

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННО-АССИСТИРОВАННЫХ УЛЬТРАТОНКИХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК

М.Е. Ерофеев

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
пр. Мира 19, 620002 Екатеринбург, Россия, [erofeevmark.e@gmail.com](mailto:erofeevmark.e@gmail.com)

Проведено измерение параметров пучков установки УВНИПА-1-001 № 70 выпуска 1989 г., введенной в эксплуатацию на кафедре экспериментальной физики Уральского Федерального Университета. Отработана методика напыления ультратонких пленок углерода на различных подложках кремния, кварцевого стекла и меди. Установлены их антибактериальные свойства и просветляющая способность в инфракрасном диапазоне. Сделан вывод о невозможности синтеза линейно-цепочечного углерода на установке УВНИПА-1-001.

**Ключевые слова:** линейно-цепочечный углерод; ионно-плазменное осаждение; тонкие углеродные пленки; углеродные материалы.

## SYNTHESIS AND RESEARCH OF ION-ASSISTED ULTRATHIN CARBON FILM

Mark Erofeev

Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin,  
19 Mira Ave., 620002 Yekaterinburg, Russia, [erofeevmark.e@gmail.com](mailto:erofeevmark.e@gmail.com)

The measurement of the beam parameters of the UVNIPA-1-001 installation No. 70, produced in 1989, was carried out at the Department of Experimental Physics of the Ural Federal University. A technique for ultrathin carbon films spraying on various substrates such as silicon, quartz glass and copper has been developed. Their antibacterial properties and anti-light ability in the infrared range have been established. It was concluded that it is impossible to synthesize linear-carbon chain on the UVNIPA-1-001 unit.

**Keywords:** linear-carbon chain; ion-assisted deposition; thin carbon films; carbon materials.

### Введение

Открытия последних десятилетий в области углеродных материалов (Нобелевские премии: фуллерены - 1996 г., графен - 2010 г.) и по типу гибридации (линейно-цепочечный углерод), и по типу структуризации (фуллерены, нанотрубки, графен), показывают широчайшие потенциальные возможности углеродных материалов. Однако уникальные свойства указанных углеродных материалов до сих пор не нашли широкого применения в промышленных технологиях. Исследования в области ультратонких углеродных пленок, несомненно, представляют научный и практический интерес.

Нам была передана с предприятия установка УВНИПА-1-001 выпуска 1989 г. для использования ее в учебно-исследовательской работе студентов. Силами учебно-вспомогательного персонала кафедры экспериментальной физики она была смонтирована и введена в эксплуатацию.

Целью данной работы было измерение технологических параметров установки и получение углеродных покрытий, не связанных с основным назначением установки «нанесение алмазоподобных упрочняющих покрытий на режущий инструмент, микроинструмент и изделия, работающие на трение и износ».

### Методика эксперимента

В данной установке для получения углеродных пленок используется метод осаждения на подложку ионов углерода, генерируемых вакуумным импульсным электродуговым источником. К основным компонентам установки относятся вакуумная каме-

ра, импульсный плазменный углеродный генератор, ионный источник газовых ионов.

Вакуумная камера объемом 110 л откачивается до  $5 \cdot 10^{-5}$  Па диффузионным паромасляным насосом Н8Т с охлаждаемой азотной ловушкой и форвакуумным насосом НВПР-16.

Импульсный плазменный углеродный генератор позволяет получать плазму со степенью ионизации до 90%. Длительность разряда импульса составляет 450 мкс, частота генерации от 1 до 30 Гц. Для визуализации пучок ионов высаживался на кремниевые пластины, установленные перпендикулярно оси генератора в центре вакуумной камеры на расстоянии 270 мм от графитового катода. На пластинах регистрировалась полная цветовая гамма концентрических интерференционных колец, указывающих на значительную неоднородность напыленной пленки. На наблюдении интерференционных цветов основан простой метод определения толщин пленок. В работе [1] для алмазоподобной углеродной пленки на кремнии представлена таблица связи цвета отраженного цвета с толщиной пленки в диапазоне (30-270 нм). Дополнительно измерение толщины пленок проводилось на профилометре BRUKER DektakXT. Результаты измерения показали, что от центра до периферии толщина пленок варьируется от 0.6 до 0.1 нм на один импульс генератора.

