

И.А. Косско, А.А. Оноприенко, Т.Г. Косско

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев

УГЛЕРОД. ПРИМЕРЫ РЕАЛИЗАЦИИ СВОЙСТВ



Рассмотрены примеры реализации свойств углерода в формировании приповерхностных границ раздела, определяющих механизм окислительного (нормального) износа. Рассмотрен синтез упрочняющего алмазо-лонсдейлитно-карбинового «каркаса» и графита, выполняющего функции твердой смазки на поверхности трения в среде высокодисперсного углерода. Обсуждены перспективы применения углерода в реализации концепции электроники на одном элементе, а также использования тонкопленочных структур аморфный углерод – металл для записи информации.

Ключевые слова: углерод, граница раздела, аллотропические формы углерода.

Наличие у углерода максимального (по сравнению с другими химическими элементами) числа аллотропических форм приводит, соответственно, к наибольшему многообразию проявления его свойств [1,2].

На рис. 1 представлены типичные продукты износа при окислительном (нормальном) износе при трении (а) и излом образца с частично разрушенными оксидными слоями (б). Нами установлено, что наряду со структурно-механическими факторами, способствующими отслоению образовавшихся оксидных слоев, большой вклад вносит и процесс образования углеродной аморфно-графитовой приповерхностной границы раздела, по которой и происходит отслоение оксидов от основы материала.

На рис. 2 представлен типичный случай реализации окислительного (нормального) износа с образованием аморфно-графитовой границы раздела между оксидом железа и металlosновой [3].

На рис. 3 показана поверхность керамики V_4C с растресканной стекловидной пленкой (а) и агломерированными оксидами (б). Под разрушенной пленкой оксидов боратов и бори-

тов железа также установлено формирование аморфно-графитовой границы раздела, как и в металлических образцах трения. Приповерхностная углеродная граница раздела в обоих случаях локализует процесс разрушения в тонких поверхностных слоях [4, 5].

На рис. 4 показаны примеры катастрофического разрушения поверхности материала при трении в отсутствие условий образования углеродной аморфно-графитовой границы раздела. Внедрение более твердых продуктов износа контртела стали У8А в образец бронзы БрО10Ф1 (а), катастрофический износ поверхности с образованием трещин, распространяющихся вглубь металlosновы низкоуглеродистой стали 15Г.

На рис. 5 показано экспериментальное распределение содержания углерода от поверхности отслоенного участка образца трения вглубь металlosновы стали ШХ-15.

Заниженное значение содержания углерода в приповерхностной области излома образца (75 ат. %) по сравнению с результатами анализа фронтальных областей отслоенных участков поверхности, где в спектре регистрируется только углерод, связано с недостаточной локальностью электронного зонда. В условиях необходимости достижения лучшего соотно-

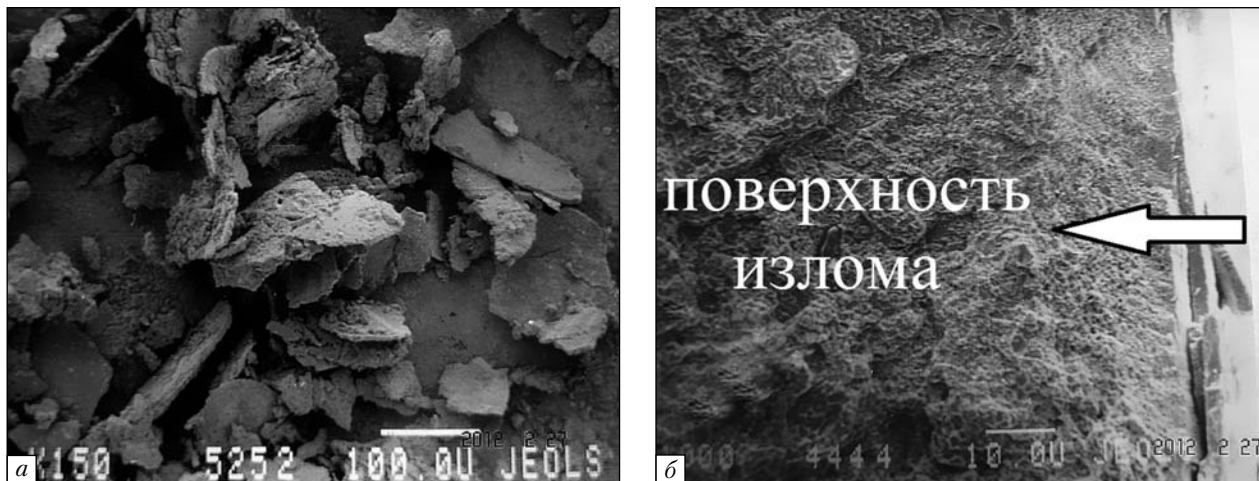


Рис. 1. Продукты износа: оксидные слои (а) и излом образца с оксидными слоями в правой части снимка (б)

