

УДК 539.231

**Влияние режима магнетронного распыления и состава мишени  
на структуру графито-медных пленок***С. И. Валянский, С. В. Виноградов, М. А. Кононов, В. М. Кононов*

*Проблема получения мелкодисперсных пленок соединений металлов и углерода, в особенности, получение таких тонкопленочных структур, как соединения меди, серебра или золота с углеродом и применение их для различных областей техники, давно обсуждается в литературе. Интерес к этой теме сейчас достаточно высок, так как известно, что уменьшение размера кристаллитов ниже определённой величины приводит к потере некоторых объемных свойств вещества или к значительному их изменению. Это происходит при уменьшении размеров зерен до нескольких десятков нанометров. Изучению свойств мелкодисперсных структур в настоящее время посвящено много работ. В нашей работе получены экспериментальные данные по распылению составной графито-медной мишени при различных режимах работы магнетрона. В частности, получены графито-медные наноструктуры в виде монослойных покрытий при разном содержании меди в плёнке. Представлена схема экспериментальной установки с описанием особенностей ее применения для управляемого формирования тонкопленочных покрытий. Приведены значения параметров магнетронного распыления и размеров мишени, необходимых для получения мелкодисперсных покрытий и эффективного напыления. В ходе проведенных экспериментов нами были отмечены некоторые особенности процесса напыления таких плёнок. Эти особенности заключаются в том, что процесс формирования плёнок, состоящих из монослоя мелкодисперсных элементов, часто нестабилен и при одинаковых условиях напыления иногда приводит к образованию сплошной графитовой пленки. В настоящей работе сделана попытка найти устойчивые режимы получения таких покрытий.*

PACS: 68.37.Ps

*Ключевые слова:* поверхность, наноструктуры, углерод, магнетронное распыление, атомно-силовая микроскопия.

**Введение**

Сегодня большое внимание уделяется развитию нанотехнологий. За последние годы достигнуты серьезные успехи в технике напыления тонких пленок. Широко исследуются наночастицы, наноструктуры и объекты, характерный размер

которых много меньше длины волны падающего излучения. Попытки создания и широкого применения металлографитовых наночастиц в различных отраслях техники, в т. ч. в наноплазмонике, широко известны [1—9]. Подобные наночастицы при изменении их размеров позволяют управлять процессами поглощения и излучения в широком диапазоне оптического спектра. Это связано с возможностью возбуждения в оптическом диапазоне в металлоуглеродных кристаллитах, расположенных на подложке, поверхностных плазмонов [10].

Проблема получения мелкодисперсных пленок соединений металлов и углерода, в особенности, получение таких тонкопленочных структур, как соединения меди, серебра или золота с углеродом и применение их для различных областей техники, давно обсуждается в литературе. Интерес к этой теме сейчас достаточно высок, т. к. извест-

---

**Валянский Сергей Иванович**, доцент.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

Россия, 119049, Москва, Ленинский просп., 4.

**Виноградов Сергей Владимирович**, научный сотрудник.**Кононов Михаил Анатольевич**, ст. научный сотрудник.**Кононов Владимир Михайлович**, стажер-исследователь.

Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН.

Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38.

Тел. 8 (499) 503-83-25. E-mail: serge-vin@yandex.ru

---

*Статья поступила в редакцию 25 апреля 2016 г.*© Валянский С. И., Виноградов С. В., Кононов М. А.,  
Кононов В. М., 2016

но, что уменьшение размера кристаллитов ниже определённой величины приводит к потере некоторых объёмных свойств вещества или к значительному их изменению. Это происходит при уменьшении размеров зерен до нескольких десятков нанометров. Изучению свойств мелкодисперсных структур, а также способам их получения в настоящее время посвящено много работ.

Целью данной работы является экспериментальная реализация метода осаждения пленок в процессе магнетронного распыления составной углеродной мишени и исследование структурных характеристик получаемых нанослоев в зависимости от режимов распыления мишени и осаждения пленок.

