

Химические связи и структура покрытий при осаждении ионов C_{60} в атмосфере азота



Г.С. Дегтяренко¹⁾ Е.Н. Кабачков²⁾ И.И. Ходос³⁾, В.Е. Пуха²⁾, Г.В. Нечаев²⁾

degtyarenko.gleb@bk.ru

1) ФФХИ МГУ, Москва, Россия
2) ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия
3) ИПТМ РАН, Черноголовка, Россия

52-я Международная
Тулнинская конференция
по Физике Взаимодействия
Заряженных Частиц с Кристаллами
МГУ им. М.В. Ломоносова.
29 - 31 мая 2023

Свойства углеродных покрытий сильно зависят от метода и технологических параметров их получения. Так, при осаждении из пучка ускоренных ионов C_{60} в атмосфере N_2 возникновение зоны высоких давлений и «теплого пика» при ударе иона C_{60} может приводить к образованию новых нитридных фаз [1], которые кардинально изменяют структуру и свойства покрытия. В докладе приведены результаты исследований структуры и химических связей экспериментальных образцов, полученных на Si и Ti подложках при температуре подложек (T_s) 20-400°C, энергии ионов C_{60} 3 - 10 кэВ и давлении N_2 2×10^{-4} Торр. Структура, состав и химические связи покрытий исследовались методами ПЭМ и РФЭС, механические свойства - наноиндентированием.

По данным ПЭМ, при $T_s < 200^\circ C$ покрытия имеют аморфную структуру, при $T_s \geq 200^\circ C$ формируются фуллереноподобные структуры (ФС). Вблизи $T_s \sim 300^\circ C$ в ФС матрице появляются нанокристаллы с межплоскостными расстояниями 0,527 и 0,366 нм. Увеличение соотношения $N_2 : C_{60}$ приводит к появлению sp^3 фазы высокого давления CN, описанной в [1]. Эта фаза встроена в ФС и на дифракционной картине дает ряд размытых колец вблизи отражения (0002) графита. В этой же области T_s ($\sim 300^\circ C$), по данным РФЭС, соотношение sp^3/sp^2 имеет локальный максимум. Во всем интервале T_s нанотвердость покрытий составляет более 40 ГПа, что позволяет отнести их к алмазоподобным структурам.

[1] E. Stavrou et al // Chemistry of Materials, (2016) 28, 6925.

Описание эксперимента

Для формирования покрытия был использован пучок ионов C_{60} (чистота исходного фуллерена 99.5%) с энергией 5 кэВ.

Рабочее давление $2 \cdot 10^{-8}$ Торр достигнуто с использованием безмасляной геттерионной откачки.

Напуск N_2 до $2 \cdot 10^{-4}$ Торр, ток $C_{60}^+ 15$ мкА

Температура подложки: 100, 200, 300, 350, 400°C

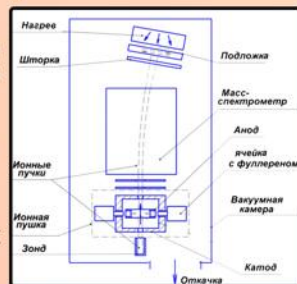


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Структура пленок (ПЭМ)

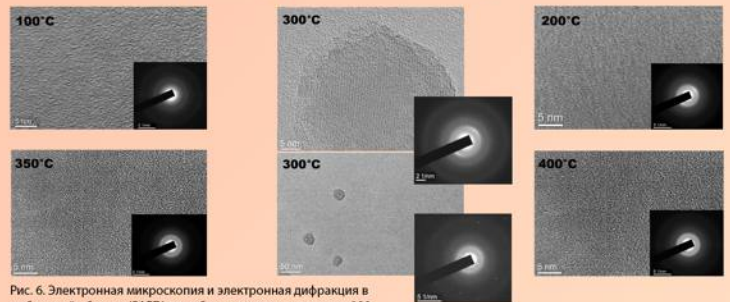


Рис. 6. Электронная микроскопия и электронная дифракция в выбранной области (SAED) для образцов, полученных при 100, 200, 300, 350 и 400°C

Энергия ионов C_{60} 5 кэВ, соотношение $N_2 / C \sim 10$

Образец, полученный при 300°C, демонстрирует наличие нитридной фазы, уже при 350°C вкраплений в пленке не наблюдается, снижение температуры также ведет к аморфизации структуры.

