

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
ім. І. М. ФРАНЦЕВИЧА**

ОНОПРІЄНКО Олексій Олексійович

УДК 539.213:539.216.2:621.793.72:

**МЕХАНІЗМИ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ
ТОНКИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ АМОΡФНОГО ВУГЛЕЦЮ,
ЯКІ ОДЕРЖУЮТЬ МАГНЕТРОННИМ МЕТОДОМ**

Спеціальність 01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Київ – 2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України.

Науковий консультант: доктор фізико-математичних наук
Іващенко Володимир Іванович,
Інститут проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України,
завідувач відділу фізичного матеріалознавства
тугоплавких сполук.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Погребняк Олександр Дмитрович,
Сумський державний університет,
завідувач кафедри наноелектроніки;

доктор фізико-математичних
Стрельницький Володимир Євгенович,
ННЦ „Харківський фізико-технічний інститут”
НАН України, начальник лабораторії надтвердих
аморфних алмазоподібних і полікристалічних
алмазних покриттів;

доктор технічних наук, с. н. с.,
Макогон Юрій Миколаєвич,
НТУ „Київський політехнічний інститут”,
професор кафедри фізики металів.

Захист відбудеться „7” грудня 2016 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.01 Інституту проблем матеріалознавства НАН України за адресою: 03680, Київ-142, вул. Кржижановського 3.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства НАН України за адресою: 03680, Київ-142, вул. Кржижановського 3.

Автореферат розісланий „___” листопада 2016 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.207.01
кандидат технічних наук

Н. П. Коржова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Вуглець – це унікальний елемент, який відрізняється від інших елементів здатністю утворювати структури, які характеризуються ближнім, середнім та далеким порядком у розташуванні власних атомів та в поєднанні із атомами інших елементів. Дві кристалічні форми чистого вуглецю – графіт (100 % sp^2 зв'язків, тригональна конфігурація атомів) та алмаз (100 % sp^3 зв'язків, тетрагональна конфігурація атомів) – відомі та використовуються людством на протязі сторіч. Вражаючі відкриття останніх десятиріч в області вуглецевих матеріалів придали значний імпульс дослідженням, відкрили нові можливості та поставили нові завдання. Були відкриті і всебічно досліджуються такі форми вуглецю, як фулерен (Смоллі, Крото – 1985 р.), графен (Гейм, Новосьолов – 2004 р.), карбін, нанотрубки, наностержні, оніони. Особливе місце серед вуглецевих матеріалів займають плівки, які відзначаються комплексом унікальних властивостей (високою твердістю та зносостійкістю, низьким коефіцієнтом тертя, прозорістю в інфрачервоній області спектра, високою електронною емісією та малою діелектричною постійною, хімічною інертністю).

В 1969 р. Айзенберг і Кебот показали, що можна одержувати аморфні вуглецеві плівки із твердістю та оптичною прозорістю, які наближаються до таких у алмаза. Такі плівки одержали назву “алмазоподібні”. Із розвитком технологій в теперішній час створений цілий ряд плівкових вуглецевих матеріалів, включаючи плівки, які не містять водень (a-C), та такі, що містять певну кількість (до 50 ат. %) водню (т. з. гідрогенізовані або a-C:H плівки), і термін “алмазоподібний” почали застосовувати до всіх типів аморфних вуглецевих плівок. Плівки без водню, але в структурі яких може бути до 85 % sp^3 зв'язків, одержали назву “тетраедричний вуглець” (ta-C). Існуючі методи осадження алмазоподібних плівок (осадження із іонного пучка, вакуумно-дугове розпилення, лазерна абляція, магнетронне розпилення, осадження із плазми тліючого розряду та цілий ряд модифікацій цих методів) дозволяють одержувати плівки із широким спектром властивостей, які вже знайшли своє застосування в різних областях техніки і дозволили окреслити перспективи застосування плівок в техніці, електроніці, оптиці, медицині та ін.

Слід відзначити, що оскільки основним призначенням a-C плівок розглядалось їх застосування в якості зносостійких та захисних покриттів, то переважну увагу при одержанні та дослідженні було приділено плівкам із високим вмістом sp^3 -гібридизованих зв'язків. Відповідно, більша частина публікацій по темі аморфного вуглецю пов'язана із методами осадження таких плівок, і основні результати та існуючі моделі їх структури відносяться як раз до указанного типу a-C плівок.

У вуглецевих плівках, одержуваних магнетронним методом, переважають sp^2 -гібридизовані зв'язки між атомами. Незважаючи на певні переваги методу магнетронного розпилення над іншими методами, робіт по дослідженню a-C плівок, одержаних магнетронним методом, в загальній масі публікацій значно менше. В основному досліджувались властивості a-C плівок, які відносяться до тієї або іншої конкретної області їх потенційного застосування. Систематичне дослідження процесів структуроутворення та їх зв'язку із різними параметрами

процесу осадження, еволюції структури плівок при конденсації та наступному відпалі, структури та властивостей плівок, які містять спеціально введені елементи, та інших аспектів, пов'язаних із плівками, одержаними магнетронним методом, не проводилось. Однак очевидно, що без знання механізмів формування структури плівок та впливу фізико-технологічних параметрів методу неможливо одержувати плівкові матеріали із наперед заданими властивостями.

З огляду на приведені потенційні можливості використання алмазоподібних плівок та існуючі проблеми в цій області плівкового матеріалознавства, з'ясування фізичних механізмів та встановлення закономірностей структуроутворення та властивостей плівок, які одержують різними, в тому числі магнетронним, методами є вкрай актуальним як з точки зору фундаментальної науки, так і прикладної.

Зв'язок роботи з науковими програмами, темами. Дисертаційна робота виконана у відповідності до наступних програм та тем:

“Розробка методів одержання плівок вогнетривких сполук, дослідження їх структури та властивостей, визначення перспективних областей їх застосування“, 1986-1990 р.р., № держ. реєстр. 01860060676; “Створення наукових підвалин та розробка технологічних засад нанесення плівок керамічних матеріалів методами іонно-плазмового осадження“, 1991-1994 р.р., № держ. реєстр. 01910024130; “Процеси газофазного осадження сполук різноманітної хімічної природи, вивчення структури і властивостей покриттів, тонких плівок, полікристалічних матеріалів та монокристалів“, 1997-2000 р.р., № держ. реєстр. 0193U017364; “Дослідження процесів легування аморфних вуглецевих плівок з метою стабілізації алмазоподібних структур“, 1997-1998 р.р., № держ. реєстр. 0197U017350; “Дослідження закономірностей структуроутворення та властивостей надтвердих плівкових наноструктур вуглецю та сплаву W-Ti-N, що одержуються іонно-плазмовими методами“, 2001-2003 р.р., № держ. реєстр. 0101U004214; “Дослідження умов формування та властивостей надтвердих плівкових наноструктур в системі вуглець-кремній“, 2004-2006 р.р., № держ. реєстр. 0101U002923.

Мета і завдання досліджень. Основною метою дисертаційної роботи є дослідження закономірностей формування та еволюції структури як монофазних одержаних методом магнетронного розпилення а-С плівок, так і їх композицій з певними елементами періодичної системи. Встановлення фізичних засад для керованого осадження а-С плівок із наперед заданими структурою та властивостями.

Для досягнення поставленої мети було необхідно вирішити такі основні завдання:

1. Дослідити закономірності впливу параметрів осадження (температури підкладки, енергії атомів/іонів, потужності магнетронного розряду) на структуру, а також на електричні та механічні властивості а-С плівок.
2. На підставі одержаних результатів визначити механізми формування структури а-С плівок при конденсації та її еволюції при наступному відпалі, та запропонувати фізичну модель структури плівок.

3. З'ясувати вплив неметалевих (B, N, Si) та металевих (Cu, Ag) домішків на формування структури а-С плівок при конденсації та на її еволюцію при тривалому відпалі.
4. Вивчити фізичну природу процесів, які супроводжують перетворення структури в композиційних а-С:Me плівок при відпалі, та визначити механізми переносу маси в цих процесах.

Об'єктом досліджень є процеси структуроутворення в аморфних вуглецевих плівках в умовах осадження методом магнетронного на постійному струмі розпилення графіту.

Предметом досліджень є структура та властивості а-С та а-С:Х (Х=B, N, Si, Cu, Ag) плівок в залежності від параметрів осадження та наступної термічної обробки.

Методи досліджень. Експерименти по осадженню плівок проводилися на розробленому та виготовленому пристрої для магнетронного на постійному струмі розпилення відповідних мішеней.

Для дослідження особливостей мікроструктури, елементного складу та властивостей плівок використовували методи комбінаційного розсіювання світла (КРС), Оже-електронної спектроскопії (ОЕС), електронно-зондового мікроаналізу, оптичної мікроскопії, просвічувальної (ПЕМ) та скануючої (СЕМ) електронної мікроскопії, вимірювання електричного опору, наноіндентування.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що в роботі вперше:

1. Встановлено, що при осадженні в інтервалі 20-400 °С на підкладках формуються аморфні плівки, структурним елементом яких є нанокластери розміром 1-2 нм, які містять в собі правильні та спотворені кільця типу ароматичних. При підвищенні температури конденсації в цьому інтервалі формуються плівки із більш упорядкованою структурою. При температурі конденсації вище 500 °С відбувається зміна механізму, і на підкладках формуються плівки полікристалічного графіту. Показана можливість керованого синтезу плівок в різному структурному стані із, відповідно, різними властивостями.

2. Експериментально встановлено, що аморфні вуглецеві плівки, отримані методом магнетронного на постійному струмі розпилення графітової мішені, проявляють анізотропію електричного опору.

3. Встановлено, що структура а-С плівок, осаджених при низькій температурі, є стабільною по відношенню до відпалу при температурах до 650 °С. При перевищенні цієї температури в структурі плівок відбуваються процеси упорядкування кластерів в графітоподібні фрагменти.

4. Показано, що додавання в а-С плівки домішків бору та кремнію не змінює, в цілому, механізм формування структури плівок, але атоми цих елементів замінюють атоми вуглецю в кільцях і це призводить до додаткового спотворення структури плівок.

5. Встановлено, що в а-С плівках, які містять металеві (Cu та Ag) домішки та осаджені при низькій температурі підкладки, атоми металу розподіляються рівномірно по об'єму плівок, не порушуючи їх аморфну структуру. При осадженні

плівок на підкладку при високій температурі або відпалі плівок, які були осаджені на підкладку при низькій температурі, формуються наночастинки металу як на поверхні плівок, так і в їх об'ємі.

б. Вивчено механізми коалесценції при тривалому відпалі в ансамблі частинок Cu та Ag, які формуються на поверхні a-C:Me плівок. Встановлено, що в ансамблі частинок Cu перенос маси здійснюється поверхневою гетеродифузією, а в ансамблі частинок Ag діє змішаний механізм поверхневої гетеродифузії та злиття частинок внаслідок їх переміщення як цілого по поверхні вуглецевої плівки.

Практичне значення отриманих результатів полягає в тому, що встановлені в роботі механізми формування та еволюції структури вуглецевих плівок, зв'язок їх структури та властивостей з параметрами осадження магнетронним методом є науковою основою для розробки технологічних методів одержання вуглецевих плівок із прогнозованими структурою та властивостями.

Дослідження механічних властивостей a-C плівок дозволило визначити умови осадження плівок із максимальною для цього типу матеріалу твердістю.

Розроблений та використаний в роботі метод осадження a-C плівок із різними елементами-домішками шляхом розпилення складеної мішені може бути використаний для створення плівкових наноструктур із різних матеріалів.

Дослідження електрохімічної поведінки a-C плівок, які містять домішки бору, показало перспективність використання їх в якості електродів в електрохімічному виробництві як альтернативу електродам, в яких використовуються дорогоцінні матеріали.

Результати дослідження a-C плівок, які містять метали (Cu, Ag), створюють передумови для осадження наноконпозиційних плівок із заданою структурою для використання в медицині в якості антибактеріальних та біо-сумісних покриттів на імплантах.

Особистий внесок здобувача. У дисертаційній роботі узагальнено результати досліджень, виконаних безпосередньо здобувачем або з його визначним внеском. Автором розроблений та виготовлений пристрій для магнетронного на постійному струмі осадження a-C та a-C:Me плівок. Автором сплановані та особисто виконані всі експерименти по одержанню плівкових зразків для досліджень. Під час підготовки експериментів, аналізу результатів, формулювання висновків внесок автора був вирішальним. Автором особисто підготовлені більшість публікацій та зроблені доповіді на конференціях.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися на наукових конференціях та семінарах, у тому числі: 4th European Conference on Diamond, Diamond-like and Related Materials, September 20-24, 1993, Albufeira, Portugal; 3rd International Symposium on Diamond Films, June 16-19, 1996, St.-Petersburg, Russia; 8th European Conference on Diamond, Diamond-Like and Related Materials, August 3-8, 1997 Edinburgh, Scotland; Всероссийский симпозиум с участием СНГ "Аморфные и микрокристаллические полупроводники", 5-9 июля 1998 г., С.-Петербург, Россия; 4-й Международный симпозиум по алмазным пленкам и родственными материалам, 20-25 сентября 1999 г. Харьков; Workshop "Gambrinus-Forum", June 28, 2000, University of Dortmund,

Dortmund, Germany; International School of Solid State Physics, 19-31 July, 2000, Erice-Sicily, Italy; Workshop at Air Force Research Laboratory, 22-23 August, 2000, Dayton, USA; Euro Powder Metallurgy Congress "PM 2001", October 22-24, 2001, Nice, France; International Conference "Science for Materials in the Frontier of Centures", November 4-8, 2002, Kiev, Ukraine; 3-я Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», 2-4 июля 2002 г., С.-Петербург, Россия; 7-а Всеукраїнська наукова конференція "Фундаментальна та професійна підготовка фахівців з фізики", 2002 р., Київ; 203rd ECS Meeting, Apr. 27 - May 2, 2003, Paris, France; Международная конференция "Современное материаловедение: достижения и проблемы", 26-30 сентября, 2005 г., Киев; 5-я Международная конференция "HighMatTech", 5- 8 октября 2015 г., Киев.

Публікації. Основні результати досліджень, включених в дисертацію, опубліковані в 23 статтях, з яких 22 статті у фахових журналах, та 10 трудів конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, 5 розділів, основних висновків та списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації складає 246 сторінок (196 сторінок основного тексту), 78 рисунків, 7 таблиць, список використаних джерел із 329 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету та задачі досліджень, її наукову новизну та практичне значення отриманих результатів; наведено інформацію стосовно апробації наукових результатів та особистого внеску автора, кількості публікацій, структури та обсягу дисертації.

У першому розділі розглядається стан проблеми на момент постановки досліджень за темою дисертації. Проведено огляд методів отримання а-С плівок та проаналізовано їх можливості щодо нанесення плівок з певними властивостями.

Аналіз світової літератури показав, що у всій масі публікацій по темі алмазоподібних плівок виділяються два напрямки, які стосуються синтезу плівок так званого гідрогенізованого алмазоподібного вуглецю (а-С:Н) та осадженню плівок на основі аморфного вуглецю без вмісту водню (а-С плівки). Плівки першого типу одержують шляхом розкладання газоподібних вуглеводнів в тліючому розряді, і вони містять водень у кількості до 50 ат. %. Плівки другого типу одержують різними методами фізичного осадження із парової фази графітових матеріалів.

Відзначено, що усі типи алмазоподібних плівок виявляють аморфну структуру, в якій атоми вуглецю об'єднані sp^3 та sp^2 зв'язками. Співвідношення цих зв'язків визначає усю різноманітність унікальних властивостей алмазоподібних плівок: високі твердість та зносостійкість, низький коефіцієнт тертя, прозорість в інфрачервоній області спектра, хімічна інертність, сильна електронна емісія та ін. Показано, що основними параметрами, які впливають на структуру а-С плівок, є температура процесу конденсації, енергія частинок, які формують плівку, та швидкість осадження.

У другому розділі обґрунтовується вибір напрямку досліджень. На основі аналізу літератури встановлено, що незважаючи на певні переваги магнетронного методу, робіт по дослідженню а-С плівок, одержаних цим методом, порівняно небагато. Систематичне дослідження процесів формування структури та їх зв'язку із параметрами осадження, еволюції структури при конденсації та наступного відпалу, структури та властивостей плівок, які містять спеціально введені домішки, та інших аспектів, пов'язаних із плівками, осадженими магнетронним методом, не проводилось. На підставі проведеного аналізу літератури сформульовано основну мету та завдання роботи. Наведені методи, які використовуються для вирішення задач дисертаційної роботи, та обґрунтовується вибір цих методів.

У третьому розділі наведені результати експериментального дослідження впливу параметрів осадження магнетронним методом на структуру та властивості а-С плівок.

Вплив температури підкладки при конденсації. Результати вимірювання електроопору по схемі на рис.1 та ЕГ показали, що аморфна плівка проявляє анізотропію електричного опору, ступінь якої залежить від температури підкладки при осадженні. Встановлено, що при осадженні на підкладки при температурі в інтервалі $T_{\text{п}} = 20-400$ °С питомий електроопір, виміряний паралельно та перпендикулярно поверхні підкладки (ρ_{\parallel} та ρ_{\perp} , відповідно), змінюється так, як показано на рис. 2: ρ_{\perp} практично не змінюється, проте ρ_{\parallel} різко зменшується. Але при цьому плівки залишаються аморфними, і відповідні електронограми містять лише декілька розмитих гало (рис.3, а). Тільки при $T_{\text{п}} > 500$ °С гало трансформуються в розширені лінії, притаманні структурі полікристалічного графіту (рис. 3, б).