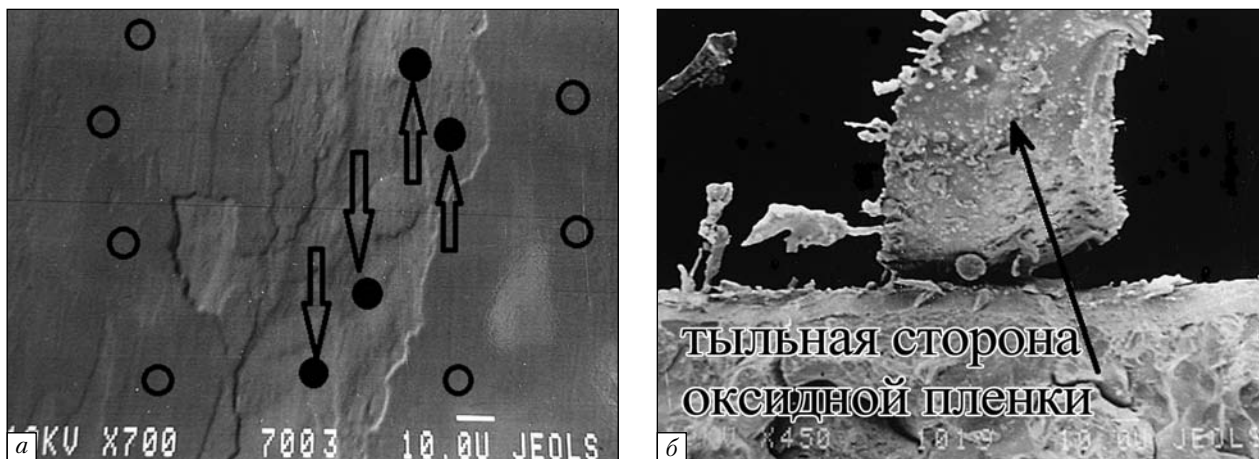


Рис. 2. Типичный вид поверхности окислительного (нормального) износа образца стали ШХ-15. Вид сверху (а) и излом образца (б). Темные метки – области анализа в отслоенной части, светлые – на поверхности оксида. Излом образца с отслоившейся тыльной стороной оксидной фазы (показана стрелкой)

шения сигнал/шум ток зонда повышается до 1 мкА. Увеличение диаметра зонда при этом до 0,7–0,9 мкм вызывает формирование сигнала от большей площади излома, что и приводит к снижению содержания углерода. Исследование отслоенных участков в режиме высокого разрешения показало наличие в спектре оже-электронов углерода двух фазовых составляющих – аморфного углерода и графита в соотношениях: графит 70–90 ат. %, аморфный углерод 10–30 ат. %. Травление ионами аргона в

течение 30–60 с с поглощенным током ионов 1 мкА и ускоряющим напряжением ионов 1 кВ снижало долю аморфной фазы до 5 ат. %. Такое уменьшение содержания аморфной фазы мы связываем с удалением адсорбированных углеводородов с поверхности отслоенных участков. Дальнейшая ионная бомбардировка приводила к началу регистрации низкоэнергетического пика оже-электронов железа в спектре на пятой минуте травления, что в данных условиях соответствовало глубине 5–7 нм.

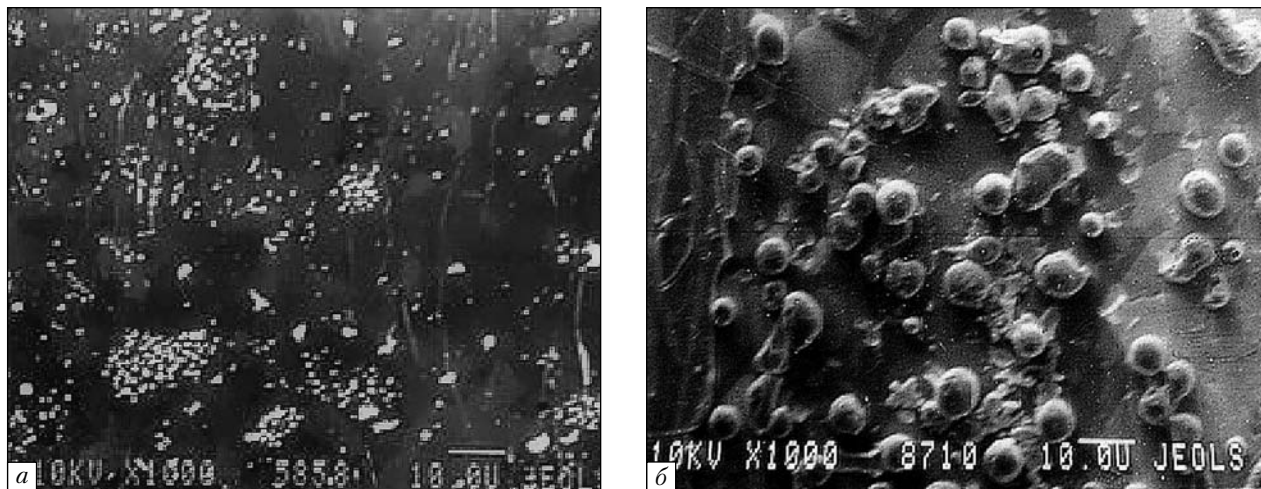


Рис. 3. Вид сверху поверхности трения керамики V_4C_3 со стекловидной пленкой оксидов с трещинами (а) и агломерированных оксидов (б)