### Методика проведения эксперимента

В предыдущих работах [11, 12] мы описали метод получения крупных кластеров (1200—1500 нм) при росте тонких пленок, состоящих из Cu и C, используя аналогичную конструкцию магнетронного распыления с повышенной температурой подложки. В данной работе ставилась задача получения мелкокристаллических структур на основе углерода и меди. Конструкция экспериментальной установки (см. рис. 1), созданной для этой цели, включала в себя вакуумную камеру модернизированной установки ВУП-5, из которой использовалась только система автоматической откачки. В камере располагались три магнетрона с различными мишенями. Подвижная карусель позволяла перемещать держатели подложек с нагревателями. Во время напыления подложек подавался газ аргон Ar или ксенон Xe. В качестве подложек мы использовали стеклянные пластинки. Для очистки поверхности стеклянной пластинки мы проводили ультразвуковую очистку в ацетоне в течение 10—15 минут.

Как показала экспериментальная практика, для управляемого роста медно-графитовых структур на подложку необходимо нанести слой меди. В нашем случае наиболее эффективной толщиной такого подслоя оказалось значение 80—100 нм. Медь наносилась в той же камере магнетронным способом непосредственно перед распылением графито-медной мишени.

Пленки мелкодисперсной структуры, состоящие из C и Cu, получали методом магнетронного распыления составной графито-медной мишени. Отношение площадей графита и меди подобрано экспериментально и для медно-графитовой мишени составляет C (95 %) и Cu (5 %). Это наиболее эффективное разделение мишени по элементам [13—15]. Диапазон отношения C/Cu, в котором вообще можно надёжно получать плёнки с мелкодисперсной структурой для углерода (90 %—97 %) и

соответственно для меди (10 %—3 %). За границами этого диапазона нам не удавалось получить структурированные пленки большой площади. При избытке углерода (вплоть до 100 %) пленки имели хотя и мелкодисперсную кристаллическую структуру, но она существенно отличалась от плёнок с присутствием меди (рис. 2).

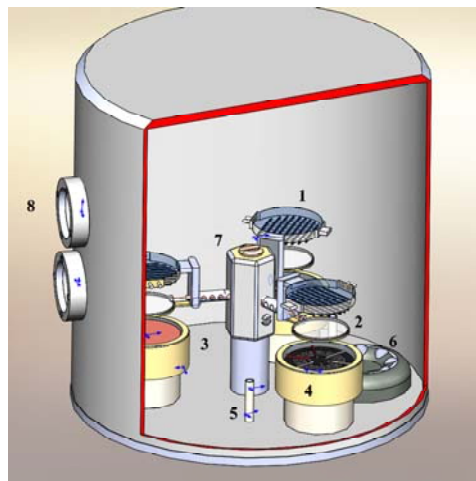


Рис. 1. Схема напылительной установки: 1 — графитовый нагреватель, 2 — держатель стеклянной подложки с встроенным выводом терпары, 3 — магнетрон с медной мишенью, 4 — магнетрон с графитовой мишенью с радиально направленными медными вставками, 5 — ввод рабочего газа, 6 — откачная система, 7 — система перемещения подложек, 8 — окна для наблюдения за процессом.

При увеличении времени напыления до 30—40 мин. морфология плёнок практически не менялась за исключением того, что при этом одновременно шёл активный рост крупных кластеров (см. рис. 3), регистрируемых атомно-силовым микроскопом (АСМ). Заметим, что при избытке меди структура плёнки вырождалась в относительно гладкую поверхность.

