

УДК 53.216.2

**А. А. Оноприенко, Н. И. Даниленко, И. А. Косско**Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины  
03142, Киев, ул. Кржижановского, 3, Украина, ГСП

## СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ОТЖИГЕ В КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛЕНКАХ СИСТЕМЫ УГЛЕРОД—МЕДЬ

**Ключові слова:** аморфний вуглець, магнетронне розшлення, структура, електронна мікроскопія, плівка.

Тонка легована міддю (8 %, атомна частка Cu) вуглецева плівка нанесена магнетронним розшленням на постійному струмі в аргонівій плазмі складової (графіт + мідь) мішені на підкладку з монокристалічного (100) NaCl за кімнатної температури. Еволюція мікроструктури плівки при відпалі у вакуумі при 600 °C досліджена методами просвітлювальної електронної мікроскопії та електронографії. Нанесена плівка була аморфною з рівномірним розподілом атомів міді в об'ємі плівки. Відпал призвів до утворення ансамблю мідних частинок у плівці з наступною їх коалесценцією за дифузійним механізмом, у результаті чого щільність частинок зменшувалась, а їх середній розмір зростав із часом відпалу. Коалесценція відбувалася шляхом змішаного механізму об'ємної та поверхневої дифузії атомів міді у вуглецевій плівці, яка вміщувала велику кількість структурних дефектів, унаслідок чого середній розмір частинок в ансамблі змінювався за законом  $\bar{R}^5 \sim 1$ .

### Введение

Аморфные углеродные (а-С) пленки перспективны с прикладной точки зрения благодаря комбинации специфических свойств: большой твердости, химической инертности, высокому электросопротивлению и широкой запрещенной зоне. Для практического применения необходимо знать, как конкретное свойство а-С пленки зависит от условий осаждения, каковы механизмы формирования и эволюции структуры, поскольку именно структура определяет свойства пленок.

Одним из путей влияния структуры пленок является легирование различными элементами (как металлами, так и неметаллами). Для легирования а-С пленок пользуются методами химического осаждения из паровой фазы [1, 2], ионной имплантации уже осажденных пленок [3], осаждения из сепарированного по массе ионного пучка [4, 5], магнетронного распыления [6, 7] и вакуумного катодно-дугового распыления [8]. В качестве легирующих используют элементы как инертные к углероду (например, Au, Pt, Cu [2, 5, 6]), так и образующие карбиды (например, Si, Ni, Ti, Cr [1, 7, 8]).

Углеродные пленки, легированные металлом, могут быть использованы в качестве износостойкого материала с низким коэффициентом трения, а также в электрохимии. В связи с этим

были проведены исследования влияния легирования разными металлами на механические и трибологические свойства углеродных пленок [2, 7—10]. Были также исследованы электрохимические свойства тонких композиционных Pt-DLC пленок [6].

При осаждении а-С пленок часто возникает проблема, связанная с высокими сжимающими напряжениями, которые приводят к отслаиванию пленок от подложки, когда толщина пленки становится больше некоторого критического значения. Снизить внутренние напряжения можно путем введения в а-С матрицу нового элемента, например меди, поскольку это очень пластичный металл, не образующий твердые карбиды. В работе [10] показано, что добавление небольшого количества атомов меди (отношение  $Cu:C < 1:100$ ) в а-С:Н пленку приводит к увеличению ее микротвердости и адгезии к кремниевой подложке. В то же время в работе [2] добавление 11 (атомная доля) меди в а-С:Н пленку привело к снижению ее микротвердости, увеличению критической нагрузки отрыва от подложки, снижению внутренних напряжений и увеличению вязкости. В работе [10] исследованы оптические свойства пленок медь-углеродных и показано, что атомы меди не только пассивируют оборванные связи, но и создают благоприятное окружение для  $sp^3$  структуры в аморфном углероде. Однако термическая стабильность легированных медью углеродных пленок не исследована.

В настоящей работе представлены результаты изучения эволюции микроструктуры при отжиге легированных медью углеродных пленок, осажденных методом магнетронного распыления. Для исследования структуры были использованы просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и электронография (ЭГ).