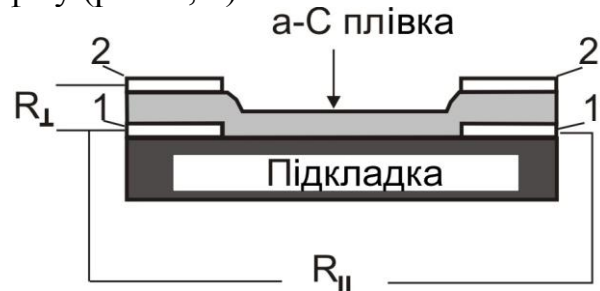


Рис. 1. Схема вимірювання електричного опору вуглецевої плівки. 1,2,1',2' - нікелеві контакти.

У той же час і ρ_{\parallel} , і ρ_{\perp} вже не змінюються при подальшому підвищенні температури підкладки, і "коефіцієнт анізотропії" електроопору (який визначається як відношення $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$) теж залишається сталим аж до температури 800 °С, до якої проводились вимірювання (рис. 4).

Як відомо із літератури, характерною рисою неупорядкованого вуглецю (в тому числі і а-С плівок) є присутність в спектрах КРС D та G піків. Форма та положення цих піків, а також відношення їх інтенсивностей (I_D/I_G) несуть важливу інформацію про структуру аморфного вуглецю.

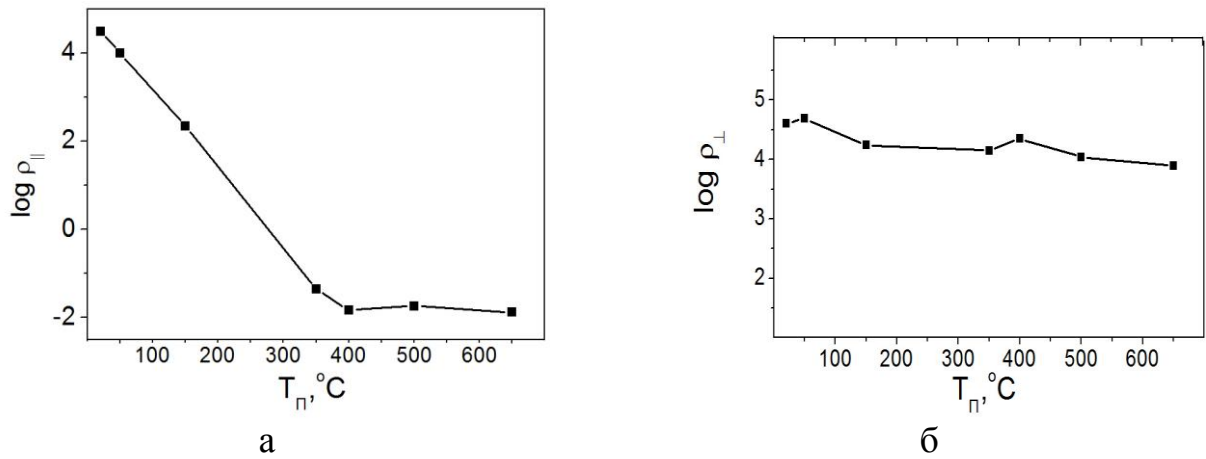


Рис. 2. Залежність питомого електричного опору $\rho_{||}$ (а) та ρ_{\perp} (б) вуглецевих плівок, осаджених магнетронним методом, від температури підкладки при конденсації.



Рис.3. Електронोगрами від вуглецевих плівок, осаджених при температурах підкладки в інтервалі $T_n = 20-400$ °С (а) та при $T_n > 500$ °С (б).

Аналіз спектрів КРС від плівок, осаджених при різних температурах (рис. 5), показав, що залежність I_D/I_G від температури підкладки має немонотонний характер. В інтервалі температур $T_n = 20-400$ °С відношення I_D/I_G зростає, а при підвищенні T_n в інтервалі 400-800 °С – зменшується (рис.6, а). Із підвищенням температури у всьому дослідженому інтервалі положення G піку зміщується в бік більших частот (рис. 6, б).

Характер зміни електроопору, що спостерігається, можна пояснити з точки зору мікроструктури а-С плівок. Присутність D піка в спектрах КРС свідчить про те, що аморфні плівки містять гексагональні кільця. Можна припустити, що ці кільця в плівках, осаджених при низькій температурі, дуже сильно спотворені та взаємно не упорядковані. При підвищенні температури підкладки в інтервалі 20-400 °С формування правильних (не спотворених 6-атомних) кілець стає все більш ймовірним, і вони упорядковуються в sp^2 зв'язані кластери. Розмір кластерів при цьому залишається незмінним. При температурі підкладки вище 500 °С формується плівка, яка складається із графітових кристалітів малого розміру.

Пропонований механізм формування структури а-С плівок підтверджується даними ЕГ, залежністю $\rho_{\perp}/\rho_{||}$, I_D/I_G та положенням G піку від температури конденсації.

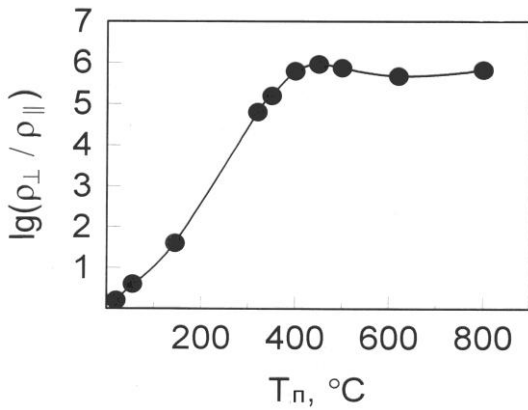


Рис. 4. Залежність коефіцієнту анізотропії електроопору плівок від температури підкладки при осадженні.

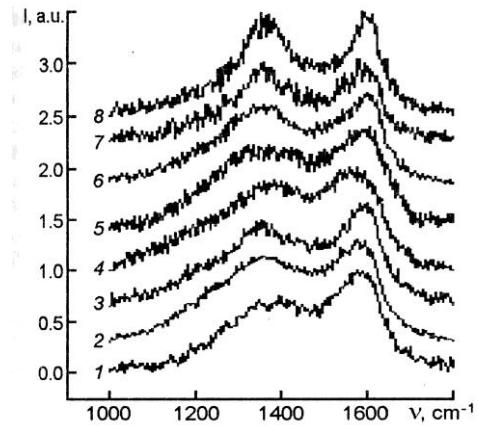


Рис. 5. Спектри КРС від вуглецевих плівок, осаджених при різних температурах підкладки, $^\circ\text{C}$: 20 (1), 220 (2), 320 (3), 400 (4), 500 (5), 600 (6), 650 (7), та 800 (8).

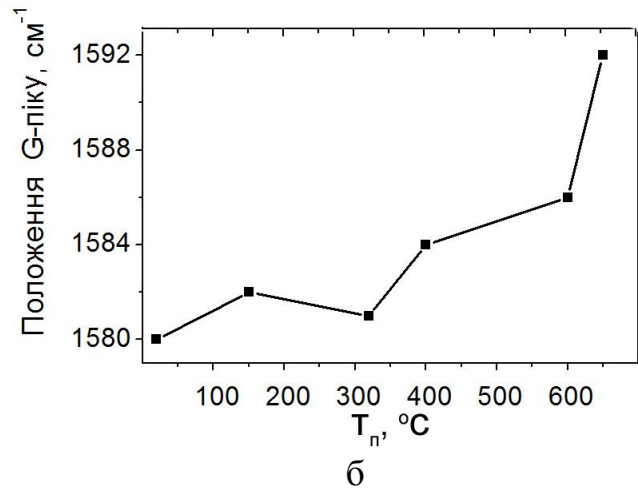
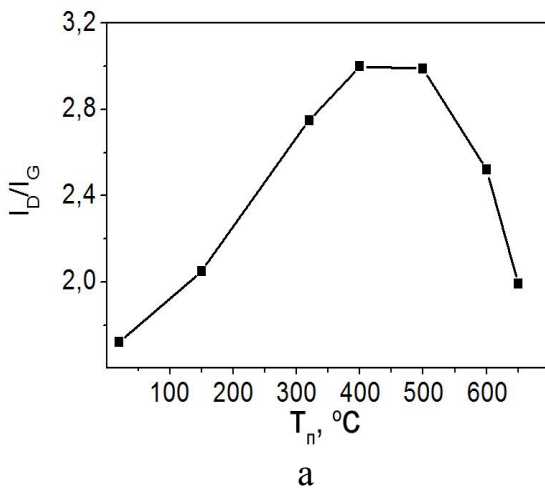


Рис.6. Залежність відношення I_D/I_G (а) та положення G піку (б) від температури конденсації.

Одним із основних параметрів, які визначають структуру та властивості плівок, є енергія частинок (атомів/іонів), які формують плівку. При магнетронному розпиленні змінити енергію частинок можна шляхом підвищення потужності магнетрону або прикладання до підкладки від'ємної напруги зміщення (при умові, що підкладка виготовлена із провідного матеріалу).

Вплив потужності магнетрону. При підвищенні потужності магнетрону швидкість конденсації плівки зростає лінійно (рис. 7).

Опір ρ_\perp зменшується незначно, подібно його залежності від температури конденсації. В той же час ρ_\parallel різко зменшується в інтервалі потужності магнетрону 50-100 Вт, а потім змінюється дуже повільно (рис. 8).

Аналіз спектрів КРС від плівок, осаджених при різній потужності магнетрону, показав, що відношення I_D/I_G спочатку зростає в інтервалі 50-250 Вт, а потім поступово зменшується при подальшому підвищенні потужності магнетрону (рис. 9, а). Положення G піку швидко зміщується в бік більших частот, а потім його зміщення помітно уповільнюється і навіть трохи зміщується в

бік менших частот (рис. 9, б). ЕГ виявила, що всі плівки, нанесені в дослідженому інтервалі потужності, аморфні.

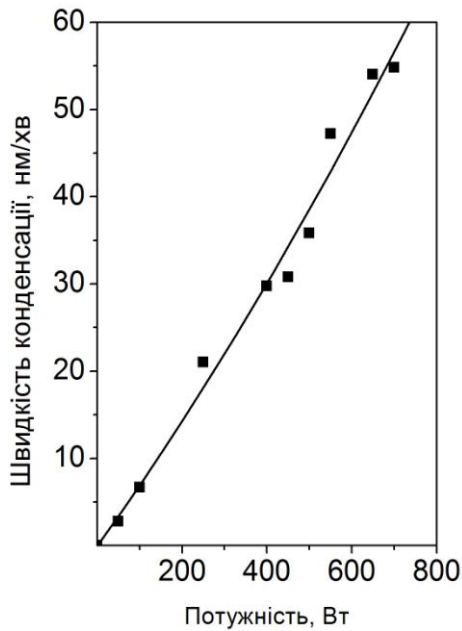


Рис. 7. Залежність швидкості конденсації а-С плівок від потужності магнетрону.

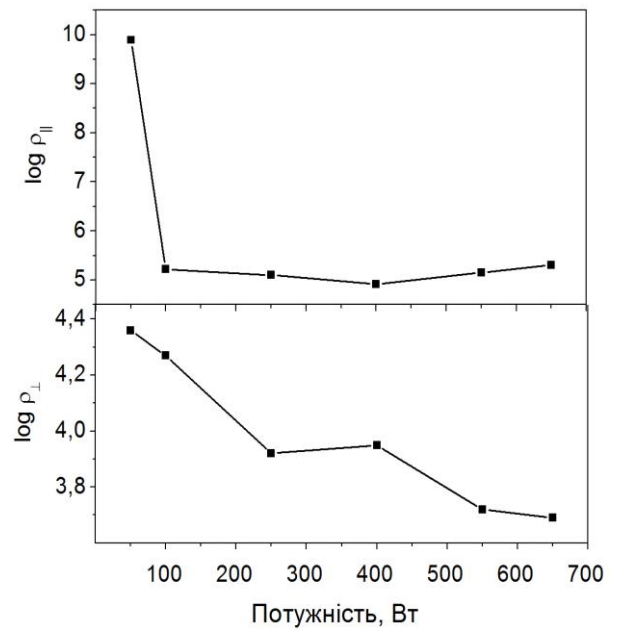
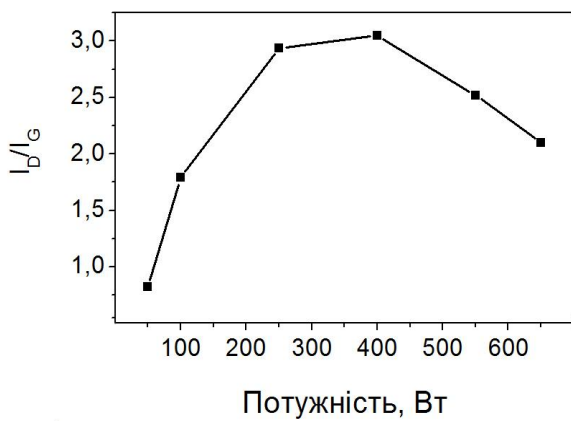
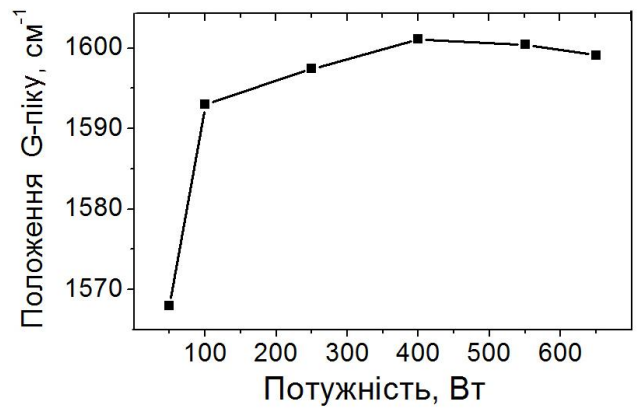


Рис. 8. Залежність $\rho_{||}$ та ρ_{\perp} від потужності магнетрону.



а



б

Рис. 9. Залежність відношення I_D/I_G (а) та положення G піку (б) від потужності магнетрону.

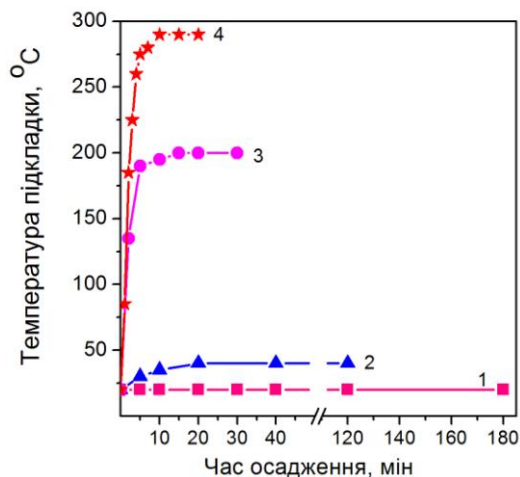


Рис. 10. Залежність температури поверхні підкладки від часу осадження при різних значеннях потужності магнетрону, Вт: 1 – 50, 2 – 100, 3 – 250, 4 – 400.

При магнетронному осадженні плівок підвищення потужності магнетрону призводить не тільки до підвищення кількості атомів, які конденсуються в одиницю часу на підкладці, а й до підвищення їх енергії. Як наслідок, температура поверхні конденсації може також зростати.

Вимірювання максимальної температури поверхні конденсації показало, що при осадженні плівок однакової товщини при різних значеннях потужності магнетрону, плівки зазнавали дії температур різної величини протягом різних відрізків часу. Аналіз залежностей на рис. 7-10 дозволив зробити наступні висновки. При невеликій потужності енергія частинок (атомів/іонів), що діють на плівку, та швидкість конденсації низькі і температура плівки залишається низькою. Підвищення потужності магнетрону в інтервалі 50-400 Вт призводить до підвищення енергії частинок, що формують плівку. Як наслідок, підвищується температура поверхні росту. В той же час бомбардування плівки більш енергійними атомами/іонами повинно сприяти розупорядкуванню її структури. Отже на структуру плівки, що конденсується, впливають два конкуруючих процеси: упорядкування (графітизація) внаслідок підвищення температури та розупорядкування через дію енергійних частинок. В інтервалі потужностей 50-400 Вт переважає вплив температури, а при більшій потужності – енергії частинок.

Вплив електричної напруги зміщення. Зразками для дослідження були пластини кераміки ситал та монокристалічного NaCl із нанесеними металевими контактами. Плівки осаджували поверх металевих контактів. Оскільки ситал – це ізоляційний матеріал, а NaCl – це речовина із дуже низькою електропровідністю, то постійна напруга зміщення $U_{зм}$ в інтервалі $-25 \div -175$ В прикладалась до цих контактів, щоб забезпечити ІБ плівки при конденсації.

