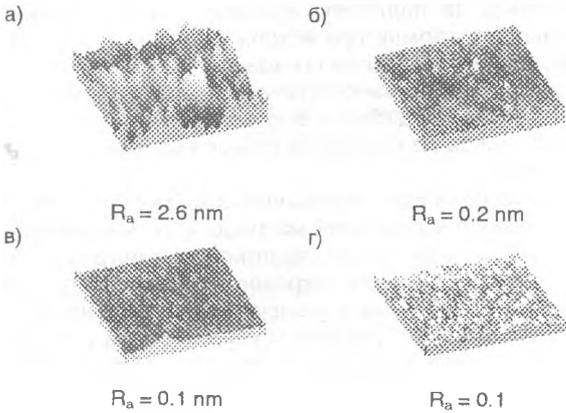


Рис.1. Атомно-силовое изображение и шероховатость (R_a) поверхности а-С:Н,Cu и а-С:Н пленок в зависимости от концентрации углерода в пленке; а) – 23 ат.%, б) – 68 ат.%, в) – 78 ат.%, г) – а-С:Н. Размер исследуемой площади $0.5 \times 0.5 \text{ мкм}$

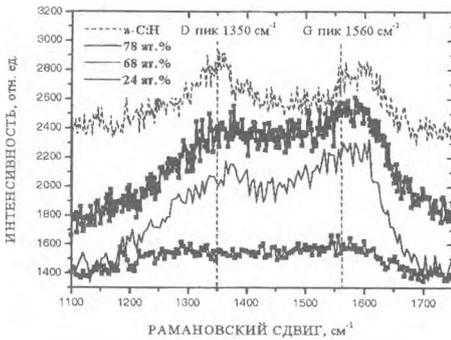


Рис.2. Спектры комбинационного рассеяния плёнок а-С:Н,Cu и а-С:Н в зависимости от концентрации углерода в пленке

Таблица 1
Результаты математической обработки спектров комбинационного рассеяния от а-С:Н,Cu и а-С:Н пленок

а-С, ат.%	D линия, см^{-1}	G линия, см^{-1}	ΔD , см^{-1}	ΔG , см^{-1}	I_D/I_G
23.5	1314	1561	239	159	1.41
68.3	1376	1575	226	112	1.84
78.3	1380	1585	235	103	1.92
а-С:Н	1356	1585	162	87	1.71

Деконволюция спектров КР осуществлялась с использованием 2 функций Гаусса и линейной функции фона. Как следует из представленных в таблице 1 данных математической обработки спектров, рост концентрации углерода в а-С:Н,Cu пленке ведет к:

а) увеличению волнового числа G пика до значения близкого к волновому числу графита (1582 см^{-1}).

б) снижение уширения G пика (ΔG).

в) возрастанию соотношению I_D/I_G .

Сравнение с литературными данными [7,8], позволяет утверждать, что описанные выше изменения в параметрах КР спектров при росте концентрации углерода связаны с увеличением доли и размеров sp^2 связанных графитовых кластеров углерода. В определенной мере экспериментальным подтверждением этого вывода являются данные атомно-силовой микроскопии показывающие значительное снижение размерной неоднородности поверхности пленки с ростом содержания углерода.

Если анализировать полученные результаты с точки зрения влияния увеличения концентрации меди на морфологию поверхности и соотношения углеродных кластеров sp^2 и sp^3 типа, то наблюдается ухудшение шероховатости композитной пленки и растет доля sp^3 связанных углеродных кластеров.

Исследование с помощью атомно-силовой микроскопии композитных покрытий а-С,(Cu,Ni,Zr) (см. рис.3) полученных с использованием ВДО

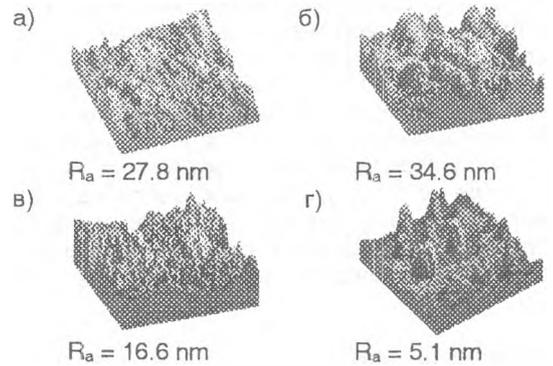


Рис.3. Атомно-силовое изображение и шероховатость (R_a) поверхности а-С,(Cu,Ni,Zr) пленок: а) а-С, б) а-С,Cu, в) а-С,Ni, г) а-С,Zr. Размер исследуемой площади $0.5 \times 0.5 \text{ мкм}$

показало, что для данного метода осаждения характерна более разупорядоченная поверхностная структура по сравнению с а-С:Н,Cu пленками.

Данные КР спектроскопии (см. рис.4 и табл.2)

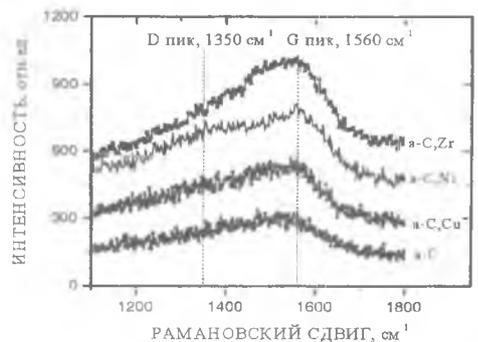


Рис.4. Спектры комбинационного рассеяния плёнок а-С,Me

также свидетельствуют о значительном разупорядочении углеродных кластеров в а-С и а-С,(Cu,Ni) пленках. Так как, положение G пика смещено в низковолновую область, соотношение