Электронная дифракция: 0.34 нм - матрица, точечная дифракция: 0,527 нм; 0,366 нм; 0,207 нм

РФЭС

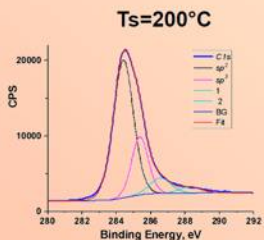


Рис. 2а. Пик C1s для $T_s = 200^\circ C$

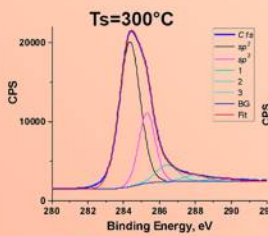


Рис. 2б. Пик C1s для $T_s = 300^\circ C$

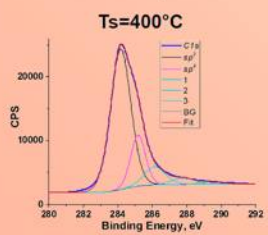


Рис. 2в. Пик C1s для $T_s = 400^\circ C$

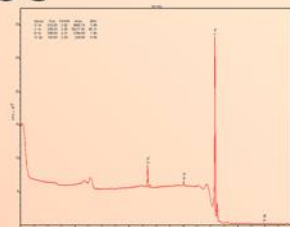


Рис. 3. Результаты РФЭС

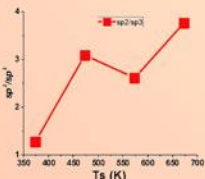


Рис. 4. Зависимость отношения sp^2/sp^3 от T_s . Наблюдается локальный минимум около 300°C

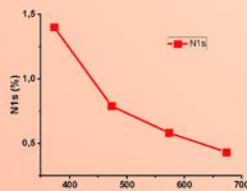


Рис. 5. Зависимость % N1s от T_s .

Механические свойства (наноиндентирование)

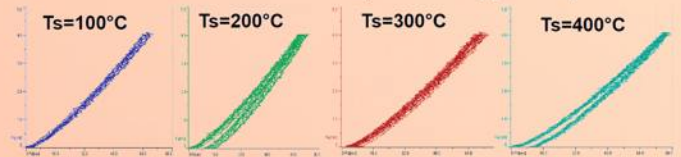


Рис. 7. Кривые нагрузки/разгрузки для образцов, полученных при 100, 200, 300 и 400°C

T_s	H_c , ГПа	CKO	E_c , ГПа	CKO
100°C	42,6	2,7	261	6
200°C	32,0	1,9	257	7
300°C	37,5	2,7	237	10
400°C	31,2	1,0	210	3

В области 300°C наблюдается локальный максимум, что свидетельствует об образовании сверхтвердой нитридной фазы.

Нанотвердость покрытий составляет более 40 ГПа во всем интервале температур подложки.

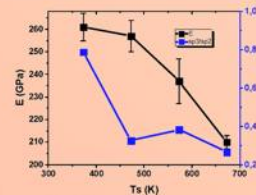


Рис. 7. Значения нанотвердости и модуля Юнга для образцов, полученных при 100, 200, 300 и 400°C в сравнении с соотношением sp^2 / sp^3

Итоги

- Осаждение ускоренных ионов C_{60} в атмосфере азота приводит к выделению неравновесных фаз высокого давления нитрида углерода с sp^3 гибридизацией.
- Выделение фаз наблюдается в узком интервале температур подложки (250 - 300°C), при относительно низкой концентрации азота в пленке.
- Выделение влияет на механические свойства пленок, повышая их твердость.