Плівки, осаджені при напрузі зміщення $U_{зм} > -100$ В, мали зовнішній вигляд, як на рис. 11. Ділянки а-С плівки на контактах та в безпосередній близькості до контактів виявилися прозорими. Такий вид плівок обумовлений тим, що бомбардування іонами (ІБ) було максимальне на металевих контактах, до яких прикладалась напруга зміщення, та на ділянках, які безпосередньо межували з ними. На віддалених від контактів ділянках плівка майже не піддавалась ІБ. Встановлено, що прозорість плівок в ділянках, які зазнавали ІБ, обумовлена значно меншою їх товщиною внаслідок розпилення бомбардуючими іонами.

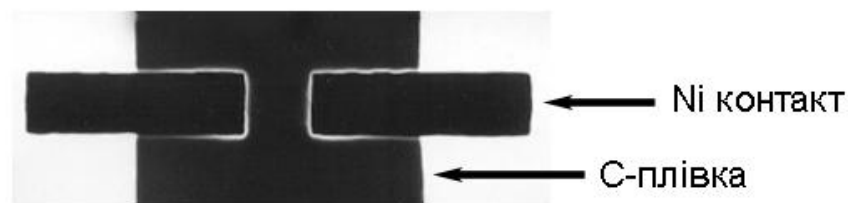


Рис. 11. Фото вуглецевої плівки, осадженої на пластину ситалу з контактами при напрузі зміщення -175 В.

Мікроструктура а-С плівки в цих ділянках різниться суттєво. Ділянка плівки, яка зазнавала ІБ (рис. 12,а), складена із довгастих зерен із чітко видимою внутрішньою структурою, в той час як ділянка плівки, яка росла без ІБ, складена із частково огранених зерен (рис. 12,б). Електронограми від обох ділянок мають вид, типовий для а-С плівки.

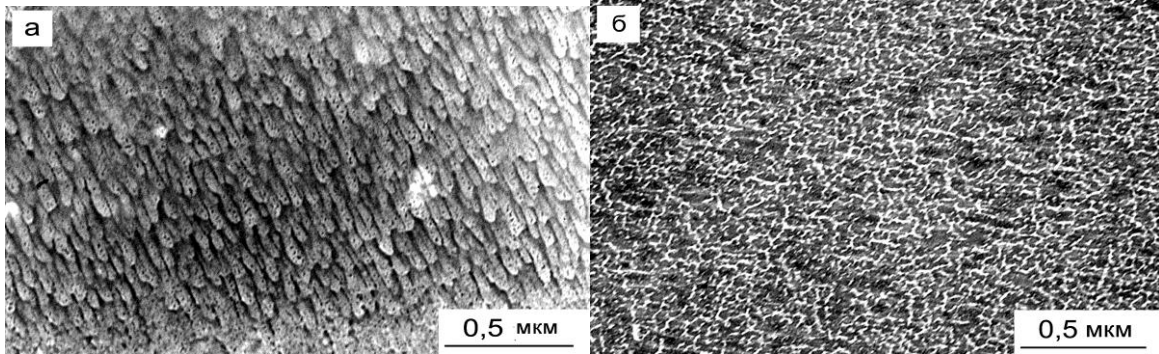


Рис. 12. ПЕМ фото ділянок вуглецевої плівки, які зазнавали (а) та не зазнавали (б) інтенсивного ІБ в процесі осадження.

Дослідження залежності ступеню анізотропії електроопору плівок від $U_{зм}$ виявилось неможливим внаслідок відмінності у їх товщини внаслідок ІБ, тому вимірювалось тільки ρ_{\perp} . Значення цієї характеристики наведені в таблиці 1, із якої видно, що ІБ призводить до підвищення ρ_{\perp} більш ніж на порядок.

Аналіз спектрів КРС показав, що залежність відношення I_D/I_G має немонотонний характер з максимумом при $U_{зм} = -150$ В. Хід кривої на рис. 13 свідчить про те, що в інтервалі напруг зміщення $-25 < U_{зм} < -150$ В розмір графітоподібних кластерів в структурі плівки зменшується, і одночасно підвищується ступінь розупорядкування внутрішньої структури самих кластерів.

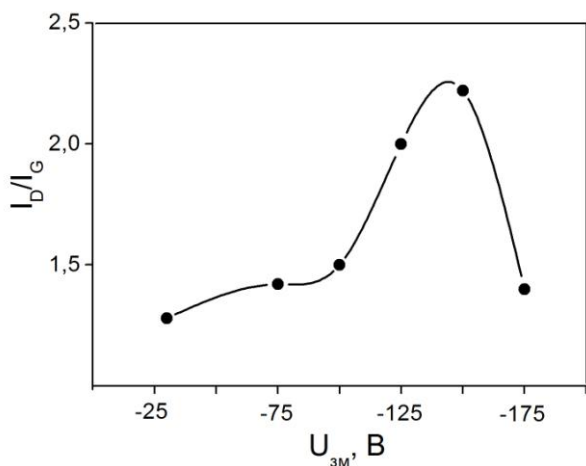


Рис. 13. Залежність відношення інтегральних інтенсивностей D і G піків (I_D/I_G) від $U_{зм}$.

Таблиця 1
Значення електроопору ρ_{\perp} для плівок, осаджених при різних значеннях $U_{зм}$

$U_{зм}$ (В)	ρ_{\perp} (Ом·см)
-25	$1,5 \cdot 10^4$
-100	$1,2 \cdot 10^5$
-150	$2,9 \cdot 10^5$
-175	$2,2 \cdot 10^5$

При $U_{3M} > -150$ В проявляється тенденція до упорядкування структури кластерів в бік її графітизації. Мікроструктуру а-С плівок складають стовпчасті зерна, складені із графітоподібних кластерів, які до певної міри розміщені упорядковано в стовпчиках. При низькій інтенсивності ІБ (або при її відсутності) вісь c кластерів орієнтована переважно перпендикулярно поверхні росту плівки. Підвищення інтенсивності ІБ вище критичного значення U_{3M} приводить до того, що вісь c орієнтована в напрямку вздовж поверхні росту.

Вплив температури відпалу. Плівки осаджували при кімнатній температурі на пластини сіталу з металевими контактами, а потім зразки відпалювали в вакуумі ($1,3 \cdot 10^{-3}$ Па) при різних температурах в інтервалі 50-650°C.

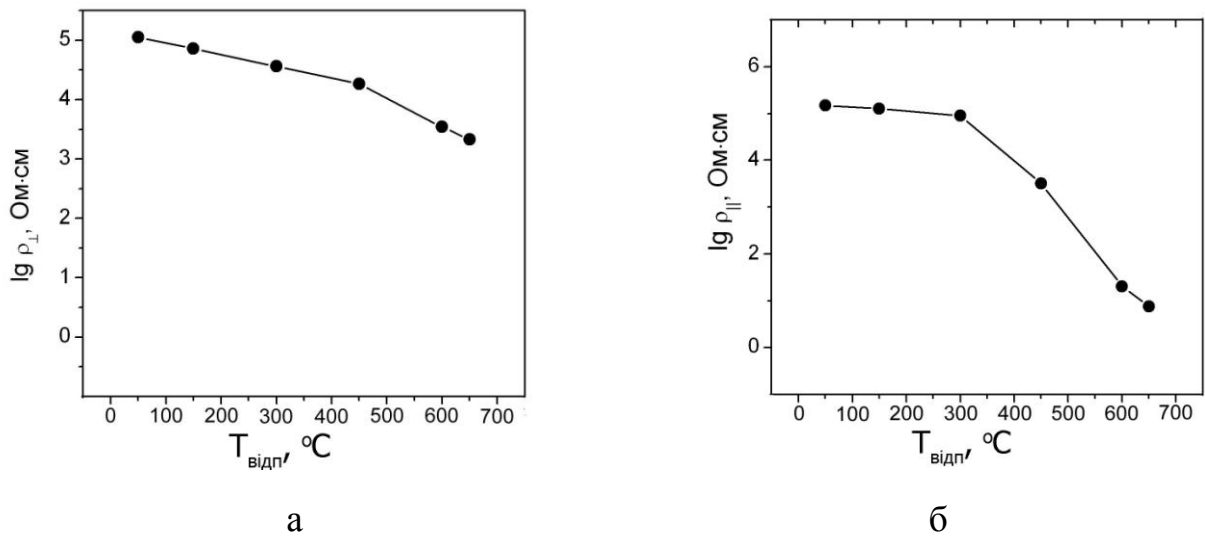


Рис. 14. Залежність ρ_{\perp} (а) та ρ_{\parallel} (б) від температури відпалу.

Характер змін в мікроструктурі а-С плівок, осаджених при низькій температурі, а потім відпалених, такий же, як і в плівках, осаджених при різних температурах конденсації, про що свідчать залежності для ρ_{\perp} на рис. 2 та 14. В той же час структурні зміни у відпалених плівках відрізняється від таких в плівках, осаджених при різній температурі. Відпал в інтервалі температур 50-300°C практично не змінює ρ_{\parallel} , проте його абсолютна величина остається вище ніж у плівок, осаджених на підкладки при тих же температурах (рис. 2 та 14). І тільки при $T_{\text{відп}} > 300^{\circ}\text{C}$ ρ_{\parallel} знижується.

Хід кривих на рис. 15 свідчить про те, що відпал призводить до змін у мікроструктурі а-С плівок в бік їх графітизації. Однак на відміну від плівок, осаджених при різних температурах, в цьому випадку відбувається лише трансформація спотворених кілець у правильні гексагональні, і цей процес відбувається особливо інтенсивно в інтервалі температур 50-300°C. Подальше підвищення температури відпалу до 650°C не впливає істотно на структуру а-С плівки, і в ній не формуються графітоподібні фрагменти.

Механічні властивості а-С плівок. Досліджено залежність твердості та модуля пружності а-С плівок від температури конденсації та наступного відпалу. Встановлено, що підвищення температури конденсації призводить до зниження як

твердості, так і модуля пружності. Відпал плівок, осаджених при кімнатній температурі, практично не змінює ці параметри (рис. 16).

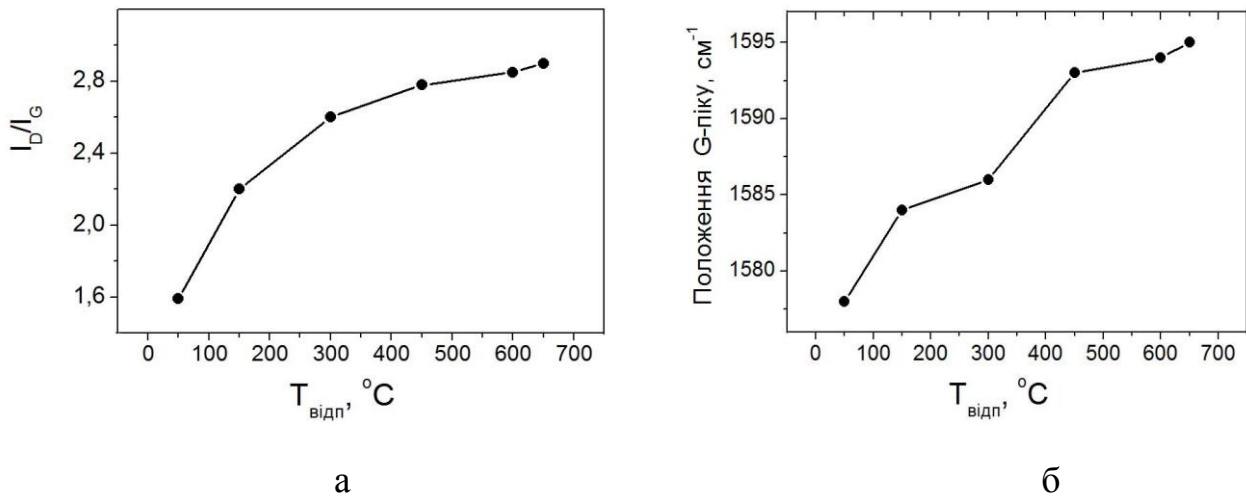


Рис. 15. Залежність відношення I_D/I_G (а) та положення G піку (б) від температури відпалу.

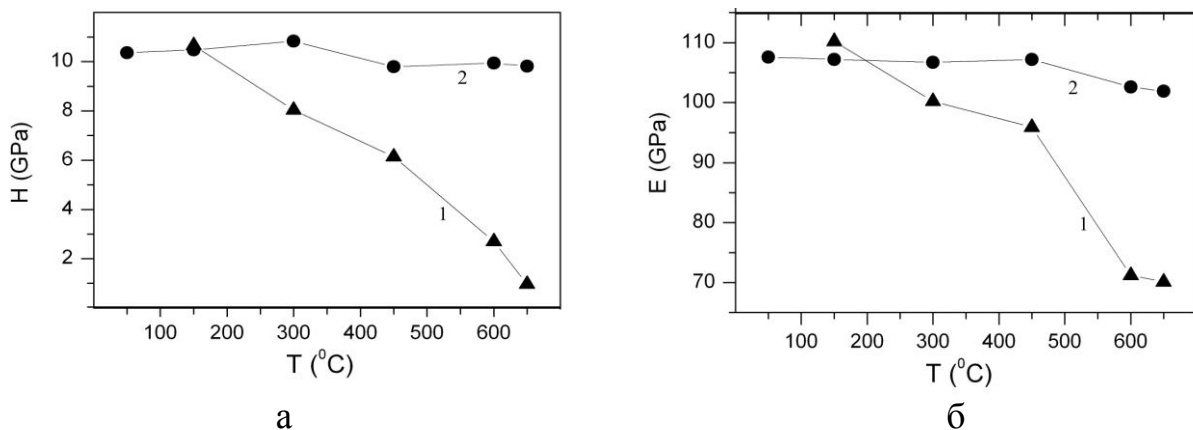


Рис. 16. Залежність твердості (а) та модуля пружності (б) а-С плівок від температури конденсації (1) та відпалу (2).

Залежність механічних властивостей а-С плівок від температури конденсації та відпалу пояснюється відповідними змінами в структурі плівок. Як встановлено вище, осадження при низькій температурі підкладки приводить до формування аморфних плівок із переважно sp^2 зв'язками між атомами вуглецю. Мікроструктура таких плівок складається із спотворених та неупорядковано розташованих гексагональних кілець. Із підвищенням температури конденсації в інтервалі 50-400 $^\circ\text{C}$ на підкладці формуються все більше правильних (не спотворених) кілець та графітоподібних кластерів. При температурі конденсації вище 500 $^\circ\text{C}$ відбувається зміна механізму формування а-С плівки, і на підкладці зароджується і росте безпосередньо дрібнозерниста графітова фаза. Такі зміни в мікроструктурі а-С плівок із температурою конденсації підтверджуються результатами КРС (рис. 6 та 15). Формування плівок із все більш вираженою

графітовою структурою призводить до зниження їх твердості та модуля пружності.

Відпал в інтервалі температур 50-650 °С а-С плівок, осаджених при низькій температурі, практично не змінює їх мікроструктуру. Як результат, твердість та модуль пружності плівок змінюються незначно.

У четвертому розділі наводяться результати дослідження структури та властивостей а-С плівок, які містять спеціально введені неметалеві домішки. Використані для дослідження методи: вимірювання електричного опору в двох напрямках (рис.1), оптична мікроскопія, ЕГ, КРС, наноіндентування, електронно-зондовий мікроаналіз.

а-С плівки із домішкою бору. Плівки з домішкою бору (а-С:В, 2 ат. % бору) осаджували шляхом розпилення графітової мішені, в зоні активного розпилення якої розміщували частинки сполуки В₄С. Кількість частинок підбиралась такою, щоб концентрація бору в плівці не перевищувала 2 ат. %. Для порівняння досліджувались також а-С плівки без бору, осаджені в ідентичних умовах.

Графіки на рис. 17 вказують на те, що введення бору не впливає на структуру а-С плівок в напрямку, перпендикулярному поверхні конденсації. Проте в залежності для ρ_{\parallel} помітні певні відмінності, які пов'язані зі змінами в структурі при додаванні бору.

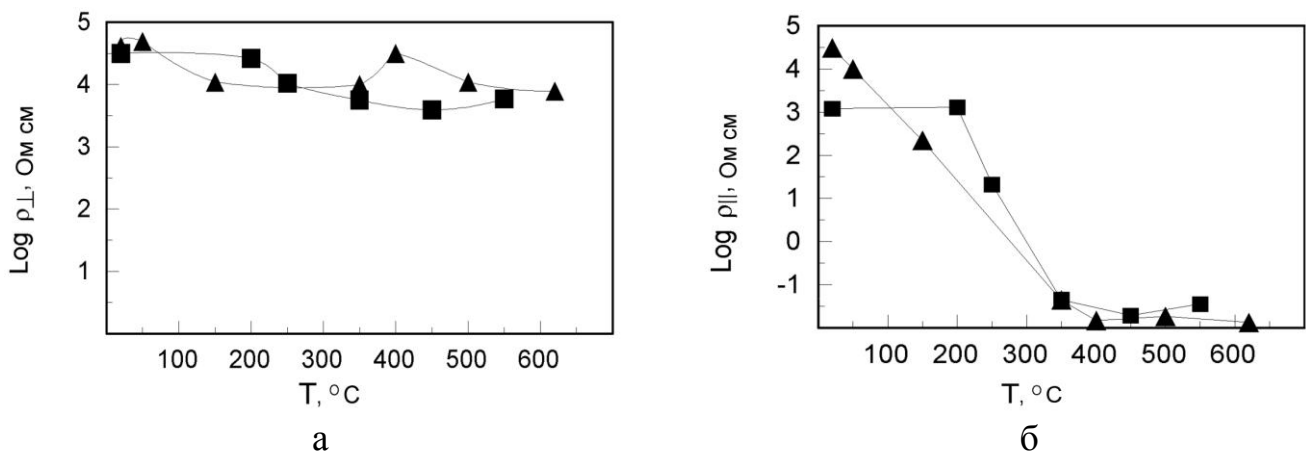


Рис. 17. Залежність ρ_{\perp} (а) та ρ_{\parallel} (б) від температури осадження а-С (▲) і а-С:В (■) плівок.