В качестве источника газовых ионов используется серийный технологический ускоритель «радикал». Ускоритель был разработан в 70-е годы прошлого века, однако полноценное экспериментальное исследование всех параметров ускорителя произведено лишь в 2004 г. [2]. В частности, пока-

зано, что максимальная энергия ионов не превышает 34% разрядного напряжения, а средняя энергия не превышает 15%. Ускорительный канал «радикал» представляет собой кольцевой зазор диаметром 100 мм и шириной 4 мм, т.е. выходной пучок ионов имеет трубчатую форму. Нам не удалось найти литературных данных о динамике трансформации пучка ионов при движении в вакуумной камере. На рис. 1 приведен результат травления медной пластины ионами аргона при напряжении разряда 3 кВ в течение 6 минут.

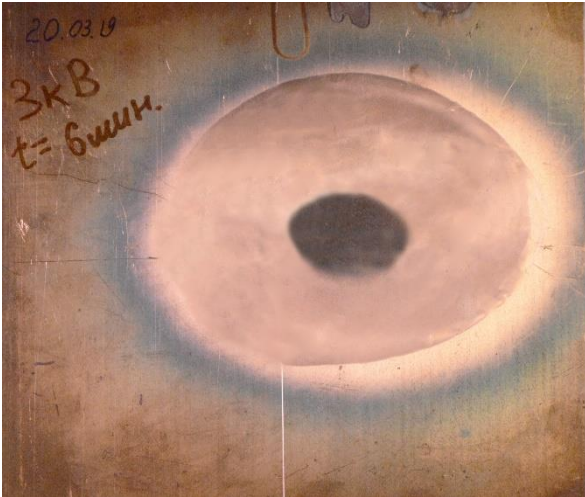


Рис. 1. Визуализация сечения пучка ионов аргона. ( $U = 3$  кВ,  $t = 6$  мин, угол между пучком и мишенью  $45^\circ$ )

Fig. 1. Visualization of the argon ion beam cross section. ( $U = 3$  kV,  $t = 6$  min, angle between beam and target  $45^\circ$ )

Пластина установлена на расстоянии 25 мм от среза кольцевого ускорительного зазора. Давление в вакуумной камере в аргоновой атмосфере составляло  $4.8 \cdot 10^{-2}$  Па. В центральной области диаметром 20 мм интенсивность пучка значительно понижена. Наши измерения показали, что в диапазоне от 6 кВ до 1 кВ эта область составляет от 10 мм до 40 мм в диаметре. Назначение источника двойное. При энергии ионов порядка кэВ производится ионная очистка поверхности образцов – подготовка к нанесению тонкопленочных покрытий. При пониженной энергии (сотни электронвольт) ионное облучение используется в качестве стимулятора при росте пленок, влияя на процесс формирования, структуру и свойства тонких пленок.

Технология нанесения и методы исследований углеродных пленок соответствуют рекомендациям, приведенным в [3]. Процесс напыления осуществлялся следующим образом. Мишени устанавливались на мишенедержателе в центре вакуумной камеры под углом  $45^\circ$  относительно генератора углеродной плазмы и ионного источника, в точках с учетом структуры пучков. Вакуумная камера откачивалась до давления  $(1-2) \cdot 10^{-3}$  Па, а затем подключалась газовая система, и устанавливалось динамическое давление аргона  $4.8 \cdot 10^{-2}$  Па. Перед напылением проводилась аргоновая чистка мишени при напряжении 1.5 кВ и разрядовом токе 60 мА в течение двух минут. Толщина пленки определялась количеством импульсов генератора угле-

родной плазмы при частоте 3 Гц. Процесс напыления сопровождался ионной стимуляцией источника ионов аргона «радикал» при напряжении разряда 300 В. Отработанная методика напыления позволила получать пленки толщиной от 25 нм до единиц микрон. В качестве материалов подложки использовались различные виды стекол (покровных и кварцевых), медь, кремний, а также различные полимеры. Подготовка подложек обеспечивала шероховатость поверхности не хуже 0.04 мкм. Установлено, что шероховатость поверхности увеличивалась с увеличением толщины наносимой пленки и доходила до единиц микрон. Несмотря на тот факт, что напыление проводилось из графитового катода, поверхностное сопротивление напыленных пленок было очень значительным вплоть до  $10^{10}$  Ом-см. Измерения проводились тераомметром Е6-13А.

