

**Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого**  
**Институт машиностроения материалов и транспорта**

На правах рукописи

**Пригодич Ксения Юрьевна**

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ  
СЛОЕВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА**

Направление подготовки

11.06.01 Электроника, радиотехника и системы связи

Направленность

05.27.06 Технология и оборудование для производства материалов и  
приборов электронной техники

**НАУЧНЫЙ ДОКЛАД**

об основных результатах научно-квалификационной работы (диссертации)

Автор работы:

Пригодич Ксения Юрьевна

Научный руководитель:

профессор, д.х.н., Александров С.Е.

Санкт-Петербург - 2019

Научно-квалификационная работа выполнена в высшей школе "Высшая школа физики и технологий материалов" Института машиностроения материалов и транспорта ФГАОУ ВО "Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого"

Зав. кафедрой: *- Александров Сергей Евгеньевич,  
д.х.н., профессор*

Научный руководитель: *- Александров Сергей Евгеньевич,  
д.х.н., профессор*

Рецензенты: *- Красовицкий Дмитрий Михайлович,  
к.х.н., ведущий инженер  
АО «Светлана-Рост»*

С научным докладом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО "Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого" и на сайте Электронной библиотеки СПбПУ по адресу: <http://elib.spbstu.ru>

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность работы**

В ускорительной технике тонкие фольги используются в качестве перезарядных или обдирочных мишеней, а также в качестве выпускных окон для вывода ускоренных частиц в атмосферу. Прогресс в изготовлении сверхтонких углеродных фольг дал толчок новому направлению циклических ускорителей – произошел переход к ускорению легких отрицательных ионов ( $H^-, D^-$ ) взамен положительных. Новый процесс позволил реализовать простой и эффективный вывод частиц из циклического ускорителя методом перезарядки на фольге, без использования электростатического дефлектора. В настоящее время большинство циклотронов для производства радионуклидов медицинского назначения рассчитаны на ускорение отрицательных ионов. Преимущество углеродной фольги перед металлическими фольгами заключается в ее стабильности в вакууме при высоких температурах, в комбинации с хорошей электрической и термической проводимостью. Важно, что в углероде быстро спадает наведенная радиоактивность по сравнению с металлами, имеющими большую атомарную массу.

По всему миру ведутся активные исследования способов улучшения механической прочности и радиационной стойкости сверхтонких углеродных фольг. Представленная исследовательская работа направлена на увеличение рабочего ресурса фольг, а, следовательно, и увеличение времени непрерывной работы медицинских ускорителей. Основной задачей являлось улучшение эксплуатационных характеристик графитовых фольг путем совершенствования всех стадий технологии их изготовления.

Разрушение перезарядных графитовых фольг под воздействием пучка ионов связано с их графитизацией и образованием напряжений в зоне облучения. Электроны «снятые» с ионов водорода теряют свою энергию в фольге, что приводит к сильному ее разогреву и графитизации. Из-за радиационных эффектов в графитизированных областях происходит

«распухание» в направлении перпендикулярном плоскости пленки, и сжатие вдоль ее поверхности. Это приводит к возникновению и накоплению механических напряжений, в результате образуются трещины, происходит разрыв фольги.

Для снятия механических напряжений в пленке использован метод разработан и экспериментально реализован метод получения углеродных фольг магнетронным распылением с добавлением частиц никеля. Полученные никель-углеродные композитные слои обладают радиопоглощающими свойствами, что позволяет их использовать для обеспечения электромагнитной совместимости в широкополосных устройствах СВЧ электроники.

**Цель работы** состояла в изучении влияния основных параметров процесса магнетронного напыления на физические и химические свойства, а так же структуру пленки аморфного гидрогенизированного углерода с наночастицами никеля.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Разработана методика получения углеродных фольг методом магнетронного напыления. Разработана методика нанесения водорастворимого подслоя для последующего снятия напыленных углеродных фольг с подложки. Разработана методика получения углеродных фольг с наночастицами никеля методом магнетронного напыления

2. Изучены свойства и структура полученных пленок.