Згідно запропонованому в **розділі 3** механізму, при конденсації в інтервалі температур 20-400 °С на підкладці формується а-С плівка, яка складається із кластерів, в середині яких розташовані спотворені та взаємно неупорядковані кільця. Із підвищенням температури підкладки в цьому інтервалі відбувається формування правильних гексагональних кілець та їх упорядкування в графітоподібні фрагменти. Залежність ρ_{\parallel} від температури конденсації а-С:В плівок дозволяє припустити, що атоми бору протидіють зародженню кластерів із більш упорядкованою структурою в інтервалі температур конденсації 20-200 °С, а при більш високих температурах їх вплив стає неістотним. Про це свідчить також аналіз спектрів КРС (рис. 18).

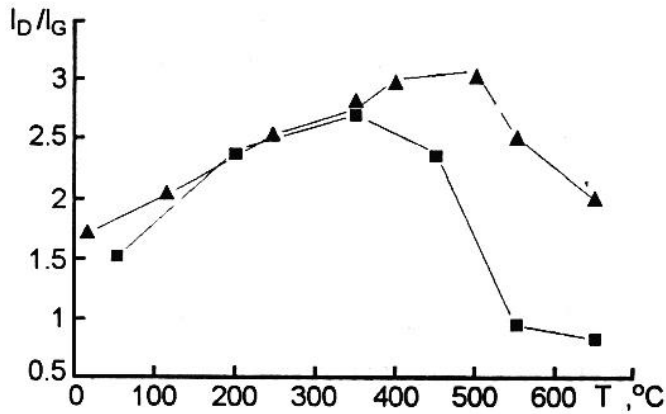


Рис. 18. Залежність відношення інтегральних інтенсивностей D і G піків в спектрах КРС від температури підкладки при конденсації для a-C (▲) та a-C:B (■) плівок.

На основі наведених результатів пропонується такий механізм впливу домішки бору на структуру a-C плівок. При конденсації атоми бору вбудовуються в кільця і тим сприяють їх спотворенню із-за відмінності у атомних розмірах бору та вуглецю. При температурах підкладки 20-200 °C частка спотворених кілець велика, і в структурі a-C плівок переважає неупорядкована фаза. С підвищенням температури підкладки вище 200 °C швидкість формування правильних гексагональних кілець зростає, і вони все більше упорядковуються в графітоподібні кластери, орієнтовані паралельно поверхні підкладки. Оскільки концентрація бору в a-C плівці стала і доволі низька (2 ат. %), то його вплив швидко нівелюється і на підкладці формується все більше графітоподібних кластерів, які не містять бору.

При $T_{\text{п}} > 500$ °C відбувається зміна механізму формування вуглецевих плівок і на підкладці безпосередньо формуються плівки, які складаються із дрібнозернистої графітової фази. В цій області температур осадження атоми бору, які є електрично активною домішкою, стають центрами зародження графітової фази.

a-C плівки із домішкою азоту. a-C:N плівки одержували реакційним ВЧ-магнетронним розпиленням графітової мішені в газовій суміші Ar-N₂. При осадженні до підкладок прикладали електричну напругу зміщення або від ВЧ генератора ($U_{\text{вч}}$), або від джерела постійного струму ($U_{\text{пс}}$). Елементний склад плівок визначали методом електронно-зондового мікроаналізу.

Вимірювання швидкості росту a-C:N плівок в залежності від типу та величини напруги зміщення показало, що $U_{\text{пс}}$ не впливає на неї, а при застосуванні $U_{\text{вч}}$ швидкість немонотонно спадає до нуля (рис. 19). Склад a-C:N плівок також не залежав від $U_{\text{пс}}$, але виявив чітку залежність від $U_{\text{вч}}$ (рис. 20). Оскільки виявилось, що $U_{\text{пс}}$ не впливає на швидкість росту та склад a-C:N плівок, то надалі ми досліджували лише вплив $U_{\text{вч}}$.

Формування a-C:N плівок відбувається внаслідок реакцій між вуглецем та азотом на поверхні конденсації. При невеликій нарузі зміщення (< -50 В) іонний тік та енергія іонів недостатні, щоб зумовити помітну десорбцію летючих елементів (атомів азоту та радикалів CN), тому швидкість росту a-C:N плівок буде доволі великою. При підвищенні $U_{\text{вч}}$ до -100 В відбувається зниження концентрації азоту в плівках і швидкості росту внаслідок десорбції азоту и радикалів CN під дією більш інтенсивної ІБ. Десорбція азоту призводить до

зниження його концентрації, а десорбція радикалів – до зниженню швидкості росту плівок.

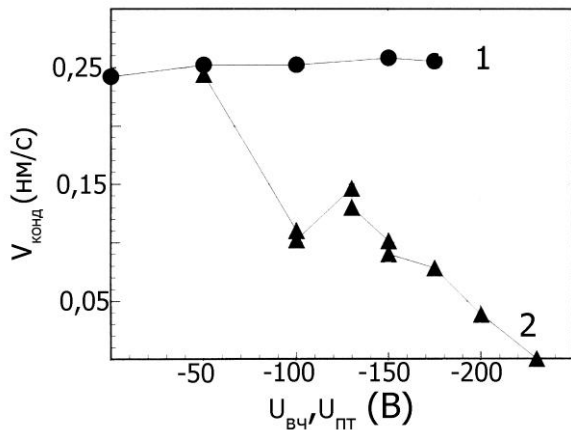


Рис. 19. Залежність швидкості росту а-C:N плівок від напруги зміщення на підкладці: $U_{пс}$ (1) та $U_{вч}$ (2).

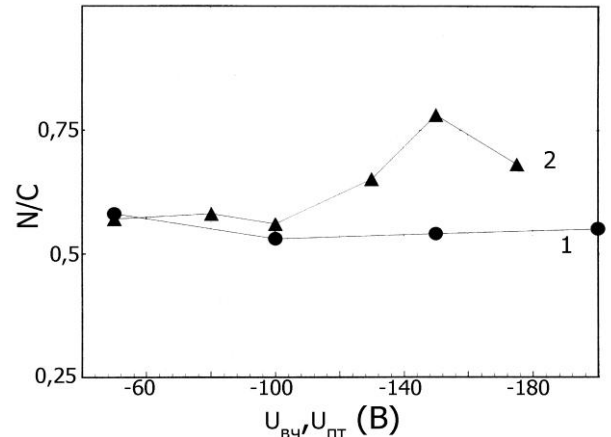
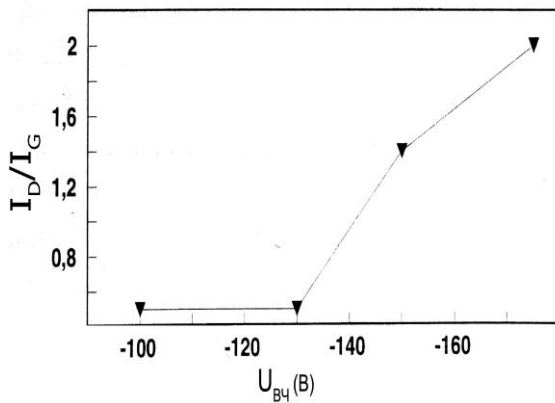
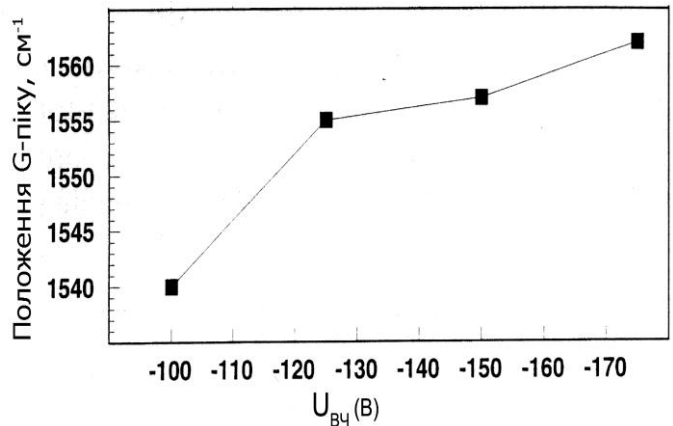


Рис. 20. Залежність відношення N/C в а-C:N: плівках від напруги зміщення на підкладці: $U_{пс}$ (1) та $U_{вч}$ (2).



а



б

Рис. 21. Залежність I_D/I_G (а) та положення G піку (б) від $U_{вч}$.

Подальше підвищення $U_{вч}$ від -100 В до -150 В призвело до підвищення N/C та швидкості росту плівок внаслідок появи додаткових атомів азоту із-за дисоціації адсорбованих молекул N_2 як під дією ІБ, так і внаслідок зіткнення N_2^+ іонів певної енергії. Зниження N/C та швидкості росту плівок при підвищенні $U_{вч}$ до -175 В є наслідком посилення ре-розпилення вже конденсованої плівки.

Аналіз спектрів КРС показав (рис. 21), що підвищення інтенсивності ІБ сприяє зменшенню розміру кластерів, які формують а-C:N плівки, та одночасно упорядкуванню атомів в кластерах в графітоподібну структуру.

а-С плівки із домішкою кремнію. Досліджені структурні зміни в а-C:Si плівках, які містили кремній в кількості від 5 до 38 ат. %. Вимірювання електроопору в напрямках паралельно та перпендикулярно поверхні підкладки показало, що ρ_{\perp} майже не залежить від вмісту кремнію, проте ρ_{\parallel} різко зростає (рис. 22). Ці результати свідчать про те, що в структурі плівок відбуваються зміни в площині підкладки, а саме: підвищується ступінь неупорядкованості внутрішньої структури кластерів, із яких складається а-С плівка.

Дослідження методом електронографії показало, що а-C:Si плівки залишалися аморфними у всьому дослідженому інтервалі концентрацій кремнію. В той же час КРС спектроскопія показала, що введення атомів кремнію приводить до структурних змін в а-C плівках (рис. 23). Вигляд спектрів КРС свідчить про присутність в структурі плівок вельми неупорядкованих sp^2 зв'язаних кластерів. Із літератури відомо, що атоми кремнію заміщають атоми вуглецю в кільцях типу ароматичних у вуглецевій плівці. Оскільки атомний радіус у кремнія більше, ніж у вуглеця (0,133 нм та 0,077 нм, відповідно), то введення атомів кремнію буде призводити до спотворення структури кластерів. По цій причині положення G піку повинне зміщуватись в бік менших частот. При малій концентрації кремнію кількість спотворених через атоми кремнію кілець мала і обумовлені цим структурні зміни в плівках незначні. Із підвищенням концентрації кремнію все більше атомів вуглецю будуть заміщені атомами кремнію і кільця будуть спотворені в більшій мірі. Це призведе до зниження інтенсивності D піку (зменшенню відношення I_D/I_G), зміщення положення G піку у бік менших частот та збільшення напівширини цього піку (табл. 2).

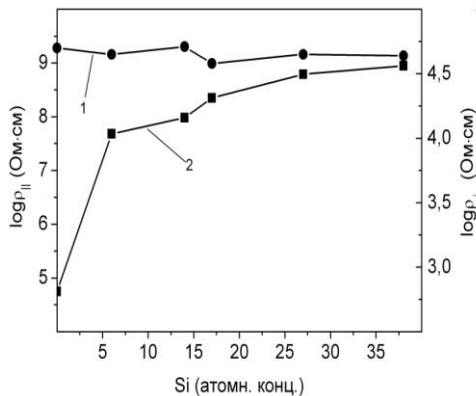


Рис. 22. Залежність ρ_{\perp} (1) та ρ_{\parallel} (2) від концентрації кремнію в а-C:Si плівках.

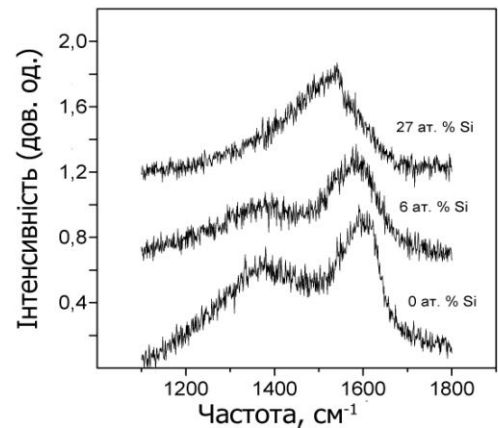


Рис. 23. Спектри КРС від плівок з різним вмістом кремнію.

Характер зміни електроопору узгоджується із еволюцією структури плівок при додаванні кремнію. Підвищення тільки ρ_{\parallel} обумовлене збільшенням неупорядкованості в структурі а-C плівок із додаванням більшої кількості кремнію, яке відбувається в площині підкладки. В напрямку перпендикулярно поверхні підкладки структурні зміни не відбуваються.

Таблиця 2

Параметри спектрів КРС від а-C та а-C:Si плівок

Si, ат. %	Положення G піку, cm^{-1}	I_D/I_G	Напівширина G піку, cm^{-1}
0	1596	2,17	86
6	1582	1,12	103
27	1532	0,67	125

Електрохімічна поведінка а-С:В плівок. Досліджено особливості кінетики модельних ред-окс реакцій з використанням відомих діагностичних критеріїв циклічної вольтамперометрії. Одержані результати порівнювали із даними для цих же реакцій з використанням електродів, виготовлених із платини та скловуглецю, які є найбільш вживаними в електрохімії. Встановлено, що для електродів на основі а-С:В плівок одержані наступні результати: низькі значення токів у фоновому електроліті; область потенціалів для фонових токів ($<010 \text{ мкА/см}^2$) складає $-1 \div +12 \text{ В}$. На електродах із платини та скловуглецю в цій діапазоні потенціалів величина токів вище (рис. 24).

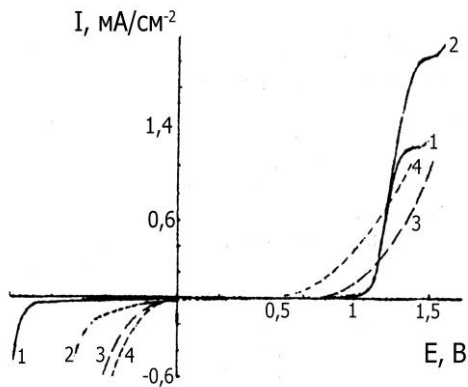


Рис. 24. Потенціодинамічні криві для розчину 1 М КСl. Електроди: а-С:В плівка на платині (1); платина (2); а-С:В плівка на скло вуглецю (3); скловуглець (4).

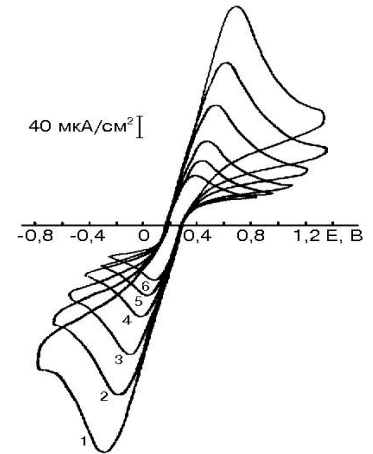


Рис. 25. Циклічні вольтамперограми а-С:В плівки на кремнії в розчині 1М КСl + 10^{-2} М $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ при швидкості поляризації ν , мВ/с: 100 (1); 50 (2); 20 (3); 10 (4); 5 (5).

Циклічні вольтамперограми а-С плівки в розчині ред-окс системи $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ мають рівні по висоті піки катодного та анодного токів (рис. 25), які якісно подібні тим, що спостерігались для платиного електроду в цій же розчині. Характерні точки на вольтамперних кривих, тобто катодний та анодний піки тока та відповідні їм потенціали, міняються в залежності від концентрації іонів заліза та швидкості сканування потенціалу. Висота піків зростає пропорційно концентрації деполаризатора та швидкості поляризації, а потенціали піків залежать від швидкості розгортки потенціалу лінійно (рис. 26).

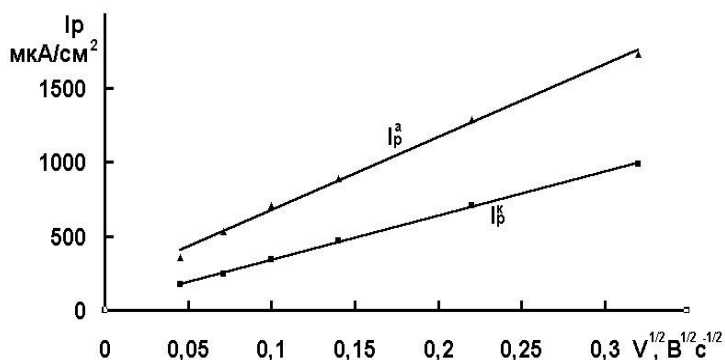


Рис. 26. Залежність токів піків від швидкості поляризації на а-С:В електроді в розчині 1М КСl + 10^{-2} М $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$.