Спектры оптического пропускания пленок, нанесенных на стекла, измерялись на спектрометре HELIOS ALPHA. Каких-либо особенностей, связанных с линейно-цепочечным углеродом, мы не обнаружили. Этот факт, а также ультравысокое электросопротивление пленок указывает на то, что полученными нами пленки являются квазиаморфными, алмазоподобными.

## Результаты и их обсуждение

Исследования спектров пропускания пленок в инфракрасном диапазоне проводились на пленках, осажденных на монокристаллический кремний КЭФ-12, легированный фосфором, с ориентацией поверхности (100) и удельным сопротивлением 12 Ом-см. Обнаружено, что пленки толщиной 500 и 1000 нм приводят к заметному просветлению образцов в диапазоне длин волн (2500-4500 нм) (рис. 2).

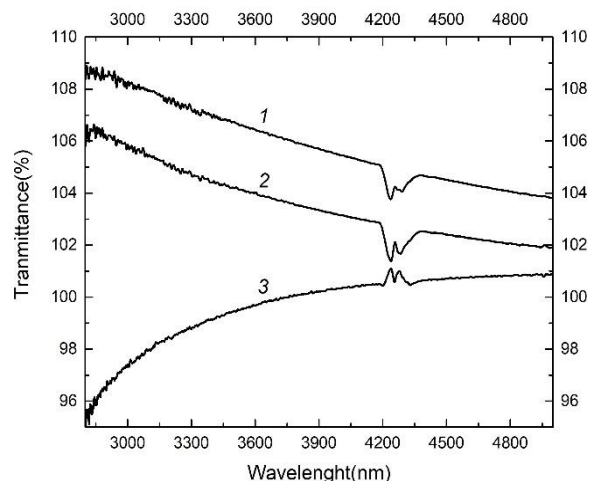


Рис. 2. Зависимость пропускающей способности двух образцов, покрытых углеродной пленкой от длины волны. 1 – образец с толщиной углеродной пленки 1000 нм; 2 – образец с толщиной углеродной пленки 500 нм; 3 – базовая линия измерений

Fig. 2. The dependence of the transmittance of two samples coated by carbon film from wavelength. 1 – sample with thickness of the carbon film is 1000 nm; 2 – sample with thickness of the carbon film is 500 nm; 3 – baseline of measurement

Вообще говоря, этот факт известен для пленок гидрогенизированного алмазоподобного углерода типа ( $\alpha$ -C:H), получаемого путем разложения газообразных углеводородов в тлеющем разряде. Минская фирма «IZOVAC» использует этот способ в промышленных масштабах, производя кремниевую и германиевую оптику с просветляющими углеродными покрытиями, используемых в тепловизорах. В нашем случае пленки относятся к классу ( $\alpha$ -C), не содержащих водород. Мы показали, что на них этот эффект также существует.

Биологическое действие углеродных пленок исследовалось совместно с лабораторией биотехнических систем и технологий кафедры экспериментальной физики Физико-технологического института Уральского федерального университета. Углеродные пленки толщиной 25 и 50 нм наносились на покровные стекла площадью  $18 \times 18 \text{ мм}^2$ . В качестве объекта исследования использовались винные дрожжи штамма *Saccharomyces cerevisiae*, относящиеся к классу грибов. Они содержались в питательной среде состава: 4% сахара, 96% дистиллированной воды. В дальнейшем выдерживание дрожжевых клеток проводилось в чашках Петри в питательной среде при температуре  $30^\circ\text{C}$ . На дно чашек помещались стекла с нанесенным покрытием и без него. Биологическое действие углеродных пленок определяли по жизнеспособности клеток в культуре при помощи микроскопа МИКРОМЕД-3 и камеры Горяева. Для того чтобы отличить живые клетки от мертвых, использовалась методика окрашивания клеток метиленовой синью. На рис. 3 приведена зависимость мертвых клеток от времени для контроля и двух толщин углеродных пленок.