### Экспериментальная часть

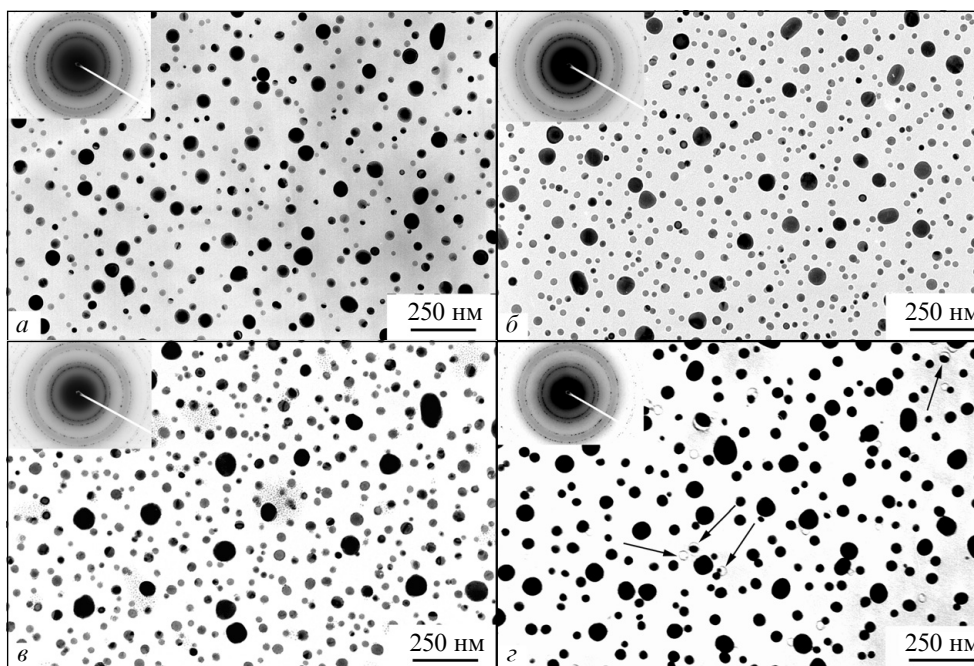
Легированная медью углеродная пленка была нанесена с помощью планарного магнетрона (на постоянном токе) путем

распыления мишени (диаметром 60 мм и толщиной 4 мм), состоящей из графита и кусочков меди. Расстояние от мишени до подложки составляло 50 мм. Для распыления использовали аргон чистотой 99,97 % при постоянном давлении 1 Па. Подложкой служил (100) скол монокристаллического NaCl. Подложка была закреплена в держателе карусельного типа, позволяющего проводить предварительное распыление мишени для удаления с ее поверхности загрязнений и стабилизации параметров магнетронного разряда. При осаждении пленки магнетрон работал в оптимальном режиме (мощность разряда 100 Вт), и это позволяло свести к минимуму неконтролируемый нагрев растущей пленки за счет излучения плазмы и бомбардировки положительно заряженными ионами [11]. Напряжение смещения на подложку специально не подавалось. В результате была осаждена пленка толщиной около 100 нм, определенной оптическим методом.

Образец для исследований был приготовлен следующим образом. Подложка NaCl с легированной медью углеродной пленкой, растворялась в воде, а затем пленка была помещена на специальную металлическую сетку. Высушенная сетка с пленкой помещалась в вакуумную камеру и отжигалась при температуре 600 °С при давлении в камере  $1,3 \cdot 10^{-3}$  Па. Периодически отжиг прерывался, и после охлаждения до комнатной температуры образец извлекался из камеры и исследовался методом ПЭМ. Такой подход позволил исследовать эволюцию структуры пленки на одном и том же образце.

### Результаты и их обсуждение

Для исследования была приготовлена углеродная пленка, содержащая 8 % (атомная доля) Cu (по данным Оже-электронной спектроскопии). ПЭМ и ЭГ показали, что такая пленка после осаждения была аморфной. В частности, электроно-



**Рис. 1.** Последовательные стадии отжига углеродной пленки, содержащей 8 % (атомная доля) Си ( $t_{\text{отж}}=600$  °С). Стрелками показаны углубления от частично или полностью растворившихся частиц меди. Время, ч:

*a* — 1; *б* — 2; *в* — 3,5; *г* — 5

грамма от такой пленки содержала лишь несколько гало, характерных для углеродных пленок, полученных данным методом в идентичных условиях. Это означает, что атомы меди равномерно распределены по объему исходной углеродной пленки. Отжиг в вакууме при 600 °С в течение 1 ч привел к радикальному изменению структуры пленки: в ней сформировался ансамбль сферических частиц, и ЭГ показала, что это наночастицы меди (рис. 1, *a*). Сферическая форма частиц меди была отчетливо видна на электронномикроскопическом изображении края углеродной пленки, свернувшейся под воздействием электронного пучка. Из распределения частиц по размерам следует (рис. 2, *a*), что после такого отжига большинство частиц имело диаметр в интервале 10—30 нм со средним по ансамблю диаметром 24,8 нм (определенным как

среднее арифметическое диаметров всех частиц, использованных для построения соответствующих гистограмм). Дальнейший отжиг в течение 1 ч привел к изменениям в ансамбле частиц: их общее количество несколько увеличилось, появилось больше частиц с диаметром в интервале 10—30 нм, образовались частицы диаметром в интервале 60—70 нм (рис. 1, *б*; 2, *б*), а средний по ансамблю диаметр частиц составил 24,5 нм. Это означает, что не все атомы меди выделились в частицы после первого отжига, и этот процесс продолжался и на втором этапе отжига. Некоторое снижение среднего размера частиц также является результатом образования новых частиц малого размера (10—30 нм в диаметре). Дальнейший отжиг в течение 1,5 ч привел к уменьшению общего количества частиц. Большинство частиц стало иметь диаметры в интервале 10—40 нм,

а средний по ансамблю диаметр увеличился до 26,5 нм. Кроме того, появились частицы диаметром в интервале 70—80 нм (рис. 1, в; рис. 2, в). После еще одного этапа отжига в течение 1,5 ч общее количество частиц еще уменьшилось, а средний по ансамблю размер частиц увеличился до 30,3 нм (рис. 1, г; рис. 2, г).

Особенности гистограмм указывают на то, что на втором этапе отжига процесс образования частиц меди прекратился, и далее происходило развитие уже только процесса диффузионной коалесценции в ансамбле частиц, т. е. роста одних частиц за счет растворения других. Об этом свидетельствует уменьшение количества малых частиц и общего количества частиц, а также увеличение среднего диаметра частиц и появление частиц большего диаметра (см. рис. 2, в, г). Подтверждением коалесценции служат также углубления в углеродной пленке, свободные от частиц, и мелкие частицы в углублениях большего размера, что свидетельствует о полном или частич-

ном растворении частиц меди в этих местах при отжиге (см. рис. 1, г).

Наблюдаемую эволюцию структуры легированных медью углеродных пленок можно объяснить в рамках концепции гетеродиффузии. Как отмечалось выше, в осажденной углеродной пленке атомы меди распределены равномерно. Ранее мы исследовали влияние температуры отжига на структурные изменения в углеродных пленках, полученных магнетронным распылением [12]. Мы установили, что нелегированные углеродные пленки, осажденные в условиях, использованных в настоящей работе, квазиаморфны с преимущественно  $sp^2$  связями между атомами углерода и состоят из нанокластеров с хаотически распределенными и искаженными ароматическими кольцами и графитовыми фрагментами внутри них. Отжиг таких пленок в вакууме даже при температурах до 650 °С приводит лишь к локальному трансформированию искаженных ароматических колец в правильные и к их взаимному упорядочению в плос-