Одержані результати свідчать про те, що аморфні а-С:В плівки є перспективними для використання в якості електродного матеріалу в електрохімії. Вони проявляють високу електрохімічну активність та корозійну стійкість, мають високу чутливість до малих (до 10^{-6} моль/см²) концентрацій реагентів, стабільні в роботі.

У п'ятому розділі наводяться результати дослідження впливу металевих (Cu, Ag) домішок на формування структури а-С плівок при конденсації та на її еволюцію при наступному відпалі. Використані для цього методи: вимірювання електричного опору в двох напрямках (рис. 1); оптична мікроскопія; ЕГ; КРС, ПЕМ, СЕМ, наноіндентування.

Структура та властивості а-С:Cu плівок. Вимірювання електроопору плівок із різним вмістом міді свідчить про те, що залежність ρ_{\perp} і ρ_{\parallel} від концентрації міді має схожий характер (рис. 27) та може бути пов'язана із структурними змінами, які відбуваються при додаванні міді.

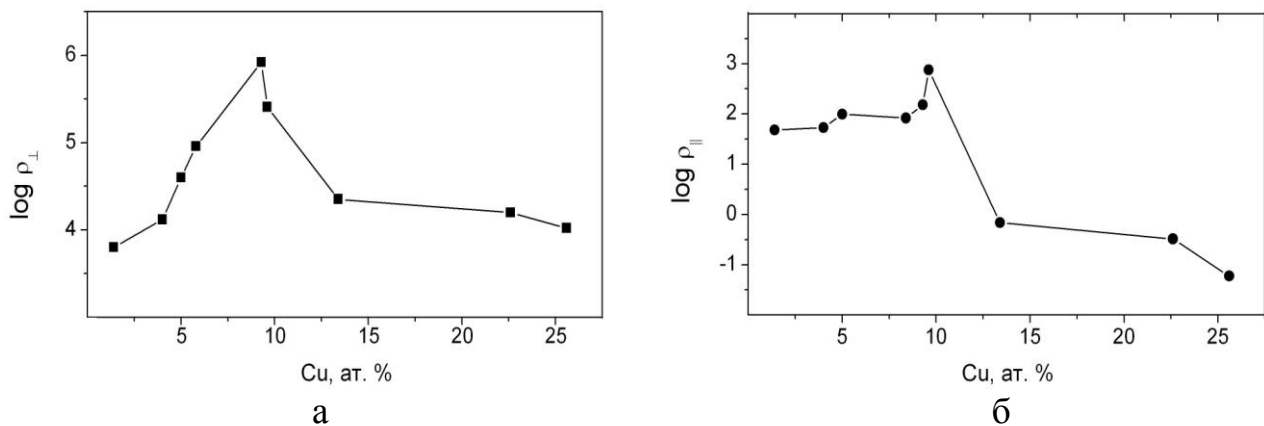


Рис. 27. Залежність ρ_{\perp} (а) і ρ_{\parallel} (б) від концентрації міді в а-С плівці.

Аналіз спектрів КРС свідчить про те, що із підвищенням концентрації міді відбувається додаткове спотворення графітоподібних кластерів (положення G піку зміщується в бік низьких частот). Це спотворення обумовлене тим, що атоми міді не утворюють С-Cu зв'язки, а інтеркалюють вуглецеву матрицю. Оскільки атом міді має істотно більший діаметр, ніж атом вуглецю, то при цьому довжина С-С зв'язків збільшується. Але відомо, що при перевищенні певної концентрації цієї домішки починають формуватися нанокластери міді, які спричиняють стискання вуглецевої решітки, тобто повернення С-С зв'язків до їх стану в графітових гексагональних кільцях. Такі зміни в структурі а-С:Cu плівок обумовлюють зміну положення G піка та I_D/I_G із підвищенням концентрації міді (рис. 28).

Описана еволюція мікроструктури а-С:Cu плівок дає ключ до розуміння залежності електроопору від ступеню легування вуглецевої плівки міддю. Проникнення атомів міді в кількості до ~9 ат. % в кластерну структуру а-С плівки спричиняє додаткове спотворення графітоподібних елементів структури і, як наслідок, підвищенню електроопору в обох вимірюваних напрямках. При цьому внесок атомів міді в електропровідність плівок незначний через низьку їх

концентрацію. При більш високій концентрації міді її внесок в електропровідність стає помітним, і тому спостерігається зниження електроопору плівки (рис. 27).

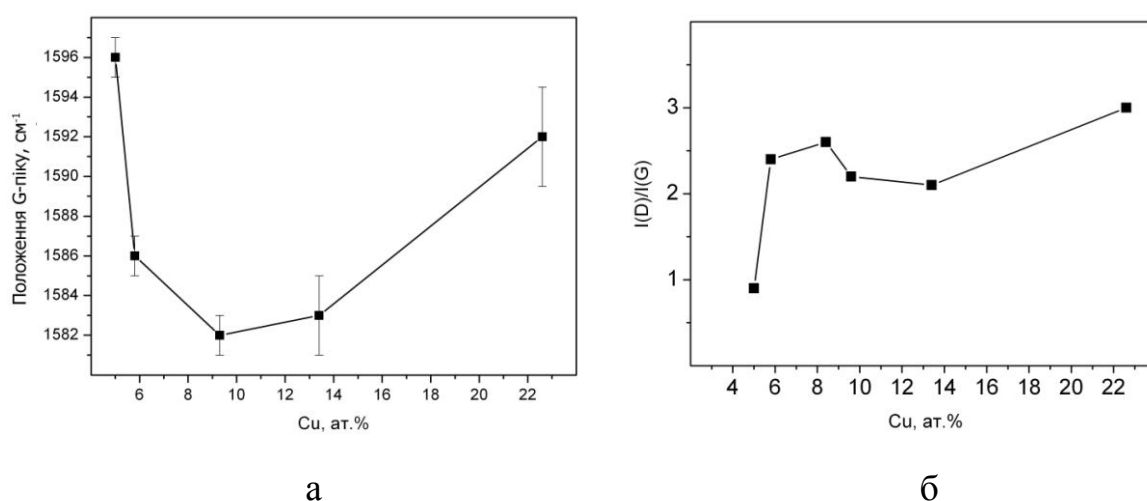


Рис. 28. Залежність положення G піку (а) та відношення інтегральних інтенсивностей D і G піків (б) від концентрації міді в а-С плівці.

Еволюція структури а-С:Cu плівок при відпалі. Еволюцію структури досліджували в плівках, в яких вміст міді складав від 8 до 22 ат. % (за даними ОЕС). Дослідження методами ПЕМ та ЕГ показало, що всі плівки після осадження мали аморфну структуру незалежно від вмісту міді в них. Цей факт означає, що атоми міді (и можливо їх кластери) були рівномірно розподілені по об'єму плівок. Відпал в вакуумі при температурі в інтервалі 300-600 °С протягом 1 год. привів до кардинальної зміни структури плівок: в них утворились частинки міді сферичної форми (рис. 29).

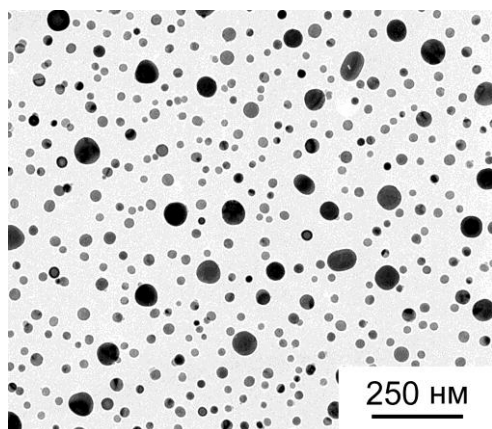


Рис. 29. Типова ПЕМ мікрофотографія вуглецевої плівки із частинками міді після відпалу в вакуумі при 600 °С протягом 1 год.

Формування ансамблю частинок, східного із приведеним на рис. 29, спостерігалось у всьому дослідженому інтервалі концентрацій міді при відпалі протягом 1 год. при 300, 450 та 600 °С. Аналіз розподілу частинок по розмірам (діаметрам) показав, що із підвищенням концентрації міді в плівці середній розмір частинок збільшується при інших однакових умовах осадження. Це – передбачуваний результат, оскільки ясно, що чим більше міді в плівці, тим більша її кількість виділиться в частинках. В той же час для кожної концентрації міді середній розмір частинок знижується із підвищенням температури відпалу (табл. 3). Цей, на перший погляд, неочікуваний результат знайде своє пояснення далі.

Залежність середнього діаметру частинок від концентрації міді в плівках та температури відпалу

Cu, ат. %	T _{відпалу} , °C	\bar{d} , нм
8,0	300	31,3
	450	27,2
	600	24,8
12,4	300	42,4
	450	38,3
	600	35,1
16,8	300	48,7
	450	46,5
	600	41,2
22,6	300	51,7
	450	48,6
	600	44,0

Виділення атомів міді в частинки супроводжується зміною твердості плівок (табл. 4). Зниження твердості а-С:Cu плівки пояснюється присутністю в плівці кластерів міді, які пластифікують її. Але їх розмір такий малий, що вони не фіксуються методами ПЕМ та ЕГ. Відпал призвів до зростання твердості плівки внаслідок виходу атомів міді із вуглецевої матриці в частинки. При цьому відбувається очищення матриці від пластичного металу і твердість виявляє тенденцію до наближення до її рівня у нелегованій а-С плівки.

Таблиця 4

Твердість вихідних та відпалених при 600°C протягом 1 год. вуглецевих плівок без міді та із 26 ат. % міді

Зразок	H _v , ГПа
а-С, вихідний	10,8±0.01
а-С, відпалений	10,6±0.01
а-С:Cu, вихідний	7,7±0.01
а-С:Cu, відпалений	8,3±0.01

Еволюцію структури а-С:Cu плівок при тривалому відпалі було простежено в плівці із вмістом міді 8 ат. % (рис. 30).

Статистична обробка ПЕМ фото за допомогою комп'ютерної програми дала такі результати. Із розподілу частинок по розмірам (рис. 31) витікає, що після відпалу протягом 1 год. (1-й етап) більшість частинок мали середній діаметр 24,8 нм. Відпал протягом наступного етапу (ще 1 год.) призвів до збільшення загальної кількості частинок та появи частинок більшого діаметру. Це означає, що

на першому етапі не всі атоми міді встигли виділитися в частинки, і цей процес продовжувався і на другому етапі відпалу.

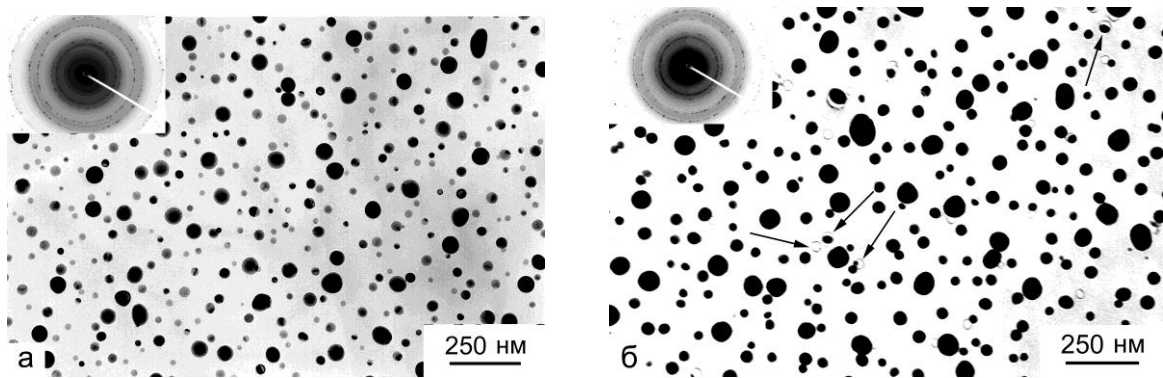


Рис. 30. ПЕМ мікрофотографії та електронограми послідовних стадій відпалу при 600 °С вуглецевої плівки, яка містить 8 ат. % Cu, протягом 1 год. (а) та 7 год. (б). Стрілками відмічені заглиблення від частинок міді, які частково або повністю розчинилися.

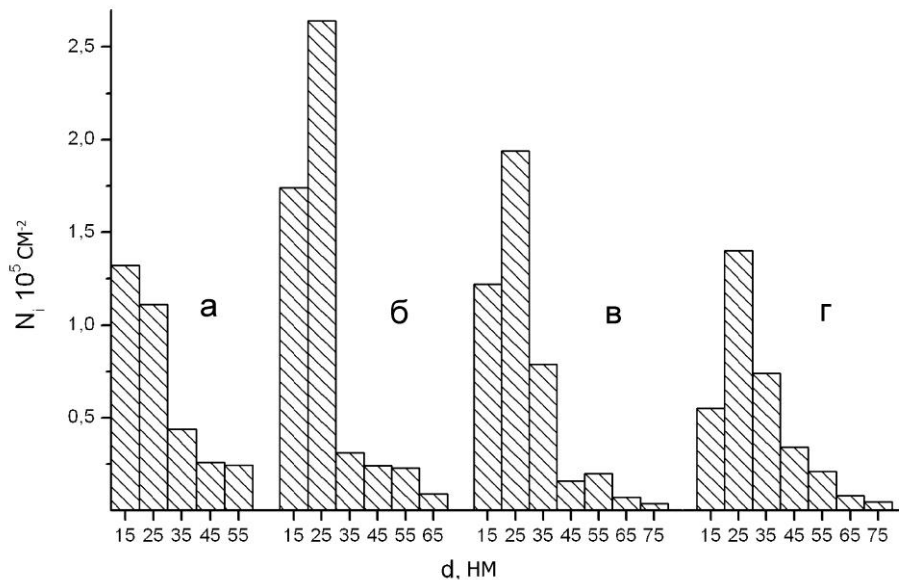


Рис. 31. Гістограми розподілу частинок міді по діаметрам, нормовані на одиницю площі поверхні плівки.

Вказана особливість змін в ансамблі частинок міді пояснює зменшення середнього діаметру частинок в плівці із даною концентрацією міді при підвищенні температури відпалу (табл. 3), а саме: чим більше міді в плівці, тим більше малих частинок встигає виділитися за даних час відпалу.

Подальший відпал протягом 1,5 год. привів до зменшення загальної кількості частинок. Середній діаметр частинок підвищився, і в ансамблі з'явилися частинки з діаметром в інтервалі 70-80 нм (рис. 31, в). Відпал протягом наступних 1,5 год. привів до подальшого поступового зменшення загальної кількості частинок та росту середнього по ансамблю діаметру частинок (рис. 31, г). Отже, спостерігаються усі ознаки розвитку в ансамблі частинок міді процесу коалесценції.

Еволюцію структури а-С:Сu плівок при відпалі можна пояснити в рамках концепції гетеродифузії. Віще повідомлялось, що відпал а-С плівок, осаджених при низькій температурі підкладки, не призводить до істотної реконструкції структури плівки. Отже, формування частинок міді та їх трансформація при відпалі можуть бути тільки наслідком гетеродифузії атомів міді в а-С плівці.

Ідея розрахунку кінетики тривимірної дифузійної коалесценції (зміни середнього радіуса в ансамблі включень з часом) сформульована І. М. Ліфшицем та В. В. Сльозовим. Запропонований ними підхід базується на припущенні про те, що зміна радіуса включення R із часом

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{R} \left(\Delta - \frac{\alpha}{R} \right), \quad (1)$$

(де D – коефіцієнт дифузії, Δ – пересичення, α – міжфазний поверхневий натяг) є наслідком його взаємодії не із найближчими сусідами, а з узагальненим дифузійним полем атомів включень. Це поле характеризується концентрацією атомів $\bar{\xi}$, яка залежить від функції розподілу включень по розміру $f(R, t)$ та знаходиться у рівновазі із включеннями критичного радіусу R^* ($R^* = \alpha \Delta^{-1}$). Оскільки біля включень із радіусом $R < R^*$ рівноважна концентрація атомів $\xi_R > \bar{\xi}$, то вони повинні розчинятися; включення із $R > R^*$ повинні рости, оскільки для них $\xi_R < \bar{\xi}$. При цьому середній радіус включень в ансамблі повинен змінюватись за законом $\bar{R}^3 \sim t$.

Аналогічний підхід був застосований Я. Є. Гегузіним та Ю. С. Кагановським для розв'язання задачі про двомірну коалесценцію в консервативній системі – ансамблі острівців однієї речовини на поверхні кристалу іншої речовини. Автори показали, що задача про кінетику дифузійної коалесценції ансамблю острівців зводиться до вирішення рівняння неперервності в просторі розмірів для функції $f(R)$

$$\frac{\partial f(R, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R} \left[f(R, t) \frac{dR}{dt} \right] = 0. \quad (2)$$

Автори показали, що якщо переніс речовини острівців через газову фазу нехтовно малий в порівнянні із переносом по поверхні кристалу, то їх середній радіус повинен зростати по закону $\bar{R}^n \sim t$ ($n=3$ або 4 в залежності від того, що є лімітуючою ланкою процесу коалесценції: дифузійний транспорт атомів або їх засвоєння границями острівців).