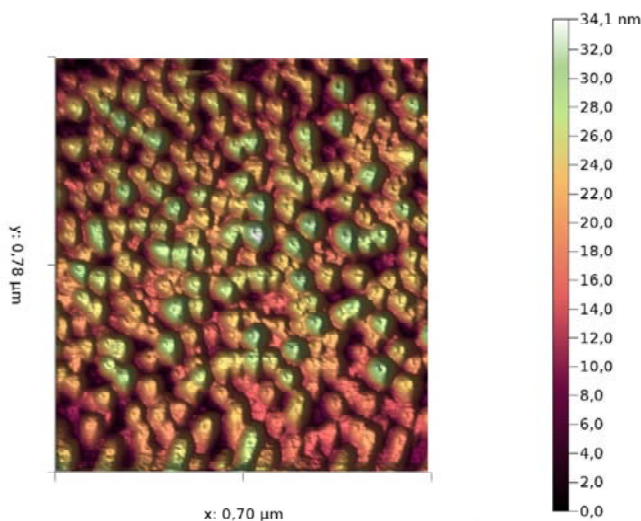


Рис. 2. Распределение по размерам графитовых наночастиц с содержанием меди менее 0,1 %.

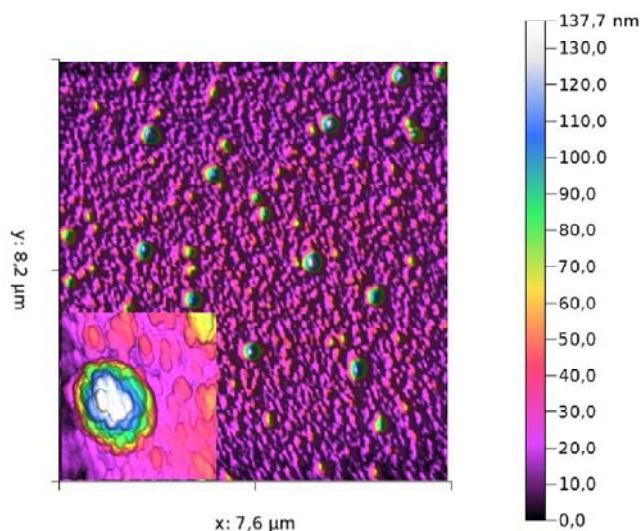


Рис. 3. АСМ-изображение показывает, что после образования монослоя из нанодисперсных кристаллитов начинается формирование микрокластеров.

Как видно из схемы установки на рис. 1 (здесь относительные размеры не соблюдены), напылительное устройство имеет стандартный вид. Круглая графитовая мишень диаметром 50 мм имела от 2 до 6 радиально направленных медных вставок. Выше было уже упомянуто, что наиболее подходящие пленки для наших целей получались в условиях, когда на мишени отношения площадей углерода и меди лежали в диапазоне 1:0,05, и это соответствует в нашем случае 3—4 медным вставкам.

При достаточно высокой автоматизации процесса возможно получение подходящих плёнок во всём указанном выше диапазоне. Процесс напыления плёнок начинался с того, что вакуумный объём откачивался до давления, которое необходимо для предотвращения загрязнения подложки остаточными газами. Без предварительного прогрева камеры давление воздуха в рабочем объёме (перед напуском рабочего газа) составляло  $P_0 = 0,005$  Па (т. е.  $4 \times 10^{-5}$  Торр).

В качестве рабочего газа (в начале проведения экспериментов) использовали либо аргон (Ar), либо ксенон (Xe). Выбор газа определялся производительностью откачной системы установки, т. е. скоростью откачки  $V_{отк}$ . При достаточно большом значении  $V_{отк} = 600$  л/с можно было пользоваться аргоном для получения стабильных результатов. При скорости откачки  $V_{отк}$  около 300 л/с стабильные результаты давал только ксенон. Так как ксенон тяжелее аргона ( $A_{Ar} = 39,95$  а.е.м.,  $A_{Xe} = 131,3$  а.е.м), магнетронный разряд для Ar стабилен при более высоком давлении, чем для Xe. Например, устойчивая работа магнетрона с графито-медной мишенью в Ar проходила при давлении аргона  $P_{Ar} = 2 \times 10^{-1}$  Торр, тогда как для ксенона Xe оно составляло  $P_{Xe} = 6 \times 10^{-3}$  Торр. Работа магне-

трона при меньшем давлении рабочего газа предпочтительнее, т. к. объём менее загрязнён остаточными газами [16]. Для Ag и Xe в нашем случае эта разница составляет два порядка. Поэтому для надежного получения ожидаемых результатов применялась максимальная скорость откачки и использовался рабочий газ ксенон. Стабильный режим работы магнетрона допускал давления ксенона Xe от 0,2 до 0,5 Па.