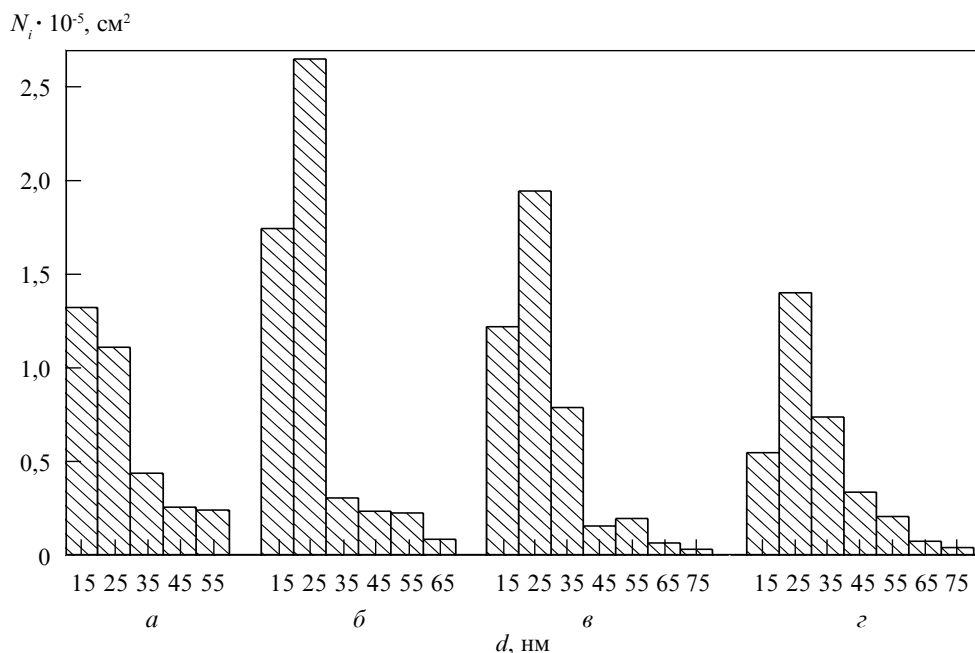


Рис. 2. Гистограммы распределения частиц меди по размерам, нормированных на единицу площади поверхности пленки, соответствующие микрофото на рис. 1

кости подложки в пределах нанокластеров без увеличения размеров графитоподобных кластеров. Эти результаты позволили сделать вывод о том, что осажденная в указанных выше условиях углеродная пленка содержит большое количество структурных дефектов и что отжиг при 650 °С не вызывает существенной реконструкции структуры пленки. Поэтому образование частиц в легированной медью углеродной пленке при отжиге при 600 °С может быть следствием лишь процесса гетеродиффузии атомов меди в углеродной пленке.

Идея расчета кинетики трехмерной диффузионной коалесценции, т.е. изменения среднего размера в ансамбле включений со временем, сформулирована в работе [13]. Авторы разработали теорию коалесценции в ансамбле включений в объеме кристалла на основании предположения о том, что изменение радиуса включения со временем является следствием его взаимодействия с обобщенным диффузионным полем атомов вещества включений. Это поле характеризуется концентрацией атомов  $\bar{\xi}$ , зависящей от функции распределения  $f(R,t)$  включений по размерам и находящейся в равновесии с включениями, имеющими критический размер  $R^*$ . Поскольку вблизи включений с радиусом  $R < R^*$  равновесная концентрация атомов  $\xi_R > \bar{\xi}$ , то они должны растворяться; включения радиусом  $R > R^*$  должны расти, так как для них  $\xi_R < \bar{\xi}$ . При этом средний размер включений в ансамбле должен изменяться со временем по закону:  $\bar{R}^3 \sim t$  [13].

Аналогичный подход применили и для решения задачи о двумерной коалесценции в консервативной системе — ансамбле островков одного вещества на поверхности кристалла другого вещества. В работе [14] показано, что если перенос вещества островков через газовую фазу пренебрежимо мал по сравнению с переносом по поверхности, то средний радиус частиц в ансамбле должен увеличиваться со временем по закону  $\bar{R}^4 \sim t$ .

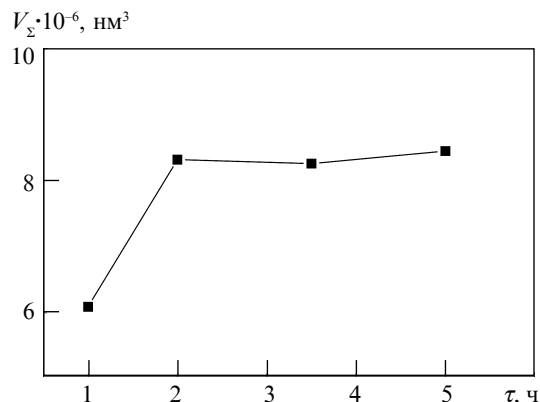


Рис. 3. Изменение со временем суммарного количества вещества в частицах меди при отжиге

Как отмечено выше, после второго этапа отжига в системе пленка — частицы происходит лишь диффузионная коалесценция в ансамбле частиц. Суммарное количество вещества в частицах, которое мы определяли как сумму объемов сферических частиц на заданной площади углеродной пленки, т.е.  $\frac{\pi}{6} \sum n_i d_i^3$ , со временем сначала увеличивается, а после второго отжига не изменяется (рис. 3). Такой факт позволяет предположить, что это — аналог консервативной системы, рассмотренной в работах [13, 14].