### Закключение

Введенная в эксплуатацию установка УВНИПА-1-001 может работать в штатном режиме. К сожалению, деградация элементной базы приводит к значительным (вплоть до 25%) неконтролируемым колебаниям параметров пучков. Этот факт накладывает ограничения на использование установки. В частности, параметры синтеза, описанные в [3], на данный момент недостижимы, в связи с чем нам пока не удалось синтезировать углеродные пленки с  $sp^1$  - гибридацией.

Автор выражает благодарность научному руководителю кандидату физико-математических наук, доценту Д.В. Райкову за предложенную тему, постоянное внимание и обсуждение полученных результатов, кандидату физико-математических наук, старшему научному сотруднику Ф.Г. Нешову, под руководством которого проводились работы на установке.

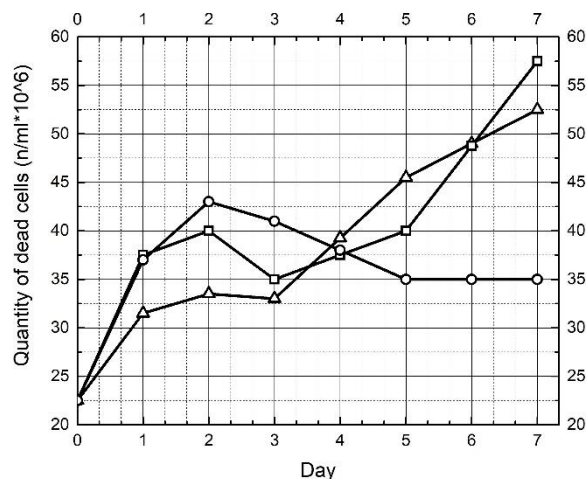


Рис. 3. Зависимость числа мёртвых клеток от дня наблюдения. Квадрат – стекло с нанесенной углеродной плёнкой, толщина 50 нм; треугольник – стекло с нанесенной углеродной пленкой, толщина 25 нм; круг – среднее число мёртвых клеток.

Fig. 3. The dependence of dead cells from day. Square - Glass with sprayed carbon film, thickness 50 nm; triangle - Glass with sprayed carbon film, thickness 25 nm; circle - average number of dead cells.

### Библиографические ссылки

1. Moravec T. J. Color chart for diamond-like carbon films on silicon. *Thin Solid Films* 1980; 70(1): L9-L10.
2. Духопельников Д.В., Юрченко А.А. Экспериментальное исследование технологического ускорителя с анодным слоем «радикал» без катода-компенсатора. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение»* 2004; (3): 74-83.
3. Бабаев В.Г., Гусева М.Б., Савченко Н.Ф., Новиков Н.Д., Хвостов В.В., Флад П. Высокоориентированные пленки  $sp^1$  углерода. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* 2004; (3): 16-27.

### References

1. Moravec T. J. Color chart for diamond-like carbon films on silicon. *Thin Solid Films* 1980; 70(1): L9-L10.
2. Dukhopel'nikov D.V., Yurchenko A.A. Eksperimental'noe issledovanie tekhnologicheskogo uskoritelya s anodnym sloem «radikal» bez katoda-kompensatora. [Experimental study of a technological accelerator with an anode layer "radical" without a cathode compensator]. *Vestnik MG TU im. N.E. Bauman. Ser. «Mashinostroenie»* 2004; (3): 74-83. (In Russian).
3. Babaev V.G., Guseva M.B., Savchenko N.F., Novikov N.D., Khvostov V.V., Flad P. Vysokoorientirovannye plenki  $sp^1$  ugleroda. [High Oriented  $sp^1$ -Carbon Films] *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neytronnye issledovaniya* 2004; (3): 16-27. (In Russian).