Рабочая мощность в непрерывном DC-режиме составляла 100 Вт. Как показал эксперимент, для послойного роста графито-медных плёнок требуются средние скорости распыления мишени, а именно, порядка 0,5—5 А/мин, а энергии выбиваемых частиц материала мишени не должны превышать 10—15 эВ. Для обеспечения этих условий в магнетроне использовались цилиндрические самарий-кобальтовые ( $SmCo_5$ ) магниты, обеспечивающие напряжённость магнитного поля на торцах  $H = 1500$  кА/м (температура Кюри 750 °С). Это давало возможность при малых токах разряда магнетрона  $I_{раз} = 80—100$  мА и небольших рабочих напряжениях 300—350 В получать поток распыляемого вещества с низкой энергией. Размеры вакуумного пространства нашей установки позволяли расположить три магнетрона и работать с ними одновременно. На одном была закреплена медная мишень, на другом — графито-медная, третий магнетрон служил в качестве резервного.

Подложка с подведённой к ней термодаре могла перемещаться и находилась обычно на расстоянии 5 см от мишеней. Рабочий газ подавался непосредственно в зону распыления. В качестве подложек использовали очищенное полированное стекло от фотопластинок: круглые — размером  $\varnothing 30 \times 0,5$  см и прямоугольные  $30 \times 10 \times 0,5$  см (на рис. 1 держатель прямоугольных подложек не показан). Для нагрева подложек использовали три стационарных графитовых нагревателя.

В эксперименте графито-медные плёнки напыляли в течение 15—30 минут на серию подложек, температура которых была 50, 150 или 250 °С. Эксперимент показал, что структура поверхности, изображённая на рис. 4, получается при температуре 150—170 °С.

### Обсуждение результатов

Дисперсные наноструктуры, полученные нами в данной работе, открывают широкие возможности для применения подобных покрытий в нанoeлектронике и создания на их основе различных оптических приборов. Использование Si в качестве промежуточного слоя на стеклянной подложке для получения углеродных мелкодисперсных графито-медных плёнок связано с низкой растворимостью углерода (<0,001 %) в меди. Слабая рас-



творимость приводит к тому, что невозможно образование карбида меди. Это позволяет получать только покрытия, имеющие ультрадисперсную, т. е. нанокристаллическую структуру, показанную на рис. 4.

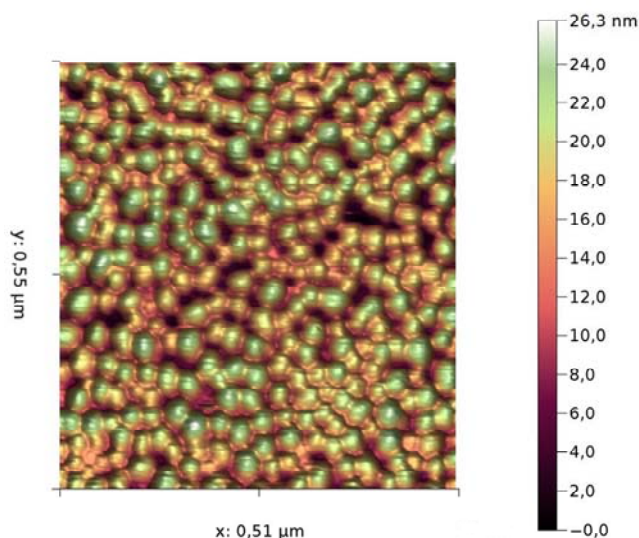


Рис. 4. АСМ-изображение показывает, что идет преимущественный рост монослоя до полного заполнения поверхности подложки.