Таблица 2
Результаты математической обработки спектров комбинационного рассеяния от С-Ме покрытий

а-С,Ме	D линия, см ⁻¹	G линия, см ⁻¹	ΔD , см ⁻¹	ΔG , см ⁻¹	I_D/I_G
→а-С	1393	1556	381	151	2.33
а-С,Cu	1383	1546	308	132	2.52
а-С,Ni	1399	1567	297	105	3.51
а-С,Zr	1290	1526	179	216	0.24

I_D/I_G находится в интервале 2.3 – 3.5. Однако, а-С,Zr покрытия имеют особенность. Для них металлические каплеобразные включения ясно выделяются на фоне очень гладкой углеродной составляющей. Причем шероховатость углеродной составляющей в композитной пленке а-С,Zr значительно меньше шероховатости а-С пленки. Результаты данных КР также выделяют а-С,Zr пленки (см. рис.4 и табл.2). Для а-С,Zr пленок положение G пика (1526 см⁻¹) заметно смещается в низковолновую область по отношению к а-С, уширение G пика увеличивается, отношение I_D/I_G уменьшается в 10 раз и становится равным 0,24.

Сравнение этих параметров КР спектров с литературными данными [1,10] для тетраэдрального (ta-C) углерода, содержащего в своем составе не менее 80% sp³ углеродных кластеров позволяет сделать вывод о том, что и в пленке а-С,Zr большая часть углерода имеет sp³ тип связи и данную пленку следует классифицировать как ta-C,Zr.

Выводы

Для обоих типов пленок с увеличением концентрации внедренного металла происходит увеличение шероховатости композитных пленок, доля sp³ связанных углеродных сайтов растет. При формировании а-С,Zr композитной пленки наблюдается образование «тетраэдрального» углерода, имеющего высокую концентрацию sp³ связей.

Наблюдаемое увеличение шероховатости поверхности и степени разупорядочения углерод-

ной матрицы а-С,(Cu,Ni,Zr) пленок по сравнению с а-С:H,Cu пленками является, по-нашему мнению, результатом влияния нескольких причин. Искровой разряд, используемый при катодно-дуговом осаждении генерирует широкий спектр размеров кластеров металла и углерода осаждаемых на подложку. Высокая степень ионизованности атомов при искровом разряде при приложении потенциала смещения в 20 кВ к образцу создает высокоэнергетический поток ионов на подложку. Подобного высокоэнергетического потока ионов не создается при осаждении а-С:H,Cu пленок.

Особенность поверхностной морфологии и состояния углеродной матрицы в случае синтеза а-С,Zr пленки, может являться результатом, как изменения условий искрового разряда между химически активным к углероду Zr по сравнению с не взаимодействующими с углеродом Cu и Ni, так и увеличением плотности ионного потока приводящего к избирательному распылению углерода.

Список литературы

1. Robertson J. // *Thin Solid Films*. - 2001. - № 383. - P. 81-88.
2. Schultrich B., Shiebe H. G., Drescher D., Ziegler H. // *Surface and Coating Technology*. - 1998. - Vol. 98. - No. 52 - P. 1097-1101.
3. Feng B., Cao D.M., Meng W.G., Rehn L.E., Baldo M.E., Doll G.L. // *Thin Solid Films*. - 2001. - V.398-399/ - P. 210-216.
4. Strondl C., Carvalho N. M., De Hosson J. Th. M., Kolk G. J. // *Surf. Coat. Technol.* - 2003/ - V.162. - P.288-293.
5. Поло У., Тьерри Ф., Пелетье Ж., Углов В.В., Кулешов А.К., Дуб С.Н., Самцов М.П., Анищук В.М., Черенда Н.Н. // *Перспективные материалы*. - 2002. - № 5. - С. 13.
6. Углов В.В., Кулешов А.К., Самцов М.П., Деменченко А.Н. // *Физика и химия обработки материалов*, 2001. - №1. - С.55-60.
7. Theye M. L., Paret V., Sadki A. // *Diamond and Related Materials*. - 2001. - №10. - P. 182-190.
8. Zhang S., Zeng X.T., Xie H., Xing P. // *Surface and Coating Technology*. - 2000. - No 123. - P.256.
9. Sheeja D., Tay B.K., Lau S.P., Shi X., Shi J., Li Y., Ding X., Liu E., Sun Z. // *Surface and Coating Technology*. - 2000. - V.127. - P. 247-251.

STUDY OF METAL-CARBON FILMS BY RAMAN SPECTROSCOPY AND ATOMIC FORCE MICROSCOPY

V.V.Uglov¹, A.K.Kuleshov¹, Y.Pauleau², F.Thiery², M.P.Samtsov³, T.A.Kuznetsova⁴, M.V.Novitskaja¹

¹Belarussian State University, 4 F.Scoriny ave, 220050 Minsk, e-mail: uglov@bsu.by

²CNRS-LEMD, 25 Rue des Martyrs, 38042 Grenoble cedex 9, France

³Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University, 220064, Minsk, Kurchatova, 7

⁴BRSPU of powdered metallurgy, Minsk, Platonova 12 B

The morphology of surface and the ratio of sp² and sp³ carbon bonds of two types metal-carbon а-С:H, Cu and а-С,(Cu, Ni, Zr) coatings was investigated by the atomic-force microscopy (AFM) and Raman spectroscopy. It was shown, that the penetration of a metal leads to growth of roughness for composite coatings and to increment of sp³ carbon bonds in comparison with а-Cu and а-С:H films. During synthesis of а-С,Zr films is observed a unusual morphology of film surface and particular structural state of amorphous carbon, named as "ta-C".