Той факт, що сумарна кількість речовини в частинках з часом спочатку зростає, а потім залишається незмінною (рис. 32), дозволяє припустити, що ми маємо аналог консервативної системи, розглянутій Я. Є. Гегузіним та Ю. С. Кагановським. Починаючи з моменту, коли в системі "плівка-ансамбль частинок" вже відбувається коалесценція, тангенс кута α нахилу результуючої прямої дорівнює $\cong 1/5$ (рис. 33), а не $1/3$ або $1/4$, як це мало бути у випадку дифузії тільки в об'ємі або тільки на поверхні плівки, тобто процес переносу маси відбувається повільніше. Цей результат може бути наслідком дії обох цих механізмів, оскільки ПЕМ свідчить про те, що частинки міді частково занурені в плівку (рис. 30, б), і перенос маси відбувається в структурі із великою кількістю дефектів, які не зникають при відпалі.

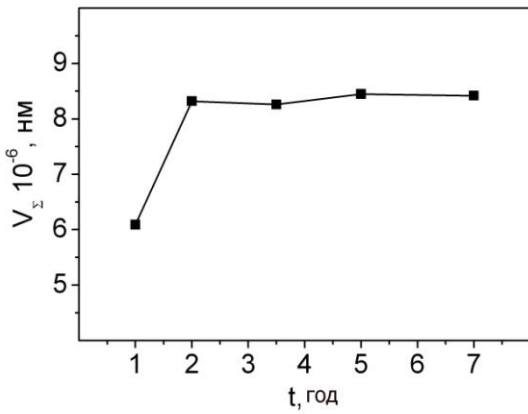


Рис. 32. Зміна з часом сумарної кількості речовини в частинках міді при відпалі.

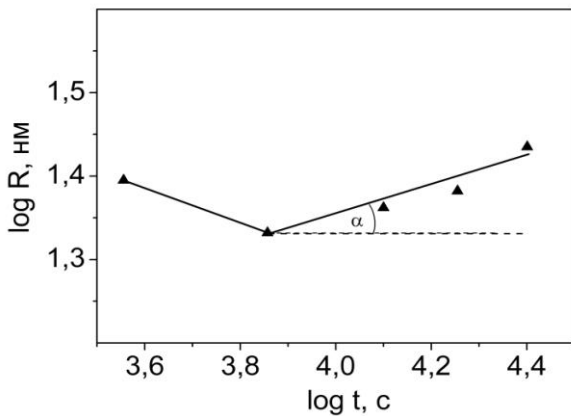


Рис. 33. Залежність середнього радіусу частинок міді від часу відпалу.

Щоб перевірити можливість дифузії атомів міді в об'ємі аморфної вуглецевої плівки, були виконані експерименти на модельному C/Cu/C зразку (рис. 34). Зразок являв собою тришарову композиційну C/Cu/C плівку, в якій нанорозмірні частинки міді знаходились між двома суцільними шарами вуглецю, і він був відпалений в умовах, ідентичних умовам відпалу розглянутої вище a-C:Cu плівки.

Аналіз розподілу частинок міді по розмірам на ПЕМ фото (рис. 35) показав, що їх середній розмір не змінюється навіть при відпалі протягом 15 год. (рис. 36), на відміну від a-C:Cu плівок, в яких коалесценція відбувалась вже після відпалу протягом 3 год. при цих же умовах. Цей факт вказує на те, що об'ємна дифузія повністю блокується вуглецевою матрицею.

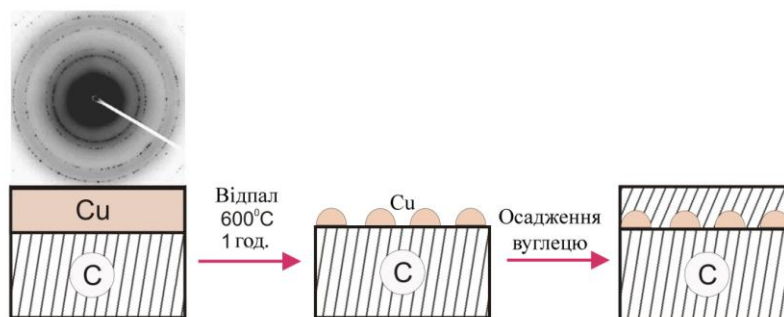


Рис. 34. Схематичне відображення модельного C/Cu/C зразку.

На рис. 35 показані ПЕМ мікрофотографії структури вихідного та відпаленого в вакуумі при 600°C протягом 15 год. модельного C/Cu/C зразка.

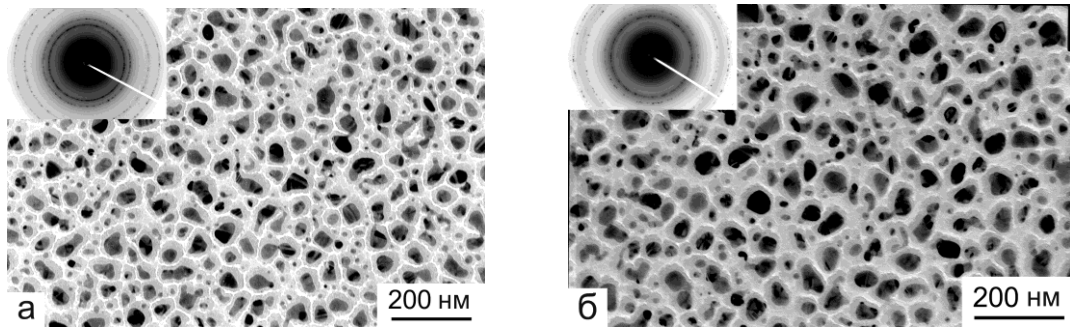


Рис. 35. ПЕМ мікрофотографії та електронограми вихідної (а) та відпаленої при 600 °С протягом 15 год. (б) наноконпозиційної С/Cu/C плівки.

Відсутність коалесценції в цьому випадку пояснюється на підставі таких міркувань. Висновки теорії об'ємної коалесценції були одержані при розгляді дифузії в просторово однорідному та упорядкованому середовищі. Як показано вище, структура а-С плівок, осаджених магнетронним методом, складається із кластерів з дуже розупорядкованою внутрішньою структурою, яка зберігається при відпалі до температури 650 °С. Отже в нашому випадку частинки міді виявляються оточеними дуже дефектною та стійкою до відпалу вуглецевою матрицею, і тому дифузійне переміщення атомів, розмір яких істотно перевищує розмір атомів вуглецю, блокується структурними дефектами а-С плівки.

Для остаточного встановлення істинного механізму переносу маси при коалесценції в а-С:Cu плівках було досліджено ще один двошаровий зразок, яким моделюється ситуація на поверхні плівки (рис. 37).

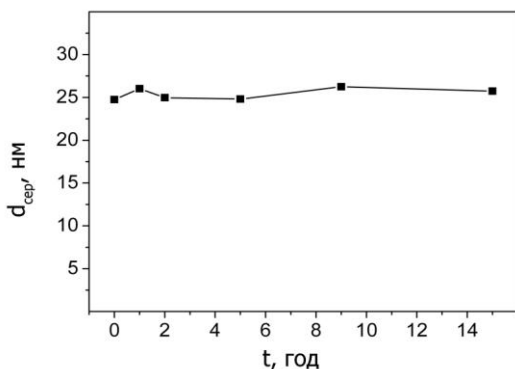
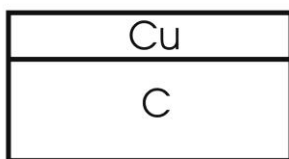
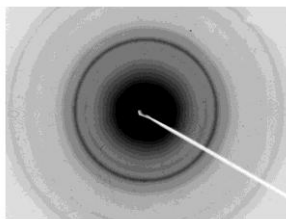


Рис. 36. Залежність середнього діаметру частинок міді від часу відпалу наноконпозиційної С/Cu/C плівки.



За даними ПЕМ та ЕГ вихідна плівка складалася із шару аморфного вуглецю та суцільного шару полікристалічної міді. Відпал цього зразка в вакуумі при 600 °С протягом 1 год. призвів до розпаду шару міді на окремі частинки-острівці (рис. 38,а).

Рис. 37. Схематичне відображення вихідного модельного С/Cu зразка.

Як і у випадку а-С:Cu плівок, в яких мідь з самого початку була рівномірно розподілена в а-С плівці, при відпалі спочатку сформувався ансамбль частинок-

острівців внаслідок розпаду суцільного шару міді під дією поверхневого натягу (перша стадія процесу). При наступному відпалі протягом тривалого часу спостерігалось підвищення середнього розміру частинок та зменшення їх кількості (рис. 38, б, 39).

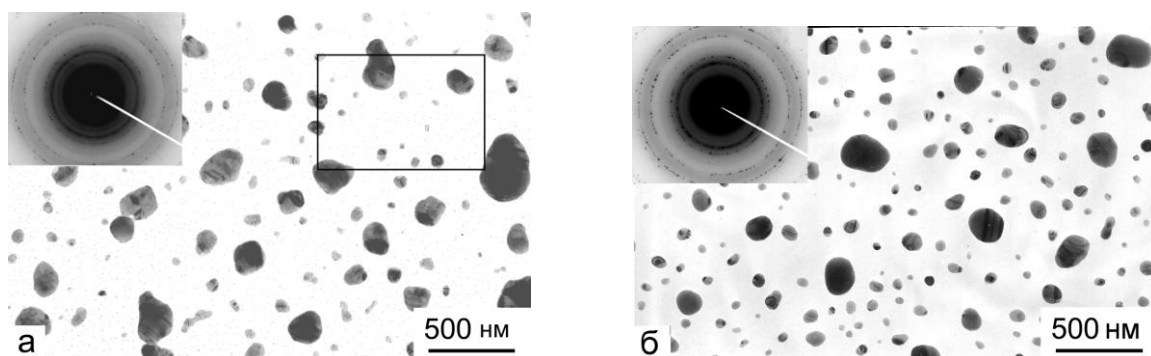


Рис. 38. ПЕМ мікрофотографії та електронограми С/Си зразка після відпалу при 600°C протягом 1 (а) та 7 (б) год.

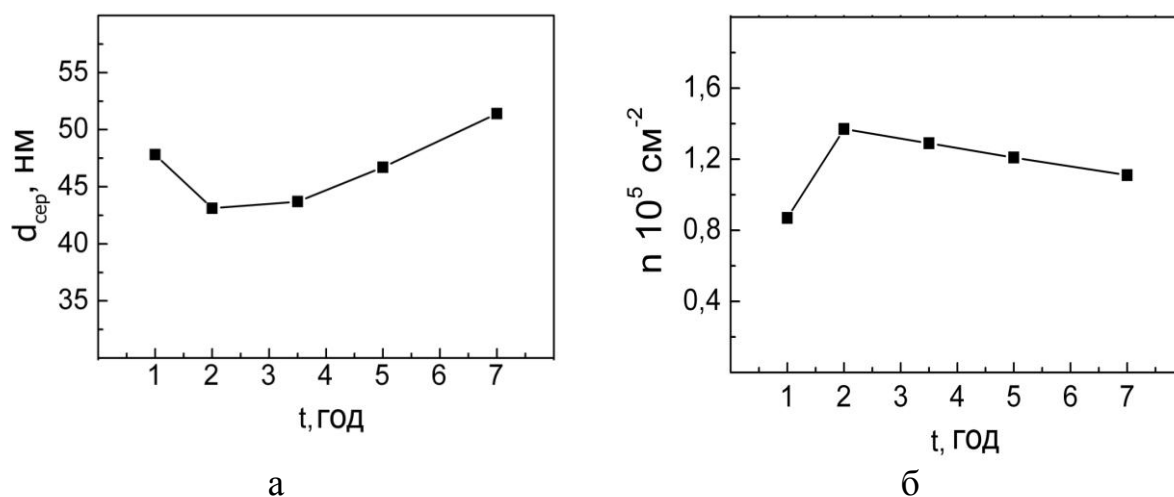


Рис. 39. Залежність середнього розміру (а) та поверхневої густоти (б) частинок міді від часу відпалу в модельній С/Си плівці.

Ці спостереження вказують на те, що в ансамблі частинок розвивається процес коалесценції. Оскільки шар міді у двохшаровій модельній плівці з самого початку розміщався на поверхні вуглецевої плівки, то природно припустити, що частинки міді не будуть частково занурені в а-С плівку (як це було в а-С:Си плівках) і що процес коалесценції буде протікати по механізму поверхневої дифузії.

Результати статистичної обробки розподілу частинок міді по розмірам в координатах $\log \bar{R} - \log t$ свідчать про те, що зміна середнього радіусу частинок відбувається по закону $\bar{R}^5 \sim t$, а не $\bar{R}^4 \sim t$, як це витікає із теорії двовірної коалесценції. Цей результат співпадає із законом для коалесценції в а-С:Си плівках, в яких мідь із самого початку була рівномірно розподілена в об'ємі вуглецевої матриці. Отже, можна стверджувати, що механізмом переносу маси

при коалесценції в а-С:Cu плівках є поверхнева гетеродифузія. Відхилення експериментального закону коалесценції від теоретичного пояснюється впливом реальної мікроструктури аморфних вуглецевих плівок.

Структура товстих а-С:Cu плівок. Вище наведені результати дослідження структури тонких (до 100 нм) а-С:Cu плівок. Однак з цими плівками неможливо було дослідити процеси формування структури в об'ємі вуглецевої матриці. Щоб дослідити це, були виготовлені зразки двох типів товщиною 2-5 мкм. Зразком першого типу була С:Cu плівка, осаджена на кремнієву підкладку при кімнатній температурі, яка потім була відпалена при температурі 600 °С протягом 1 год. Зразком другого типу була С:Cu плівка, осаджена на попередньо нагріту до 600 °С підкладку.

СЕМ показала, що при відпалі плівки 1-го типу частинки міді сформувалися тільки на її поверхні (рис. 40) (так само як і в тонких а-С:Cu плівках).

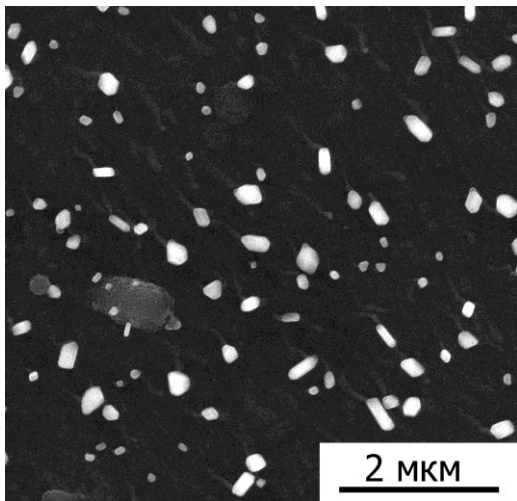


Рис. 40. Частинки міді на поверхні товстої С:Cu плівки, осадженої при кімнатній температурі та відпаленої в вакуумі при 600 °С протягом 1 год. Зображення у вторинних електронах.

На відміну від тонких плівок, в цьому зразку середній діаметр частинок виявився значно більшим і складав ~120 нм. Ця відміна пояснюється значно більшим резервом атомів міді в товстій плівці, які можуть виділитись в частинки.

В плівці 2-го типу чітко видна стовпчаста структура вуглецевої матриці (рис. 41). Цей факт узгоджується із результатами дослідження впливу температури осадження на структуру а-С плівок, наведеними раніше. Згідно з ними при температурі конденсації 500 °С і вище в а-С плівці відбувається упорядковане формування графітових нанокристалів. Середній діаметр частинок складає ~500 нм, що є наслідком великого резерву атомів міді для виділення в частинки в товстій плівці.

Структура а-С:Ag плівок. Дослідження в електронному мікроскопі показало, що на відміну від а-С:Cu плівок, в яких мідь була розподілена в аморфній вуглецевій матриці у вигляді атомів та/або кластерів, а-С:Ag плівка складається із аморфної вуглецевої матриці, в якій рівномірно розподілені дуже дрібні частинки срібла (рис. 42). Розподіл частинок срібла по розмірам має бімодальний характер. Зокрема, спостерігаються окремі частинки більшого діаметру (~30 нм, відмічені стрілками на рис. 42) і велика кількість частинок значно меншого (на порядок) діаметру (вставка на рис. 42). ПЕМ високої

роздільної здатності показала, що частинки срібла мають кристалічну структуру: всередині частинок чітко спостерігаються упорядковані ділянки із по-різному орієнтованими кристалічними площинами (рис. 43).