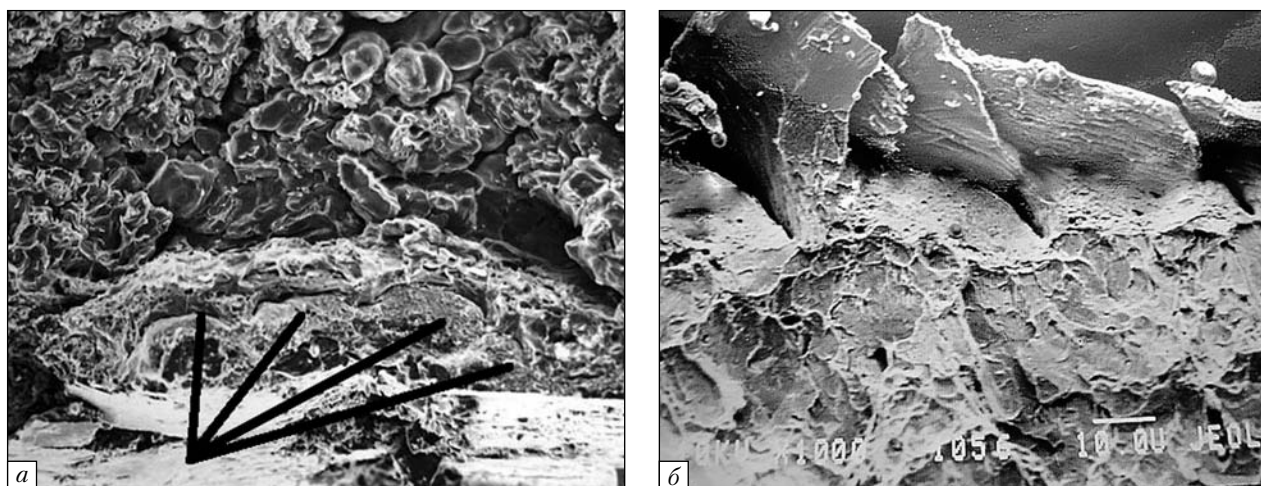


Рис. 4. Примеры катастрофического разрушения поверхности трения в отсутствие образования приповерхностной углеродной границы раздела: а – внедрение частиц более твердого контртела (поверхность трения внизу), б – износ поверхности с образованием трещин (поверхность трения сверху)

На рис. 6 представлена схема процесса окислительного износа: рост оксидной фазы, образование углеродной аморфно-графитовой границы раздела и отслаивания оксидной фазы. Фронт растущей оксидной фазы, в которой растворимость углерода предельно низка, оттесняет присутствующий в поверхностных слоях углерод в приповерхностную область. С другой стороны, повышение содержания углерода

в приповерхностной области обеспечивает восходящую диффузию за счет градиента температуры. Два встречных потока формируют границу раздела, обогащенную углеродом. Находящийся в аморфном состоянии углерод в приповерхностной границе раздела в процессе трения в условиях локальных сдвиговых напряжений и повышенных температур претерпевает фазовую трансформацию аморфный уг-

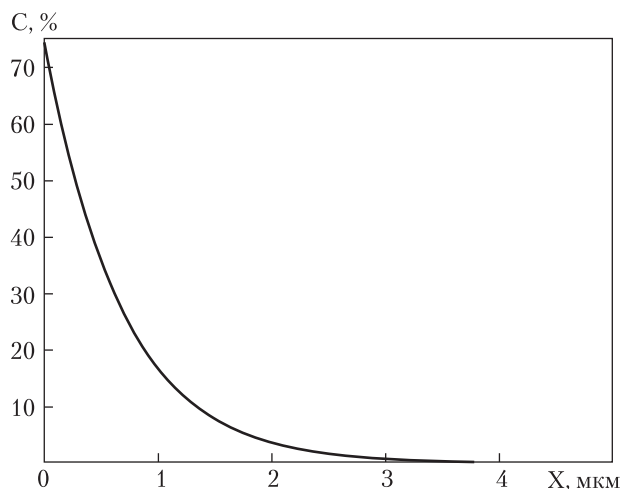


Рис. 5. Изменение содержания углерода от поверхности отслоенного участка до поверхности трения вглубь образца

лерод – графит. Ван-дер-ваальсовая (ВВ) связь в этом процессе ориентируется перпендикулярно поверхности трения. Слабая ВВ связь, наличие большого количества структурных дефектов, различие коэффициентов линейного расширения между сформированной оксидной фазой и материалосновой в условиях трения приводит к ослаблению связи *оксид–материалоснова* с последующим разрушением. На поверхность «выходит» графитовый слой, имеющий низкие значения коэффициента трения и выполняющий некоторое время роль твердой смазки. В дальнейшем он вновь оттесняется вглубь материалосновы фронтом растущей оксидной фазы. Процесс, таким образом, повторяется. Периодическая смена контактирующих слоев с оксидных на графитовые приводит к волнообразному характеру изменения коэффициента трения при окислительном изнашивании [3, 4].