Очень важно, чтобы предварительные процессы очистки подложки и напыления подслоя меди позволяют сократить количество дефектов и сделать поверхность гладкой, другими словами, позволяют получить высокую однородность и плотность плёнки. Нагрев поверхности подложки показал, что для процесса роста наиболее эффективны температуры 130—170 °С. В этом диапазоне температур осаждением углерода и меди на нагретую поверхность подложки (в зависимости от задачи) можно получить пленки или покрытия большой площади, а также непрерывные слои нанокристаллического материала.

При магнетронном способе нанесения покрытий, в отличие, например, от газофазного синтеза, образование и рост наночастиц происходит непосредственно на поверхности подложки. Напротив, при осаждении на подложку вещества из газовой фазы образование наночастиц происходит в объеме инертного газа вблизи охлажденной стенки, что не всегда позволяет эффективно управлять процессом роста пленок.

Скорость роста зародышей в магнетронном процессе определяется скоростью диффузии атомов углерода и меди по поверхности. Поэтому управлять размерами кластеров можно просто изменением потока углерода и меди на подложку при данной температуре подложки.

Рост кластеров Cu и C на медных пленках из-за распыления магнетронным способом составной графито-медной мишени представляет, с на-

шей точки зрения, один из самых многообещающих методов для производства различного рода углеродных структур, в т. ч. и графеновых пленок. Для реализации крупномасштабного получения однослойных кристаллических и кластерных пленок необходимо понимание механизма роста и взаимодействия углерода с атомами меди на металлических основаниях при температурах 100—250 °С. В работе мы использовали и туннельную микроскопию, чтобы увидеть также и промежуточные этапы роста кластерных пленок на Cu (111). Кроме того, наблюдения поверхности проводились на атомно-силовом микроскопе фирмы МДТ. Использовались стандартные кремниевые кантилеверы с коэффициентом жесткости 0,2 Н/м. На изображениях, полученных на атомно-силовом микроскопе (АСМ) показано, как при различной концентрации углерода группируются медно-углеродистые структуры. При насыщении эти углеродистые кластеры могут занять в виде плотного монослоя всю поверхность подложки. В данной работе приведены результаты изучения основных экспериментальных параметров процесса (давление рабочего газа, ток и напряжение на магнетроне, расстояние от мишени до подложки и т. д.) осаждения мелкодисперсных структур. В результате получены пленки состава Cu и C, сформированные из сферических объектов размером 20—40 нм. Эксперименты также показали, что введение азота в атмосферу рабочего газа приводит к некоторому упорядочению расположения сфер в виде цепи (см. рис. 5), которые с течением времени под действием света распадаются в первоначальные структуры. Связано это, видимо, с тем, что полученные структуры (Cu, C, N) под действием света теряют азот.

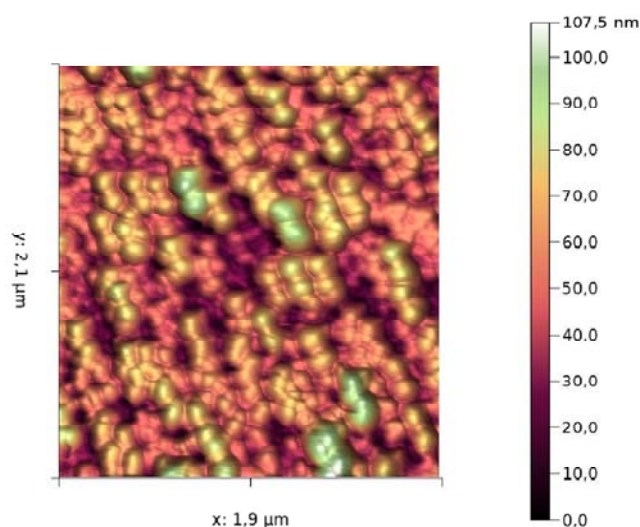


Рис. 5. АСМ-изображение пленки, содержащей Cu и C, при добавлении азота к рабочему газу Хе во время распыления графито-медной мишени.