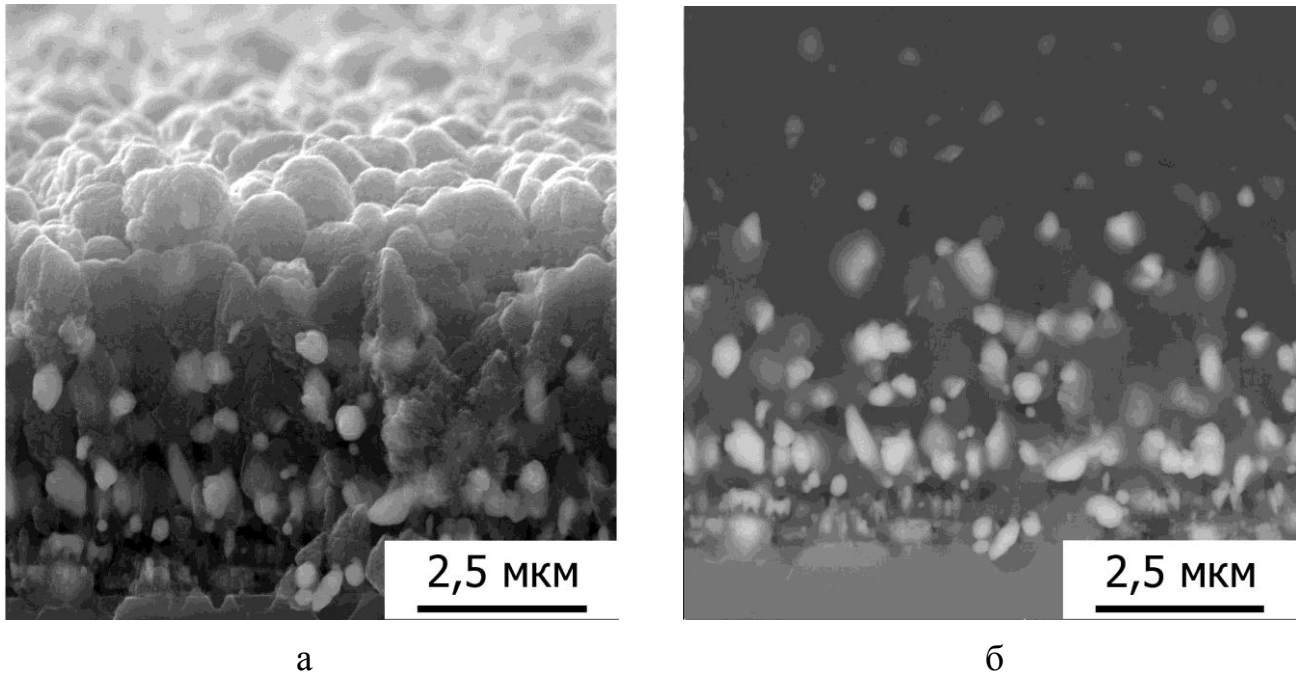


Рис. 41. Поперечний злом товстої С:Cu плівки, осадженої на підкладки при температурі 600 °С. Зображення у вторинних електронах (а) та в зворотно розсіяних електронах (б).

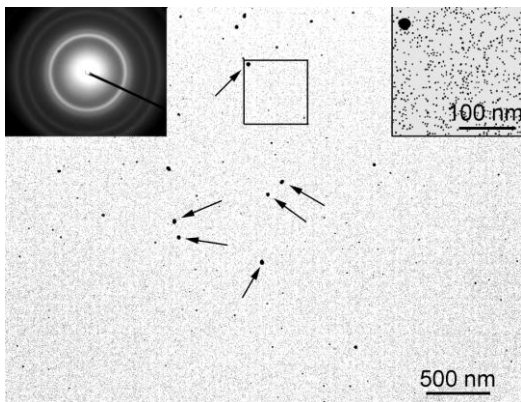


Рис. 42. ПЕМ мікрофотографія та електронограма а-С:Ag плівки, яка містить 10,6 ат. % Ag. Стрілками відмічені окремі великі частинки срібла. У вставці показані чисельні більш дрібні частинки.

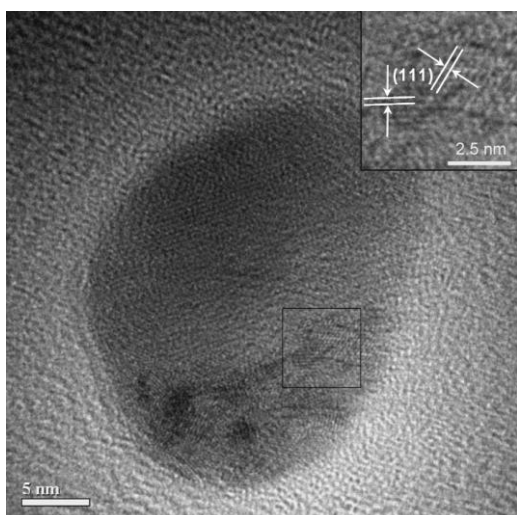


Рис. 43. ПЕМ мікрофотографія частинки срібла, яка містить упорядковані кристалічні площини.

Відпал в вакуумі при 600 °С протягом 1 год. привів до формування частинок більшого розміру, але в структурі плівки все ще переважала велика кількість частинок малого розміру (рис. 44, а). Аналіз розподілу частинок по розмірам показав, що їх середній діаметр складає ~ 2 нм.

Подальший відпал призвів до того, що дрібні частинки зникли, і сформувались частинки більшого діаметру із круглястою формою (рис. 44, б). Як і у випадку а-С:Сu плівок, частинки срібла знаходились на поверхні а-С матриці. Довготривалий відпал привів до подальшого збільшення розміру частинок срібла, і в кінці 12-годинного періоду середній діаметр частинок складав вже ~ 54 нм. Одночасно зі збільшенням середнього діаметру частинок відбувалось зниження їх поверхневої густоти (рис. 45). Ці результати свідчать про те, що і в цьому випадку має місце коалесценція в ансамблі частинок срібла.

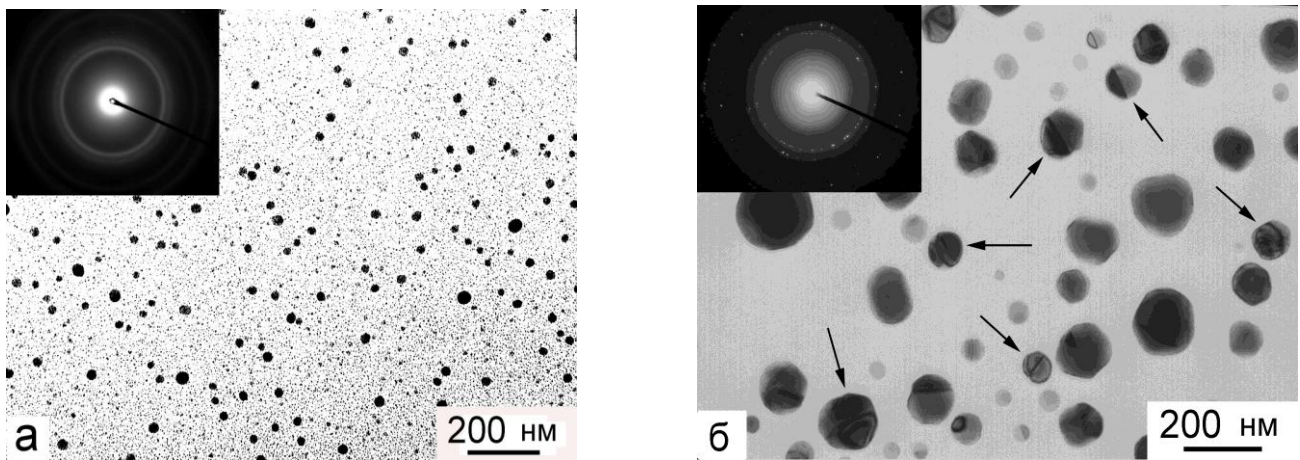


Рис. 44. ПЕМ мікрофотографії а-С:Аg плівки після відпалу в вакуумі при 600 °С протягом (а) 1 і (б) 12 год. Стрілками відмічені частинки, які мають внутрішню структуру.

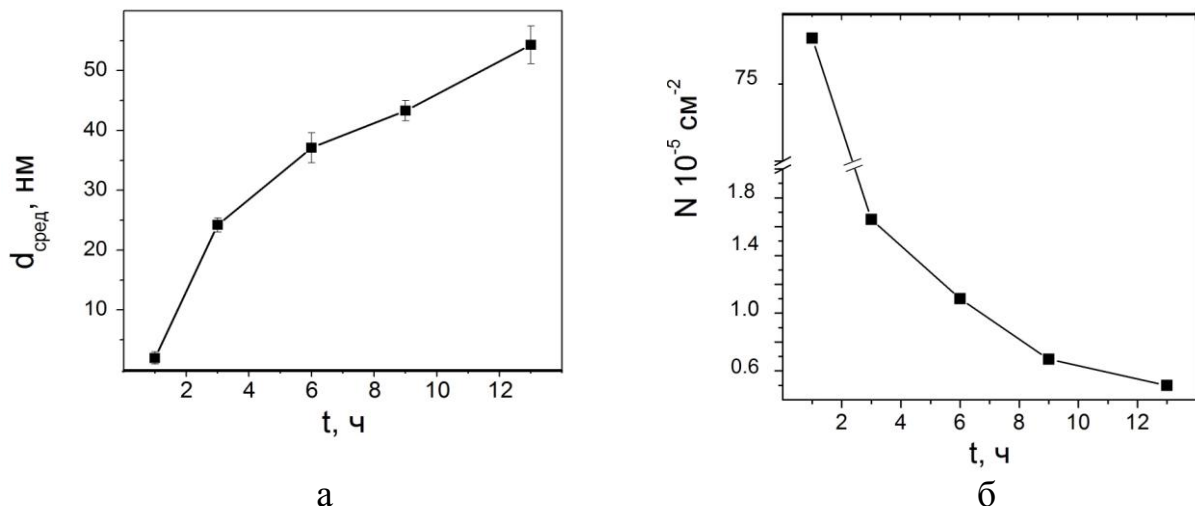


Рис. 45. Залежність середнього діаметру (а) та поверхневої густоти частинок срібла (б) від часу відпалу.

Як показано в роботі Я. Є. Гегузіна та Ю. С. Кагановського, при коалесценції по механізму поверхневої гетеродифузії закон зміни середнього радіусу частинок

має вигляд $\bar{R}^n \sim t$. Показчик степені n може приймати значення 3 або 4 в залежності від того, що є лімітуючою ланкою процесу: дифузійний транспорт атомів до частинок чи засвоєння атомів на границі частинок.

Як виявилось, нахил лінії на графіку залежності $\log \bar{R}$ від $\log t$ дав значення показника степені $n < 3$, а не 4 или 3, як слідує із теорії. Іншими словами, коалесценція в ансамблі частинок срібла протікає швидше, ніж передбачено теорією для дифузійного переносу маси по поверхні підкладки. Можливою причиною цього ефекту може бути, крім дифузійного переносу маси, пряме злиття дуже малих частинок внаслідок їх переміщення як цілого по поверхні підкладки та зіткнення. Цей висновок базується на результатах роботи Хайнемана і Поппа, в якій повідомляється про пряме спостереження Оствальдівського визрівання та переміщення частинок як цілого при відпалі в острівцевих плівках срібла на аморфізованій поверхні монокристалічних графітових підкладок в інтервалі температур 25-450 °С. Це припущення підтверджується мікроструктурою частинок (рис. 44,б), в яких можна бачити границі зерен та структурні дефекти.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Досліджено механізми формування структури вуглецевих плівок, осаджених магнетронним методом. Встановлено, що при осадженні в інтервалі температур 20-400 °С на підкладках формуються аморфні плівки. При підвищенні температури конденсації в цьому інтервалі формуються плівки із більш упорядкованою структурою. При температурі конденсації вище 500 °С на підкладках формуються плівки полікристалічного графіту.

2. Запропонована модель структури а-С плівок, одержаних магнетронним методом, згідно з якою структурним елементом плівок є взаємно разорієнтовані нанокластери розміром 1-2 нм, які містять в собі кільця типу ароматичних як з правильною (гексагональною), так і спотвореною формою.

3. Експериментально встановлено, що аморфні вуглецеві плівки, отримані методом магнетронного на постійному струмі розпилення графітової мішені, проявляють анізотропію електричного опору. Ступінь анізотропії визначається особливостями структури, які залежить від температури підкладки при осадженні.

4. Встановлено, що відпал в інтервалі температур 50-650 °С а-С плівок, осаджених при кімнатній температурі, не спричиняє помітних змін в структурі плівок. Відбувається лише перебудова спотворених кілець в правильні та їх впорядкування в площині підкладки. При підвищенні температури відпалу понад 650 °С в структурі плівок з'являються графітові фрагменти.

5. Встановлено, що підвищення температури підкладки при конденсації призводить до зниження твердості та пружного модуля а-С плівок внаслідок графітизації їх структури. Відпал плівок, осаджених на підкладки при низькій температурі, практично не змінює механічні властивості плівок.

6. Накладання на підкладку постійної електричної напруги зміщення (U_{3M}) приводить до бомбардування плівок іонами в процесі її конденсації, внаслідок чого структура плівок змінюється. В інтервалі $-25 \text{ В} < U_{3M} < -150 \text{ В}$ розмір

графітоподібних кластерів в а-С плівках зменшується і одночасно збільшується ступінь їх внутрішнього неупорядкування. При $U_{зм} > -150$ В проявляється тенденція до упорядкування кластерів в бік графітизації структури плівок.

7. Додавання бору (2 ат. %) в а-С плівки не змінює, в цілому, механізм формування їх структури, але призводить до уповільнення процесу формування більш упорядкованої структури в інтервалі температур конденсації 20-400 °С та сприяє зародженню графітоподібних кластерів при більш високій температурі.

8. Порівняння електрохімічної поведінки різних металів, напівпровідникових алмазних плівок, легованих бором, та одержаних нами а-С:В плівок в реакціях окислення-відновлення в розчині $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ показало, що електрохімічна активність а-С:В плівок така ж сама, як і у полікристалічних алмазних плівок, і ці плівки можуть бути використані в якості електродів в електрохімічній промисловості як альтернатива електродам, виготовленим із коштовних матеріалів.

9. Додавання кремнію (5-38 ат. %) призводить до додаткового викривлення структури sp^2 -зв'язаних кластерів в а-С плівках, що спричиняє підвищення електроопору плівок в площині підкладки.

10. Встановлено, що при магнетронному осадженні при низькій температурі а-С плівок, які містять мідь (2-22 ат. %), атоми міді рівномірно розподіляються у вуглецевій матриці, не порушуючи її аморфну структуру, а при відпалі на поверхні плівки формуються частинки міді. Осадження при 600°С призводить до виділення атомів міді в частинки як на поверхні, так і в об'ємі плівок. При довготривалому відпалі в ансамблі частинок міді на поверхні а-С плівок розвивається процес дифузійної коалесценції. Коалесценція протікає по механізму поверхневої гетеродифузії, але повільніше, ніж це передбачено теорією, внаслідок специфічної структури а-С плівок, яка містить багато структурних дефектів. Додавання міді призводить до зниження електричного опору та твердості а-С плівок.

11. При магнетронному осадженні а-С плівок, які містять срібло (11 ат. %), в плівках формується ансамбль кристалічних наночастинок срібла. Відпал в вакуумі при 600 °С приводить до розвитку процесу коалесценції, швидкість якого (зміна середнього радіусу частинок з часом відпалу) виявилась більшою, ніж передбачує теорія дифузійної коалесценції. Зроблено висновок про те, що цей результат є проявом сумісної дії процесів поверхневої гетеродифузії атомів срібла та злиття малих частинок срібла внаслідок їх переміщення як цілого по поверхні а-С плівок.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Onoprienko A. A. Role of microstructure in forming thin carbon film properties / A. A. Onoprienko, L. R. Shaginyan // *Diamond Relat. Mater.* – 1994. – V.3. – P. 1132-1136.
2. Onoprienko A. A. Microstructure evolution of amorphous carbon films as a function of substrate temperature during deposition / A. A. Onoprienko, L. R. Shaginyan,

- V. G. Vysotsky, V. V. Artamonov, M. Ya. Valakh // *Functional Mater.* – 1999. – V.6. – P. 851–855.
3. Shaginyan L. R. Role of ion bombardment in forming CN_x and CN_xH_y films deposited by r.f-magnetron reactive sputtering and ECR plasma activated CVD methods / L. R. Shaginyan, A. A. Onoprienko, V. M. Vereschaka, F. Fendrych, V. G. Vysotsky // *Surf. Coat. Technol.* – 1999. – V.113. – P. 134–139.
 4. Jastrabik L. Deposition conditions and composition and structure relationships for nitride carbon films obtained by ECR plasma-assisted CVD and reactive rf magnetron sputtering / L. Jastrabik, L. Soukup, L. R. Shaginyan, A. A. Onoprienko. // *Surf. Coat. Technol.* – 2000. – V.123. – P. 261–267.
 5. Shaginyan L. R. Influence of different physical factors on microstructure and properties of magnetron sputtered amorphous carbon films / L. R. Shaginyan, A. A. Onoprienko, V. F. Britun, V. P. Smirnov // *Thin Solid Films.* – 2001. – V.397. – P. 288–295.
 6. Шагинян Л.Р. Микроструктура и свойства а-С пленок, осажденных в условиях ионной бомбардировки / Л. Р. Шагинян, А. А. Оноприенко, В. Ф. Бритун, В. П. Смирнов // *Порошковая металлургия.* – 2001. – №5–6. – С. 106–112.
 7. Onoprienko A. A. Resistivity of non-doped and boron doped magnetron sputtered carbon films / A. A. Onoprienko, V. V. Artamonov, I. B. Yanchuk // *Functional Materials.* – 2002. – V.9. – P. 540–545.
 8. Новоселова И. А. Электрохимическое поведение борсодержащих пленок аморфного углерода / И. А. Новоселова, Е. Н. Федоришена, А. А. Оноприенко, Э. В. Панов // *Укр. хим. журн.* – 2002. – Т.68. – С. 32–36.
 9. Onoprienko A. A. Effect of deposition and anneal temperature on the resistivity of magnetron sputtered carbon films / A. A. Onoprienko, V. V. Artamonov, I. B. Yanchuk // *Surf. Coat. Technol.* – 2003. – V.172. – P. 189–193.
 10. Оноприенко А. А. Зависимость электросопротивления и микроструктуры углеродных пленок от условий осаждения / А. А. Оноприенко, И. Б. Янчук // *Порошковая металлургия* – 2005. – №9/10. – С. 106–113.
 11. Onoprienko A. A. Electrical resistivity and real structure of magnetron sputtered carbon films / A. A. Onoprienko // *Carbon: The Future Materials for Advanced Technology Applications.* Springer–Verlag, Berlin, Heidelberg. – 2006, –P. 175–186.
 12. Onoprienko A. A. Effect of magnetron discharge power on the resistivity and microstructure of carbon films / A. A. Onoprienko, V. V. Artamonov, I. B. Yanchuk // *Surf. Coat. Technol.* – 2006. – V.200. – P. 4174–4178.