Методическая работа, направленная на измерение скорости травления аморфного углерода и выполняемая при контроле времени травления ионным пучком отслоенных участков поверхности трения, позволила заключить, что толщина углеродной приповерхностной границы раздела составляет 2–3 монослоя. Толщина формируемых оксидных слоев при окис-

лительном изнашивании в зависимости от нагрузочно-скоростных параметров трения и материалов тела и контртела составляет 2–4 мкм.

Для расчета возможности формирования обогащенной углеродом границы раздела примем содержание углерода в материале равным 1 ат. %.

Количество атомов в углеродной границе раздела площадью 1 см²

$$N = \frac{4}{3 \times \sqrt{3} \times a^2}, \quad (1)$$

где a – расстояние между двумя ближайшими атомами углерода, равное 0,142 нм. Количество атомов, таким образом, в трех монослоях составляет $\sim 10^{16}$.

Количество атомов углерода, оттесненных с поверхности трения вглубь за счет роста оксидной фазы, определяется содержанием углерода в основе материала и толщиной пленки оксида и, согласно расчетам, составляет $2 \div 3 \times 10^{17}$ атомов. Данная оценка не учитывает вклад содержания углерода на поверхности материалов тела и контртела в адсорбированных слоях углекислого газа и углеводородов, что повышает содержание углерода. Не учтен также вклад восходящей диффузии в приповерхностную область за счет градиента температуры.

Часть оттесненных в приповерхностную область атомов углерода вследствие градиента концентрации по диффузионному механизму поступает вглубь материала, формируя встречный поток восходящей диффузии в приповерхностную область, где температура наиболее высокая. Два встречных потока углерода формируют границу раздела, обогащенную углеродом.

Оценить термодиффузию можно в рамках теории Онсагера, в которой поток i -го свойства (j_i) зависит от всех термодинамических сил, действующих в системе

$$j_i = \sum_k L_{ik} X_k, \quad (2)$$

где X_k – термодинамические силы, т. е. градиенты свойств, а L_{ik} – кинетические коэффициенты или коэффициенты Онсагера. Ограничимся рассмотрением двух потоков: потока атомов

примеси (j_1) и потока тепла (j_2). Запишем иско-
мое уравнение в виде

$$j_1 = -L_{11}RT\nabla \ln C - \frac{L_{12}}{T}\nabla T, \quad (3)$$

$$j_2 = -L_{22}RT\nabla \ln C - \frac{L_{21}}{T}\nabla T, \quad (4)$$

где C – концентрация примеси, R – газовая по-
стоянная, T – температура.

В стационарном состоянии для одномерно-
го случая получаем выражение

$$\frac{d \ln C}{dt} = \frac{-Q^*}{RT^2}, \quad (5)$$

где Q^* – теплота переноса, для углерода в α -Fe
 $Q^* = -96$ кДж/моль.

После установления равновесия в системе
данное уравнение описывает распределение
содержания углерода по глубине. Данное при-
ближение не учитывает вклад реактивной диф-
фузии, проходящей при трении в условиях,
далеких от равновесных.

На рис. 7 и 8 показаны результаты исследо-
ваний трения различных материалов (стали
ШХ-15, 18ХГТ, бронзы 010Ф1) в среде высоко-
дисперсного углерода (ВДУ). Установлено об-
разование на поверхности углеродных вклю-
чений с размерами 0,01–0,5 мкм, имеющих про-
чную связь с поверхностью. На экстракцион-
ной реплике видны отпечатки таких включений
(рис. 7, а). Исследование с помощью локальной
оже-электронной спектроскопии и просвечи-
вающей электронной микроскопии позволило
говорить о формировании алмазо-карбиново-
го «каркаса» на поверхности трения. Запись
локальных спектров оже-электронов высоко-
го разрешения в областях между образова-
нными микровключениями показала наличие
углерода в графитовом фазовом состоянии
(рис. 7, б). Очевидно, что структурно-хими-
ческая адаптивная поверхность сформирова-
лась благодаря двум факторам: наличию ВДУ
в особом агрегатном состоянии, далеком от
равновесного, и локальным ударно-сдвиговым
напряжениям в условиях трения [6].