### Заключение

В работе показана возможность эффективного управления структурой напыляемых пленок, используя разные режимы работы магнетронной системы. Представлены результаты по оптимизации параметров процесса нанесения тонких графито-медных пленок на стеклянные подложки.

Дисперсные структуры, полученные нами в данной работе, открывают широкие возможности для применения подобных плёнок в наноплазмонике: создание сенсоров на локализованных плазмонах, применение их для усиления комбинационного рассеяния света в КАРС спектроскопии. На основе предложенной методологии создания системы наночастиц можно получить различные метаматериалы, например, плазмонные фотонные кристаллы с новыми свойствами.

В дальнейшем для решения конкретных задач по практическому использованию получаемых кластеров наночастиц с металлическими свойствами требуется в деталях отработать методы управляемого формирования ультрадисперсных покрытий и исследовать их оптические свойства, например, методом поверхностной плазмонной спектроскопии. В этом может помочь анализ изучения наночастиц различных форм и размеров, используя резонансное рассеяние электромагнитного излучения. Планируется провести теоретические и экспериментальные исследования оптических свойств наноструктур с дипольными и мультипольными плазмонными резонансами: на-

ностержни, сферические и эллиптические металлические наноболочки.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Лозовик Ю. Е., Попов А. М. // Успехи физических наук. 1997. Т. 167. № 7. С. 751.
2. Абрамов Д. В., Аракелян С. М., Климовский И. И. и др. // Краткие сообщения по физике. 2006. № 10. С. 28.
3. Abramov D. V., Arakelyan S. M., Galkin A. F. // JETP Letters). 2006. Vol. 84. No. 5. P. 258.
4. Freund R. S., Wetzel R. C., Shul R. J., Hayes T. R. // Phys. Rev. A. 1990. Vol. 41. P. 3575.
5. Parker D. H., Wurz P., Chatterjee K. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1991. No. 113. P. 7499.
6. Beer F., Gugel A., Maratin K. et al. // J. Mater. Chem. 1997. Vol. 7. No. 8. P. 1327.
7. Ходорковский М. А., Артамонова Т. О., Мурашов С. В., Шахмин А. Л., Беляева А. А., Ракчеева Л. П., Фонсека И. М., Любчик С. Б. // ЖТФ. 2005. Т. 75. № 10. С. 51.
8. Hohmann H., Callegari C., Furrer S. et al. // Phys. Rev. Lett. 1994. Vol. 73. No. 14. P. 1919.
9. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. // Успехи физических наук. 1995. Т. 165. № 9. С. 977.
10. Кононов М. А., Виноградов С. В., Валянский С. И. и др. // Квантовая электроника. 2003. Т. 33. № 8. С. 711.
11. Виноградов С. В., Кононов М. А., Кононов В. М. // Прикладная физика. 2015. № 3. С. 40.
12. Валянский С. И., Виноградов С. В., Кононов М. А., Кононов В. М. // Прикладная физика. 2016. № 1. С. 49.
13. Семенов А. П., Белянин А. Ф., Семенова И. А., Паченко П. В., Барнаков Ю. А. // ЖТФ. 2004. Т. 74. № 5. С. 101.
14. Манкелевич Ю. А., Митин А. В., Митин В. С., Паль А. Ф., Рахимова Т. В., Рябинкин А. Н., Серов А. О., Лучкин С. Ю. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. № 24. С. 60.
15. Ширяев С. А., Атаманов М. В., Гусева М. И., Мартыненко Ю. В., Митин А. В., Митин В. С., Московкин П. Г. // ЖТФ. 2002. Т. 72. № 2. С. 99.
16. Behrisch R., Eckstein W. Sputtering by Particle Bombardment. — Berlin–Heidelberg–New York: Springer-Verlag, 2007.