13. Оноприенко А. А. Температурная зависимость механических свойств аморфных углеродных пленок, нанесенных магнетронным распылением / А. А. Оноприенко, И. Б. Янчук // Порошковая металлургия. – 2006. – №3/4. – С. 98–105.
14. Onoprienko A. A. Study on resistivity and microstructure of magnetron sputtered a-C:Si films / A. A. Onoprienko, V. V. Artamonov, I. B. Yanchuk. // Functional Materials. – 2006. – V.13. – P. 652–655.
15. Onoprienko A. A. Structure evolution on annealing of copper-doped carbon film / A. A. Onoprienko, N. I. Danilenko, I. A. Kossko // Thin Solid Films. – 2007 – V.515. – P. 6672–6675.
16. Onoprienko A. A. Microstructural study of composite C-Cu films deposited by dc magnetron sputtering / A. A. Onoprienko, N. I. Danilenko, I. A. Kossko, V. F. Gorban // Surf. Coat. Technol. – 2008. – V.202. – P. 1728–1732.
17. Оноприенко А.А. Исследование эволюции при отжиге слоистых композиционных С-Сu пленок / А. А. Оноприенко, Н. И. Даниленко // Порошковая металлургия. – 2009. – №1/2 – С. 119–127.
18. Onoprienko A. A., Relationship between structure and electrical resistivity in nanostructured copper-containing carbon films / A. A. Onoprienko., I. B. Yanchuk, I. A. Kossko // Surf. Coat. Technol. – 2010. – V.204. – P. 4091–4094.
19. Оноприенко А. А. Термическая стабильность наноразмерных композиционных С/Cu пленок / А. А. Оноприенко, Н. И. Даниленко // Порошковая металлургия – 2010. – №1/2. – С. 66–71.
20. Оноприенко А.А. Влияние отжига на микроструктуру композиционных пленок углерод/медь, осажденных методом магнетронного распыления / А. А. Оноприенко, И. А. Косско // Наноструктурное материаловедение. – 2012. – №1. – С. 31–36.
21. Onoprienko A. A. Annealing effects in Ag-doped amorphous carbon films deposited by dc magnetron sputtering / A. A. Onoprienko, M. I. Danylenko // Surf. Coat. Technol. – 2012. – V.206. – P. 3450–3453.
22. Onoprienko A. A. Annealing effects in nanostructured carbon-copper films / A. A. Onoprienko // Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Applications, Nova Science Publishers, New York. – 2013. – P. 281–295.
23. Оноприенко А. А. Влияние температуры на формирование структуры композиционных пленок С-Сu, осажденных магнетронным методом / А. А. Оноприенко, И. Б. Янчук, А. В. Ефанов, М. А. Скорик // Наноструктурное материаловедение. – 2014. – №3-4. – С. 30–35.

24. Onoprienko A. A. Role of microstructure in forming thin carbon film properties / A. A. Onoprienko, L. R. Shaginyan // 4th European Conference on Diamond, Diamond-like and Relat. Mater., Sept. 20-24, 1993, Albufeira, Portugal. – P. 9.094.
25. Onoprienko A. A. Role of substrate bias type (DC or RF) in forming C-N and C-N-H films properties deposited by reactive magnetron sputtering and ECR plasma-assisted CVD methods / A. A. Onoprienko, L. R. Shaginyan // 8th European Conference on Diamond, Diamond-like and Relat. Mater., August 3-8, 1997, Edinburgh, Scotland. – P. 9.072.
26. Оноприенко А.А. Исследование структуры и свойств а-С пленок, полученных магнетронным распылением в условиях ионной бомбардировки / А. А. Оноприенко, Л. Р. Шагинян, В. Ф. Бритун // 4-й Международный симпозиум по алмазным пленкам и родственными материалам, 20-25 сентября, 1999 г., Харьков. – С. 158.
27. Onoprienko A. A. Microstructure of a-C films deposited by magnetron sputtering under ion bombardment / A. A. Onoprienko, L. R. Shaginyan, V. F. Britun // European Congress & Exhibition – PM2001, October 22-24, 2001, Nice, France. – P. 335–338.
28. Onoprienko A. A. Effect of doping on the resistivity and microstructure of carbon films / A. Onoprienko, V. Artamonov, I. Yanchuk // Intern. Conf. “Science for Materials in the Frontier of Centures: Advantages and Challenges”, November 4-8, 2002, Kiev, Ukraine. – P. 270–271.
29. Оноприенко А. А. Электросопротивление нелегированных и легированных бором углеродных пленок, полученных магнетронным распылением / А. А. Оноприенко, В. В. Артамонов, И. Б. Янчук // III Международная конференция “Аморфные и микрокристаллические полупроводники”. 2-4 июля 2002, С.-Петербург. – С. 84.
30. Артамонов В. В. Вплив легування атомами бору на структуру вуглецевих плівок / В. В. Артамонов, О. О. Оноприєнко, І. Б. Янчук // VII Всеукраїнська конференція “Фундаментальна та професійна підготовка фахівців з фізики”. 2002, Київ. – С. 164.
31. Novoselova I. Electrochemical behavior of diamond-like carbon film electrodes in aqueous electrolytes / I. Novoselova, E. Fedorishena, E. Panov, V. Kulikovskiy, A. Onoprienko // 203rd ECS Meeting, April 27-May 2, 2003. – Paris, France. – P. 01.
32. Оноприенко А. А. Нанотвердость квазиаморфных углеродных пленок, полученных магнетронным распылением / А. А. Оноприенко, С. Н. Дуб, И. Б. Янчук // Международная конференция “Современное материаловедение: достижения и проблемы”, 26-30 сентября 2005 г., Киев, Украина. – С. 569–570.
33. Оноприенко А. А. Влияние температуры на формирование структуры нанокпозиционных С-Si пленок / А. А. Оноприенко, И. Б. Янчук // 5-я Международная конференция “HighMatTech”, 5-8 октября 2015 г., Киев, Украина. – С. 141.

АНОТАЦІЯ

Онопрієнко О. О. Механізми формування структури та властивостей тонких плівок на основі аморфного вуглецю, які одержують магнетронним методом.
– Рукопис.

Дисертація на здобуття вченого ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ, 2016 р.

Дисертаційна робота присвячена експериментальному вивченню механізмів формування та еволюції структури та властивостей при конденсації та відпалі тонких вуглецевих плівок, одержаних магнетронним методом.

Встановлено, що осадження при температурі підкладки в інтервалі 20-400 °С приводить до формування аморфних (а-С) плівок. Мікроструктуру таких плівок формують кластери малого (1-2 нм) розміру, які складаються із неупорядковано розташованих та викривлених кілець типу ароматичних Із підвищенням температури осадження в цьому інтервалі в плівках формується все більше правильних 6-атомних кілець, які розташовуються в кластерах із більшим ступенем упорядкування. При підвищенні температури конденсації вище 500 °С на підкладці одразу осаджуються плівки, які складаються із нанокристалів графіту. Відпал в інтервалі 50-650°С а-С плівок, осаджених при низькій температурі, не змінює в цілому структуру плівок, а вище 650°С в структурі плівок утворюються графітоподібні фрагменти. Твердість та пружний модуль а-С плівок знижуються із підвищенням температури конденсації, але не змінюються із температурою відпалу в інтервалі 50-650°С.

Легування а-С плівок бором і кремнієм не змінює, в цілому, механізм формування їх структури, але призводить до уповільнення процесу перетворення кластерів в графітоподібні внаслідок додаткового викривлення кілець через те, що атоми бору та кремнію заміщують атоми вуглецю в кільцях.

Порівняння електрохімічної поведінки різних металів, алмазних плівок, легуваних бором, та одержаних в дисертаційній роботі а-С:В плівок в реакції окислення-відновлення в розчині $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ показало, що а-С:В плівки є перспективними для використання в електрохімічній промисловості в якості електродів.

При осадженні на підкладки при низькій температурі а-С плівок, що містять метали (Cu, Ag), атоми металу не порушують аморфну структуру плівок. Відпал в вакуумі таких плівок або осадження при високій (600 °С) температурі приводить до виділенні атомів металу в частинки як на поверхні плівок, та і в їх об'ємі. В ансамблях частинок на поверхні плівок розвивається процес коалесценції по механізму поверхневої гетеродифузії (для частинок Cu) або змішаному механізму поверхневої гетеродифузії та злиття малих частинок внаслідок їх переміщення як цілого по поверхні плівок та зіткнення.

Ключові слова: метод магнетронного розпилення, аморфна вуглецева плівка, структура, електричний опір, механічні властивості, легування, електронна мікроскопія, електронографія, коалесценція, дифузія.

АННОТАЦИЯ

Оноприенко А. А. Механизмы формирования структуры и свойств тонких пленок на основе аморфного углерода, получаемых магнетронным методом.
– Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2016 г.

Диссертационная работа посвящена экспериментальному изучению механизмов формирования структуры и свойств при конденсации и отжиге тонких монофазных, а также содержащих неметаллические (B, N, Si) и металлические (Cu, Ag) добавки углеродных пленок, осажденных магнетронным методом.

Используя методы комбинационного рассеяния света, электронографии, Оже-электронной спектроскопии, электронно-зондового микроанализа, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, оптической микроскопии, наноиндентирования и измерения электросопротивления, прослежена эволюция структуры углеродных пленок в зависимости от параметров конденсации (температуры подложки, энергии конденсирующихся частиц, мощности магнетронного разряда).

Установлено, что при осаждении магнетронным на постоянном токе методом при температуре подложки в интервале 20-400°C формируются аморфные углеродные (a-C) пленки с преимущественно sp^2 связями между атомами углерода. Микроструктуру таких пленок образуют кластеры малого (1-2 нм) размера, состоящие из неупорядоченно расположенных и искаженных колец типа ароматических. Кластеры также взаимно не упорядочены. С повышением температуры осаждения в этом интервале в пленках образуется все больше правильных 6-атомных колец, которые располагаются в кластерах с большей степенью упорядочения. При этом кластеры также претерпевают взаимное упорядочение, но их размер остается неизменным. Упорядочение колец внутри кластеров и самих кластеров происходит в направлении, параллельном плоскости подложки. Повышение температуры конденсации выше 500°C приводит к смене механизма формирования пленок, и на подложках непосредственно формируются пленки, состоящие из нанокристаллов графита. Отжиг в интервале 50-650°C a-C пленок, осажденных при низкой температуре, не меняет, в целом, структуру пленок, но при отжиге выше 650°C в структуре пленок образуются графитоподобные фрагменты.

Обнаружено явление анизотропии электросопротивления в a-C пленках, степень которой зависит от температуры подложки при конденсации. Механические свойства (твердость и упругий модуль) пленок снижаются с увеличением температуры конденсации, но не меняются с температурой отжига в интервале 50-650°C.

При осаждении a-C пленок магнетронным методом два конкурирующих процесса влияют на растущую пленку: нагрев от плазмы разряда и воздействие

атомов/ионов с определенной энергией. Нагрев способствует упорядочению (графитизации) структуры пленок, а воздействие энергетичных атомов/ионов – ее разупорядочению.

Легирование а-С пленок бором и кремнием не изменяет, в целом, механизм формирования их структуры, но приводит к замедлению процесса преобразования кластеров в графитоподобные из-за дополнительного искажения колец вследствие замещения атомов углерода в кольцах атомами бора и кремния. Как следствие этого электросопротивление легированных пленок возрастает.

Сравнение поведения электродов, изготовленных из разных материалов (металлов, алмазных пленок, легированных бором, и полученных в настоящей работе а-С:В пленок), в реакции окисления-восстановления в растворе $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ показало, что электрохимическая активность а-С:В пленок такая же, как алмазных пленок. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что а-С:В пленки перспективны для использования в электрохимической промышленности в качестве электродов как альтернативу электродам, изготовленным из дорогостоящих материалов.

При осаждении на подложку при низкой температуре а-С пленок, содержащих медь, атомы металла равномерно распределяются в углеродной матрице, не нарушая ее аморфную структуру. Внедрение меди приводит к снижению твердости пленки вследствие пластифицирующего действия меди и снижению электросопротивления пленок. Отжиг в вакууме или осаждение при высокой (600°C) температуре подложки приводит к выделению атомов металла в частицы как в объеме, так и на поверхности пленок. При продолжительном отжиге в ансамбле частиц меди на поверхности пленок развивается процесс коалесценции по механизму поверхностной гетеродиффузии. Коалесценция протекает медленнее, чем предсказывает теория, из-за специфической структуры а-С пленок, содержащей большое количество структурных дефектов.

Микроструктура а-С:Ag пленки, содержащей 11 ат. % серебра, характеризуется ансамблем кристаллических наночастиц серебра в а-С пленке-матрице. Отжиг при 600°C в вакууме также приводит к выделению частиц серебра на поверхности пленок и развитию процесса коалесценции. Скорость изменения среднего диаметра частиц со временем отжига оказалась выше, чем предсказывает теория диффузионной коалесценции. Предполагается, что этот результат обусловлен совместным проявлением эффектов прямого столкновения и слияния малых частиц серебра и диффузии атомов серебра по поверхности углеродной пленки.

Ключевые слова: метод магнетронного распыления, аморфная углеродная пленка, структура, электросопротивление, механические свойства, легирование, электронная микроскопия, электронография, коалесценция, диффузия.

ABSTRACT

Onoprienko A. A. Mechanisms of structure and properties formation of thin amorphous carbon based films prepared by magnetron sputtering. – Manuscript.

Thesis for the degree of Doctor of Sciences in Physics and Mathematics; speciality 01.04.07 – solid state physics. – Frantsevich Institute for Problems of Materials Science NAS of Ukraine, Kiev, 2016.

The work presents the results of experimental study of the mechanisms that govern the processes of structure and properties formation upon condensation and annealing in carbon films deposited by magnetron sputtering. The microstructure of films deposited at near room temperature is formed by small size (1-2 nm) clusters consisted of chaotically arranged and distorted rings of aromatic type. With increasing the condensation temperature in the range 20-400 °C more regular 6-atom rings form in the films, which are arranged more ordered. An increase in substrate temperature upon condensation above 500 °C results in change in the film formation mechanism, and the nanocrystalline graphite films deposit onto substrate.

Annealing in the temperature range 50-650 °C of a-C films deposited at low substrate temperature doesn't change in whole the film structure, whereas above 650 °C the graphite-like fragments form in the film structure. The hardness and elastic modulus of films decrease with increasing substrate temperature upon deposition, and don't change with annealing temperature in the range of 50-650 C.

Doping of a-C films with boron and silicon doesn't change in whole the mechanism of structure formation but slows down the process of transformation clusters into graphite-like ones in the deposition temperature range 20-400 C because of additional distortion of rings by incorporated boron and silicon atoms into them.

Comparison of electrochemical behavior in the salt solution of different metals and boron-doped diamond films with the a-C:B films obtained in present work have shown that the latter are prospective for application as electrodes in electrochemical industry.

When depositing metal-doped (Cu, Ag) films at low substrate temperature, the metal atoms are uniformly distributed within the carbon matrix and don't disturb its quasi-amorphous structure. Annealing in a vacuum of such films or deposition of the films at high (600 °C) substrate temperature results in precipitation of metal atoms in particles both in the film volume and on its surface. The process of coalescence develops within the particle ensemble located on the film surface by the surface hetero-diffusion mechanism (for Cu particles) or by the mixed mechanism of surface hetero-diffusion and simultaneous fusion of fine particles as a result of their movement as a whole onto film surface (for Ag particles).

Key words: magnetron sputtering, amorphous carbon film, structure, electrical resistance, mechanical properties, doping, electron microscopy, electron diffraction, coalescence, diffusion.

Підписано до друку 19. 10. 2016 р. Формат 60×90/16
Ум. друк. арк. 1,8. Обл.-вид. арк. 1,8
Тираж 80 прим. Замовлення № 450

Дільниця оперативної поліграфії Інституту проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України
03680, м. Київ-142, вул. Кржижановського, 3