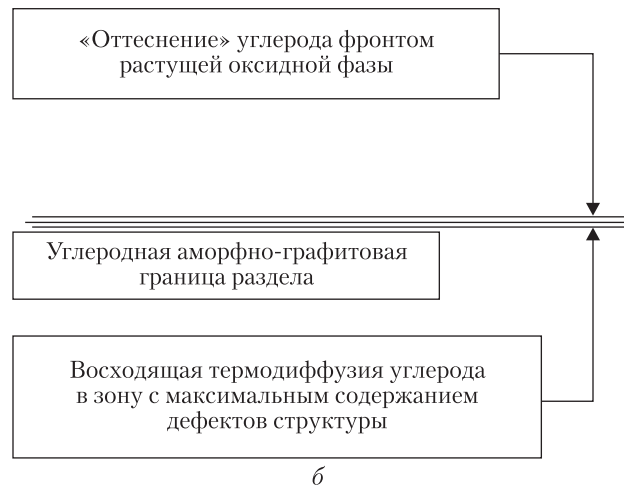
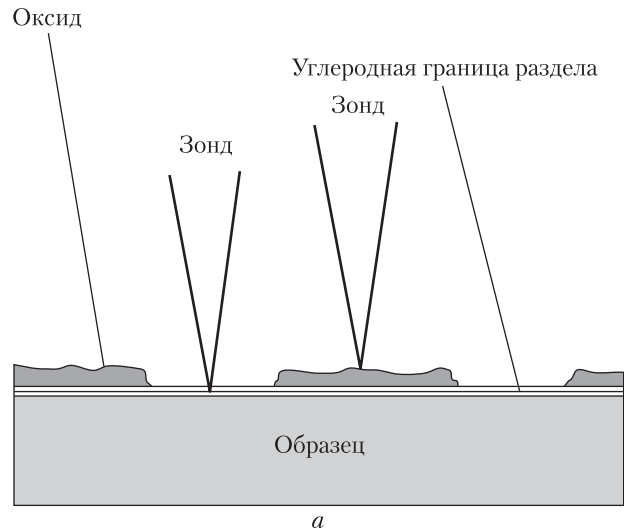


Рис. 6. Иллюстрация образования углеродной приповерхностной границы раздела (а) с основными механизмами, приводящими к ее формированию (б)

Актуальным в настоящее время является направление сверхплотной записи информации с использованием углеродных пленок, легированных металлами. Исследователи центра Arizona State's Center for Applied Nanoionics (CANi), Tempe (Аризона) разработали новый тип энергонезависимой резистивной памяти с высокой плотностью записи [7]. В отличие от предлагавшихся ранее устройств, выполняющих такие же функции, в новом варианте используются традиционные методы изготовле-

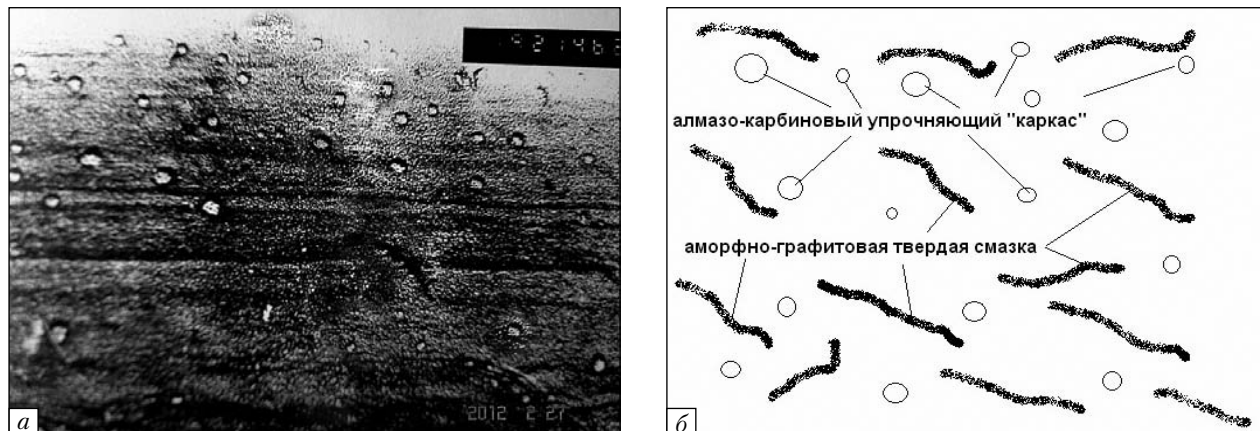


Рис. 7. «Оттиск» углеродного упрочняющего «каркаса» в экстракционной реплике (а), иллюстрация адаптации поверхности в условиях трения материалов в среде ВДУ (б)

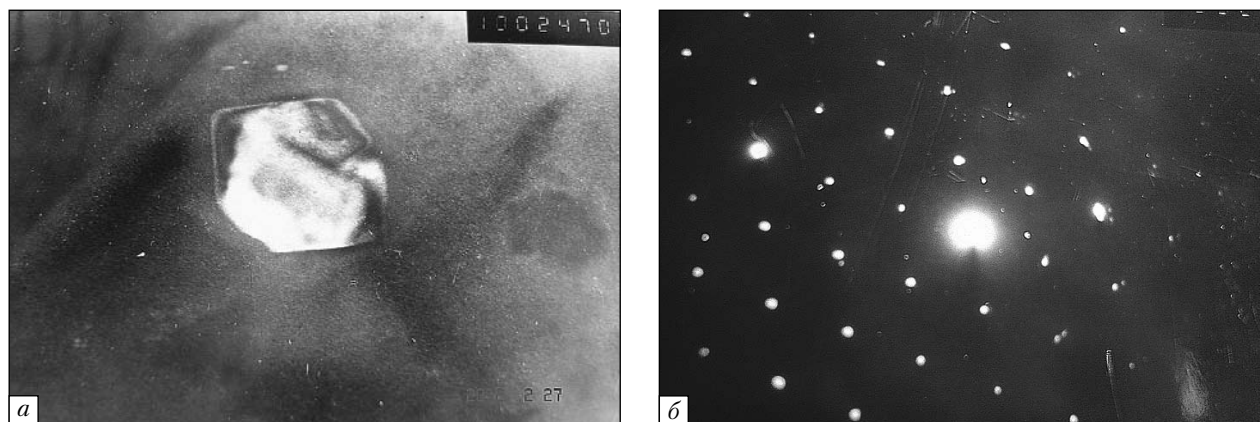


Рис. 8. Светлопольное изображение частицы карбина в экстракционной реплике (а) с дифракционной картиной (б)