Была предпринята попытка определить механизм диффузионного переноса вещества (меди) при коалесценции. Поскольку упругость паров меди при 600 °С пренебрежимо мала ( $p = 9,78 \cdot 10^{-9}$  Па), то переносом атомов меди через паровую фазу можно пренебречь и считать, что диффузия может осуществляться только в объеме пленки или на ее поверхности. В этих случаях, как показано в работах [13, 14], изменение среднего размера частиц в ансамбле со временем должно подчиняться законам  $\bar{R}^3 \sim t$  или  $\bar{R}^4 \sim t$  соответственно. На рис. 4 приведена зависимость  $\log \bar{R}$  от  $\log t$ , из которой видно, что для этапов отжига, начиная со второго (т.е. когда в системе “пленка — ансамбль частиц” происходит уже только коалесценция), тангенс угла наклона результирующей пря-

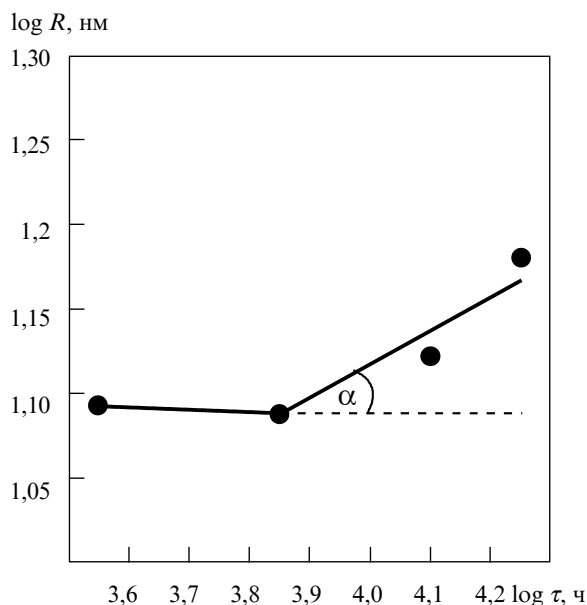


Рис. 4. Зависимость среднего радиуса частиц меди от продолжительности отжига

мой составляет  $\cong \frac{1}{5}$ , а не соответствует значениям  $\frac{1}{3}$  или  $\frac{1}{4}$ , как это должно быть в случае диффузии только в объеме или только на поверхности, т. е. процесс переноса массы происходит значительно медленнее. Это можно объяснить исходя из следующих соображений. Выводы, сделанные в работах [13, 14], основаны на рассмотрении диффузии в пространственно однородной среде или на атомно-гладкой поверхности. В нашем случае, как отмечалось выше [12], углеродная пленка обладает специфическим структурным состоянием, которое не изменяется при отжиге и замедляет диффузионное перемещение атомов меди. Кроме того, ямки, оставшиеся на месте растворившихся частиц (рис. 1, 2), свидетельствуют о том, что частицы меди частично погружены в углеродную пленку на разную глубину, и поэтому перенос массы, по-видимому, носит смешанный характер, т. е. происходит как в объеме пленки, так и на ее поверхности. В совокупности эти факторы и определяют наблюдаемую экспериментально зависи-

мость среднего размера частиц от продолжительности отжига.

### Выводы

При магнетронном (на постоянном токе) распылении составной (графит+медь) мишени осаждается легированная медью аморфная углеродная пленка с равномерным распределением атомов меди по объему пленки. Отжиг такой пленки в вакууме при 600 °С приводит к образованию частиц меди по диффузионному механизму и сопровождается изменениями в ансамбле сформировавшихся частиц меди вследствие диффузионной коалесценции. Механизм коалесценции носит смешанный характер и включает в себя перенос массы как в объеме пленке, так и на ее поверхности. Структурные дефекты, имеющиеся в углеродной пленке, существенно замедляют скорость диффузионного перемещения атомов меди в пленке.

Тонкая легированная медью (8 %, атомная доля Cu) углеродная пленка нанесена магнетронным распылением на постоянном токе в аргоновой плазме составной (графит+медь) мишени на подложку из монокристаллического (100) NaCl при комнатной температуре. Эволюция микроструктуры пленки при отжиге в вакууме при 600 °С исследована методами просвечивающей электронной микроскопии и электронографии. Осажденная пленка была аморфной с равномерным распределением атомов меди в объеме пленки. Отжиг привел к образованию ансамбля медных частиц в пленке с последующей их коалесценцией по диффузионному механизму, в результате чего плотность частиц уменьшалась, а их средний размер увеличивался со временем отжига. Коалесценция осуществлялась путем смешанного механизма объемной и поверхностной диффузии атомов меди в углеродной пленке, содержащей большое количество структурных дефектов, вследствие чего средний размер частиц в ансамбле изменялся по закону  $\bar{R}^5 \sim t$ .