## Influence of a magnetron sputtering mode and target composition on the structure of graphite-copper films

S. I. Valjansky<sup>1</sup>, S. V. Vinogradov<sup>2</sup>, M. A. Kononov<sup>2</sup>, and V. M. Kononov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>National Research Technological University «MISiS»  
4 Leninsky av., Moscow, 119049, Russia

<sup>2</sup>Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences  
38 Vavilov str., Moscow, 119991, Russia  
E-mail: serge-vin@yandex.ru

Received April 25, 2016

*The problem of metal-carbon nanocrystalline films preparation in particular of copper, silver and gold carbon thin film structures and their application for various areas is discussed for a long time in the literature. Interest to this theme is now high enough as it is known that with reduction of the size crystallites below certain size leads to loss of some volume properties of substance or their con-*

*siderable change. It occurs at reduction of the sizes of grains to several tens nanometers nanocrystalline structures, many works now are devoted to studying of such structures properties. In our work, experimental data on dispersion of a compound graphite-copper target are received at various operating magnetron modes and reception graphite-copper nanostructures in the form of a monolayer covering at a different copper maintenance in a film. The scheme of experimental setup with the description of features of its application for operated formation of thin film coverings is presented. Values of parameters magnetron sputtering and the sizes of a target necessary for reception nanocrystalline coverings and an effective deposition are resulted. During the experiments we had been noted some features of such films obtaining process. These features consist that process of films formation consisting of a monolayer nanocrystalline elements is often astable and under identical conditions of sputtering sometimes leads to formation of a continuous graphite film. The present work is the attempt to find steady modes of such structure obtaining.*

PACS: 68.37.Ps

*Keywords:* surface, nanostructures, carbon, magnetron sputtering, atomic-force microscopy.

#### REFERENCES

1. J. E. Lozovik and A. M. Priests, *Physics-Uspekhi* **167** (7), 751 (1997).
2. D. V. Abramov, S. M. Arakeljan, I. I. Klimovskij, et al., *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*, No. 10, 28 (2006).
3. D. V. Abramov, S. M. Arakelyan, and A. F. Galkin, *JETP Letters* **84** (5), 258 (2006).
4. R. S. Freund, R. C. Wetzell, R. J. Shul, and T. R. Hayes, *Phys. Rev. A* **41**, 3575 (1990).
5. D. H. Parker, P. Wurz, K. Chatterjee, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, No. 113, 7499 (1991).
6. F. Beer, A. Gugel, K. Maratin, et al., *J. Mater. Chem.* **7** (8), 1327 (1997).
7. M. A. Khodorkovskii, T. O. Artamonova, S. V. Murashov, A. L. Shakhmin, A. A. Belyaeva, L. P. Rakcheeva, I. M. Fonseca, and S. B. Ljubčik *Technical Physics* **50** (10), 1301 (2005).
8. H. Hohmann, C. Callegari, S. Furrer, et al., *Phys. Rev. Lett.* **73** (14), 1919 (1994).
9. A. V. Eletskij and B. M. Smirnov, *Physics-Uspekhi* **165** (9), 977 (1995).
10. M. A. Kononov, S. V. Vinogradov, S. I. Valjanskij, et al., *Quantum Electronics* **33**, 711 (2003).
11. S. V. Vinogradov, M. A. Kononov, and V. M. Kononov, *Prikladnaya Fizika*, No. 3, 40 (2015).
12. S. I. Valjanskij, S. V. Vinogradov, M. A. Kononov, and V. M. Kononov, *Prikladnaya Fizika*, No. 1, 49 (2016).
13. A. P. Semyonov, A. F. Belyanin, I. A. Semyonova, P. V. Pashenko, and Y. A. Barnakov, *Technical Physics* **49** (5), 619 (2004).
14. J. A. Mankelevich and A. V. Mitin, *Technical Physics Letters* **38** (24), 60 (2012).
15. S. A. Shiryayev, M. V. Atamanov, M. I. Guseva, Yu. V. Martynenko, A. V. Mitin, V. S. Mitin, and P. G. Moskovkin, *Technical Physics* **47** (2), 238 (2002).
16. R. Behrisch and W. Eckstein, *Sputtering by Particle Bombardment* (Berlin–Heidelberg–New York: Springer-Verlag, 2007).