ния. Новый вид памяти потребляет меньше энергии, обладает большим быстродействием и большей емкостью при приемлемой стоимости изготовления. Идея предлагаемого метода состоит в том, что полупроводниковые ключи переключаются из состояния с высоким сопротивлением в состояние с низким сопротивлением и наоборот не с помощью электронов, а с помощью подвижных ионов. Такие состояния используются для считывания данных с ячейки памяти.

Исследователи подчеркивают, что каждая ячейка памяти может хранить несколько бит данных, а это значит, что таким устройствам

нужна значительно меньшая полезная площадь кристалла по сравнению с традиционными динамическими ОЗУ, чтобы обеспечить заданную емкость. Кроме того, данное ОЗУ потребляет значительно меньше энергии. У авторов существенным преимуществом предлагаемого решения было то, что в отличие от других вариантов построения резистивной памяти, в которых зачастую используются экзотические дорогие материалы, здесь используется медь (Cu) и двуокись кремния (SiO₂). Применяя эту технологию, исследователи смогут перемищать между двумя электродами объект размером с вирус. Переводя полупроводниковый

ключ в положение с высоким или низким сопротивлением, меняют значение бита данных с 0 на 1 или наоборот. Именно применение легирования SiO_2 небольшим количеством Cu и является главной отличительной чертой данного решения.

Частицы меди можно переводить в разные электронные состояния – от состояния с низким сопротивлением до состояния с высоким. Благодаря этому каждая ячейка может запомнить несколько бит данных (напр., с помощью 4 или 8 состояний с разным сопротивлением), когда каждое из состояний соответствует определенному порядку двоичной последовательности при записи.

Наши исследования показали, что наиболее перспективной комбинацией для резистивной записи является легирование титаном или медью тонких пленок аморфного углерода [8]. Переход в различное структурное состояние кластера углерод–медь (а значит, и локального резистивного состояния) происходит при воздействии электронного или ионного зонда. Перспективным является также способ создания отражающих структур в комбинации *углерод–металлы* при агломерации атомов металла под воздействием записывающего зонда.

На рис. 9 представлена схема реализации основных элементов микроэлектроники с использованием одного химического элемента – углерода. Основой осуществления этого служит трансформация свойств аморфного углерода под воздействием локального электронного или ионного облучения с энергией в пределах $100\text{--}120\text{ мкА/см}^2$ [9]. Варьируя дозу облучения, можно формировать простейшую микроэлектронную структуру. Роль теплоотводящего элемента (подложки) в данном случае может выполнять алмазная пленка. Аморфный углерод толщиной от 50 нм является исходным материалом для дальнейшего формирования различных элементов микроэлектроники.

В работе [10] исследована возможность создания электропроводных полос в гидrogenизированных углеродных ($a\text{-C:H}$) пленках пос-

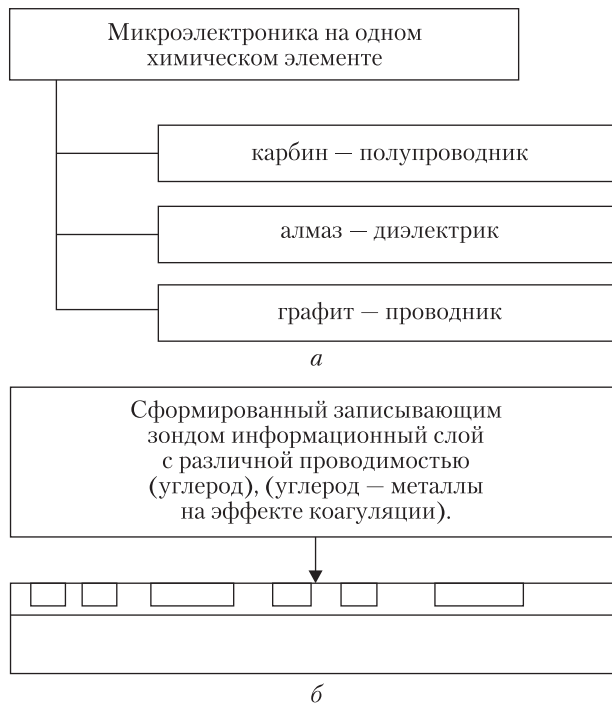


Рис. 9. Основные фазовые составляющие для микроэлектроники на одном химическом элементе (а), реализация резистивных свойств аллотропических форм углерода и эффекта коагуляции металлов в углеродной пленке для записи информации (б)

редством трансформации исходной аморфной структуры в графитовую фазу под воздействием сканирующего лазерного луча. Пленки $a\text{-C:H}$ толщиной 1 мкм, содержащие до 20 % водорода, осаждались на кремниевую подложку. Удельное сопротивление пленок составляло $\rho = 8 \cdot 10^8\text{ Ом} \cdot \text{см}$. Луч Ag -лазера ($\lambda = 488\text{ нм}$) с гауссовским распределением интенсивности фокусировался на поверхности образцов в пятно диаметром 38 мкм, и проводилось сканирование заданной поверхности со скоростью 100 мкм/с. Заметные в оптическом микроскопе изменения структуры поверхности происходили при превышении пороговой мощности лазера $P = 500\text{ мВт}$.