**Ключевые слова:** аморфный углерод, магнетронное распыление, структура, электронная микроскопия, пленка

Thin copper-doped (8 at. % Cu) carbon film was deposited by d. c. magnetron sputtering of composite graphite/copper target in argon plasma. The evolution of film structure on annealing at 600 °C in a vacuum has been studied by transmission electron microscopy and electron diffraction. The as-deposited film was amorphous with copper atoms uniformly distributed over

the film volume. Annealing resulted in precipitation of copper particles within carbon film and accompanied by changes in the ensemble of copper particles due to diffusion coalescence: the density of copper particles decreased and particle average size increased with annealing time. The coalescence occurred by the mixed mechanism of bulk and surface diffusion of copper atoms within carbon film that contained a large number of structural defects. As a result, the mean radius of copper particles in ensemble changed as  $\bar{R}^5 \sim t$ .

1. Okpalugo T.I.T., Maguire P.D., Ogwu A.A., McLaughlin J.A.D. The effect of silicon doping and thermal annealing on the electrical and structural properties of hydrogenated amorphous carbon thin films // *Diamond Relat. Mater.* — 2004. — **13**. — P. 1549—1552.
2. Chen C.C., Hong F.C.N. Structure and properties of diamond-like carbon nanocomposite films containing copper nanoparticles // *Appl. Surf. Sci.*, — 2005. — **242**. — P. 261—269.
3. Doll G.L., Heremans J.P., Perry T.A., Mantese J.V. Optical and electronic properties of nitrogen-implanted diamond-like carbon films // *J. Mater. Res.* — 1996. — **9**, N 1. — P. 85—91.
4. Ronning C., Griesmeier U., Gross M. et al. Conduction processes in boron- and nitrogen-doped diamond-like films prepared by mass-separated ion beam deposition // *Diamond Relat. Mater.* — 1995. — **4**, N 5/6. — P. 666—672.
5. Hofsdass H., Binder H., Klumpp T., Recknagel E. Doping and growth of diamond-like carbon films by ion beam deposition // *Ibid.* — 1993. — **3**. — P. 137—142.
6. Ting J.M., Lee H. DLC composite thin films by sputter deposition // *Ibid.* — 2002. — **11**. — P. 1119—1123.
7. Kovács G.J., Sőfrón G., Geszti O. et al. Structure and mechanical properties of carbon-nickel and CN<sub>x</sub>-nickel nanocomposite films // *Surf. Coat. Technol.*, — 2004. — **180—181**. — P. 331—334.
8. Wang D.Y., Weng K.W., Hwang S.Y. Study on metal-doped diamond-like carbon films synthesized by cathodic arc evaporation // *Diamond Relat. Mater.*, — 2000. — **9**. — P. 1762—1766.
9. Pauleau Y., Thiury F. Deposition and characterization of nanostructured metal/carbon composite films // *Surf. Coat. Technol.* — 2004. — **180—181**. — P. 313—322.
10. Chen P.A. Characteristics of copper-incorporated amorphous carbon film // *Thin Sol. Films.* — 1989. — **182**. — P. 261—263.
11. Onoprienko A.A., Artamonov V.V., Yanchuk I.B. Effect of magnetron discharge power on the resistivity and microstructure of carbon films // *Surf. Coat. Technol.* — 2006. — **200**. — P. 4174—4178.
12. Onoprienko A.A., Artamonov V.V., Yanchuk I.B. Effect of deposition and anneal temperature on the resistivity of magnetron sputtered carbon films // *Ibid.* — 2003. — **172**. — P. 189—193.
13. Лифушиц И.М., Слезов В.В. О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов // *Журнал экспериментальной и теоретической физики.* — 1958. — **35**. — С. 479—492.
14. Geguzin Ya.E., Kaganovsky Yu.S., Slyozov V.V. Determination of the surface heterodiffusion coefficient by the method of mass transfer // *J. Phys. Chem. Sol.* — 1969 — **30**. — P. 1173—1178.