Удельное сопротивление сформированных полос составило $\rho = (4,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}\text{ Ом} \cdot \text{см}$, т. е. оказалось более чем на 10 порядков ниже начального значения. Поскольку значение сопро-

тивления, типичного для графита ($\rho = 10^{-3} - 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$), не было достигнуто, то можно предположить, что пленка трансформировалась в состояние, промежуточное между аморфным состоянием и графитом. Изучалось также изменение отражательной способности пленки в зоне облучения. Резкий спад степени зеркального отражения лазерного луча от пленки от 15 до 7 % происходил в диапазоне мощностей лазерного излучения 400–500 мВт.

Алмазные полупроводниковые структуры с активной непроводящей зоной являются весьма перспективными компонентами устройств, используемых в электронике. Основным преимуществом таких структур является, прежде всего, низкая концентрация дефектов в непроводящей активной зоне по сравнению с легированной зоной, что позволяет достигнуть высокой подвижности носителей в алмазе. Кроме того, в таких структурах снимаются ограничения, связанные с глубокими акцепторными уровнями бора в алмазе. Уже разработаны и описаны *p-i-m*- и *p-i-n*-диоды, *p-i-p*-структуры, *p-i-p*-полевые транзисторы [10]. Применение алмаза в качестве рабочей зоны позволяет существенно улучшить рабочие параметры активных устройств. Слоистые алмазные пленки могут служить в качестве химических датчиков для измерения концентрации водорода, кислорода и многих других химических веществ [11]. Исследуется возможность использования пластин поликристаллического алмаза, на поверхности которого имеется специально созданная пирамидальная структура, в качестве эмиттеров электронов (напр., в вакуумных диодах). На таких структурированных алмазных пластинах был получен ток эмиссии 0,1 мА при напряженности поля $< 10 \text{ В/мкм}$. В этом случае напряженность поля, необходимая для электронной эмиссии, ниже, чем на эмиттерах, изготовленных из Si, Ge, GaAs.

Большой практический интерес связан с возможностью измерения и использования ультрафиолетового (УФ) излучения. Традиционно УФ-датчики изготавливают из Si, CdS и GaAs,

однако они имеют низкую радиационную стойкость и для их работы зачастую необходимо применять криогенную технику [12]. Наличие широкой запрещенной зоны, высокой теплопроводности и радиационной стойкости алмаза делает его перспективным материалом для применения в качестве датчиков излучения.

В работе [13] рассмотрены вопросы атомной структуры и свойств наноразмерных углеродных материалов, а также области применения таких материалов. Наноразмерные трубки в виде кольца для постоянного тока, нанокапсулы, доставляющие лечебные вещества в необходимую область организма, сверхпроводники с использованием C_{60} , накопителей водорода, нанодиоды, нанороботы, наноспираль – далеко не полный перечень областей применения этих материалов.

Важная сфера применения – использование углеродных наноразмерных трубок для сверхтонких дисплеев с полевой эмиссией [14]. Углеродные наноразмерные трубки расположены перпендикулярно металлическим микропедесталам, предварительно полученным методом стандартной фотолитографии. При высоких напряженностях более 3 В/мкм достигается яркость более 1600 Кд/м². Толщина герметизированного слоя дисплея составляет 200 мкм, общая толщина дисплея, включая двухсторонние стеклянные слои, – 2,4 мм.

Принципиальным в формировании элементов микроэлектроники, где требуется создание углеродных наноразмерных структур с различным фазовым состоянием, является то, что такая фазовая трансформация алмазоподобных пленок может быть проведена с использованием лазерного луча [15].

Исследованию сопутствующих артефактов процессу магнетронного осаждения углеродных тонких пленок в условиях ионной бомбардировки и нагрева подложки посвящены работы [16, 17].

ВЫВОДЫ

Фундаментальным свойством углерода является его исключительная роль в структурно-

адаптационном процессе при различных внешних воздействиях. Наиболее ярко это проявляется в условиях трения при образовании графито-графеновых приповерхностных границ раздела, алмазо-карбино-графитового «каркаса», выполняющего функцию упрочнения поверхности и одновременно функцию, приводящую к снижению коэффициента трения за счет формирования графитовых ламелей, выполняющих роль твердой смазки. Наличие максимального числа аллотропических форм углерода, принципиальная возможность трансформировать фазовое и резистивное состояние тонкой углеродной пленки позволяют использовать его для создания элементов микроэлектроники и записи информации.

ЛІТЕРАТУРА

1. Коршак В.В. Карбин – новая аллотропная форма углерода // Вест. АН СССР. – 1978. – С. 70–78.
2. Станкевич И.В., Никеров М.В., Бочар Д.А. Структурная химия кристаллического углерода: геометрия, стабильность, электронный спектр // Успехи химии. – 1984. – Т. L111, Вып. 7. – С. 1101–1124.
3. Косско И.А., Брик В.Б. Формирование обогащенной углеродом границы раздела металл – оксид при окислительном изнашивании // Сб. Современные проблемы физического материаловедения. – К.: Ин-т пробл. материаловедения АН Украины, 1990. – С. 128–132.
4. Косско И.А. Оже-микроскопический анализ вторичных структур на поверхности керамических и металлических материалов, формируемых при трении в воздушной и углеродсодержащей средах: Дис. ... канд. техн. наук. – Киев: КИИГА, 1982. – 165 с.
5. Косско И.А., Gogotsi Yu.G., Kovaltchenko A.M. Tribochemical interaction of boron carbides against steel // Wear. – 1992. – Vol. 154. – P. 133–140.
6. Косско И.А., Бершадский Л.И., Кутелия Э.Р. и др. Оже-спектральный анализ пленок, формирующихся при трении металлов, содержащих высокодисперсный углерод // Сообщения АН ГССР. – 1989. – Т. 131, № 3. – С. 489–492.
7. Puthentharam S.C., Schroder D.K., Kozicki M.N. Inherent diode isolation in programmable metallization cell resistive memory elements // Applied Physics A: Materials Science & Processing. – 2011. – Vol. 102. – P. 4817–4826.
8. Onoprienko A.A., Kosko I.A., Yanchuk I.B. Relationship between structure and electrical resistivity in nanostructured copper-containing carbon films // Surface@Coating Technology. – 2010. – Vol. 204. – P. 4091–4094.
9. Савченко Ф. Модификация свойств аморфного углерода ионным облучением: Дис. ... канд. ф.-м. наук. – М.: Моск. гос. ун-т, 1986. – С. 177.
10. Melnikov A.A., Varichenko V.S. Diamond based p-i-n transistor. In Diamond & Diamond-Like Films Applications / ed. by P.J. Gielisse. – 1998. – P. 3–8.
11. Davidson J.D., Kang W.P. Diamond as an active sensor material // In Diamond & Diamond-Like Films Applications / ed. by P.J. Gielisse. – 1998. – P. 9–24.
12. Tochitsky E.I., Beliaevsky N.M., Seirirovitch O.G. et al. UV – sensors from diamond – like carbon films // In Diamond & Diamond-Like Films Applications / ed. by P.J. Gielisse. – 1998. – P. 46–50.
13. Oku T., Narita I., Nishiwaki A., Koi N. Formation, atomic structures and properties of carbon nanocage materials // In Carbon the future material for advanced technology applications / ed. by C.E. Ascheron. – Springer, 2005. – P. 187–216.
14. Lee N.S., Chung D.S., Kang I.T. et al. Application of carbon nanotubes to field emission displays // Diamond and Related Materials. – 2001. – Vol. 10. – P. 265–270.
15. Стрельницкий В.Е., Аксенов И.И. Пленки алмазоподобного углерода. – Харьков: ИПП «Контраст», 2006. – 344 с.
16. Onoprienko A.A. Electrical resistivity and real structure of magnetron – sputtered carbon films // In Carbon The future material for advanced technology applications / ed. by C.E. Ascheron. – Springer, 2005. – P. 175–186.
17. Matveeva L.A., Vasin A.V., Kosko I.A. Nanostructure of hydrogenated amorphous carbon films // Int. J. Hydrogen Energy. – 1998. – Vol. 23, No. 10. – P. 848–852.

I.O. Kossko, O.O. Onoprienko, T.G. Kossko

ВУГЛЕЦЬ. ПРИКЛАДИ
РЕАЛІЗАЦІЇ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Розглянуті приклади реалізації властивостей вуглецю у формуванні приповерхневих границь розділу, що визначають механізм окиснювального (нормального) зносу. Розглянуто синтез зміцнюючого алмазо-лонсдейлітно-карбінового «каркаса» і графіту, що виконує функції твердого змащення на поверхні тертя в середовищі високодисперсного вуглецю. Обговорені перспективи вживання вуглецю в реалізації концепції електроніки на одному елементі, а також використання тонкоплівкових структур *аморфний вуглець – метал* для запису інформації.

Ключові слова: вуглець, границя розділу, аллотропічні форми вуглецю.

I.A. Kossko, A.A. Onoprienko, T.G. Kossko

CARBON. EXAMPLES
OF PROPERTY REALIZATION

Examples of realization of carbon properties in formation of section near-surface boundaries defining the mechanism of oxidizing (normal) wear are presented. Synthesis of strengthening diamond- lonsdaleite -carbene «frame» and graphite with function of solid lubricant on a friction surface in high-desperse carbon environment is reviewed. Prospects of carbon application in implementation of the concept of electronics on one element, and also use of thin-film structures of amorphous carbon – metal for data recording are discussed.

Key words: carbon, boundary of the section, allotropic forms of carbon.

Стаття надійшла до редакції 30.05.13