3. Исследован характер влияния технологических параметров напыления на морфологию, состав и ряд свойств получаемых слоев. На основе полученных результатов определены перспективные области практического применения.

### **Научная новизна**

Разработанный способ получения углеродных фольг методом магнетронного напыления позволил получить менее механически напряженные пленки

Разработан и экспериментально реализован метод получения углеродных фольг магнетронным распылением с добавлением частиц никеля для получения радиопоглощающих свойств материала

Установлено влияние водорастворимого подслоя на структуру и механические свойства углеродных фольг

### **Теоретическая и практическая значимость**

Научные и технические результаты, полученные в ходе исследовательской работы, применяются в НИОКР АО «НИИ«Феррит-Домен».

### **Апробация работы**

Основные результаты работы были представлены на отечественных и конференциях: «СВЧ-электроника» Фрязино Россия, «Актуальные проблемы защиты и безопасности» Санкт-Петербург Россия

### **Публикации**

По материалам диссертационного исследования опубликованы 2 статьи в научных журналах из перечня ВАК.

### **Представление научного доклада: основные положения**

1. Разработана методика получения плёнок аморфного гидрогенизированного углерода магнетронным распылением
2. Сравнение структуры углеродных фольг, полученных вакуумными методами - электродуговым и магнетронным.
3. Влияние водорастворимого слоя на структуру получаемых фольг.
4. Влияние структуры плёнки на механические свойства аморфного гидрогенизированного углерода
5. Влияние режима получения на структуру и механические свойства аморфного гидрогенизированного углерода

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы и степень ее разработанности, сформулированы цель и основные задачи работы, раскрыта ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость, изложены используемые в работе методы исследования, представлены положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору современного состояния исследований по теме диссертации. Проведен анализ практических применений слоев углерода в качестве функциональных материалов микроэлектронной, радиоэлектронной, микросистемной техники и химической промышленности. Показано, что среди различных методов получения слоев углерода метод магнетронного распыления обладает существенными преимуществами. Рассмотрены физико-химические закономерности процесса магнетронного распыления слоев углерода и никеля. На основании результатов критического анализа литературных данных сформулированы цель и задачи исследования.

Вторая глава содержит описание метода получения углеродных фольг, включающего в себя:

1. Нанесение водорастворимого подслоя на подготовленную подложку. Вещество должно растворяться в неагрессивной жидкости (воде), равномерно распределяться по поверхности подложки, выдерживать температуры до 300-500°C не разрушаясь и не меняя своих свойств. В качестве водорастворимого подслоя использовались – неорганическое покрытие (NaCl, 98%), и органическое покрытие (обезвоженный бетаин  $C_5H_{11}NO_2$ , олеат калия  $KC_{18}H_{33}O_2$ ), рассмотрены различные способы их нанесения.

2. Нанесение углеродной пленки. Для нанесения углерода использовались два вакуумных метода нанесения углерода - электродуговой и магнетронный. Электродуговым методом углерод наносили на модифицированной установке ВУП-5. Электродуговой испаритель

представляет собой два графитовых стержня диаметром 6мм, которые закреплялись на токовводах, один из которых был выполнен подвижным. Оптимальный режим электродугового разряда для нанесения углеродной пленки: ток разряда -  $50 \div 60$  А, напряжение разряда -  $15 \div 25$  В. С целью уменьшения механических напряжений в углеродной пленке процедура напыления повторялась многократно. Ряд образцов углеродных фольг гидрогенизированного аморфного углерода (а-С:Н) изготовлен методом ионно-плазменного магнетронного распыления катода-мишени из проводящего графита марки МПГ-7. Напыление проводилось на промышленной установке конвейерного типа марки ZV-1200 фирмы LeyboldHeraeus (Германия). Управление установкой осуществляется микропроцессорной системой. Подложкодержатель, размером 620x750 мм, расположен в вертикальной плоскости и совершает осциллирующие движения с задаваемой скоростью. Осаждение углерода на стеклянную подложку покрытую водорастворимым покрытием (NaCl) производилось в потоке рабочего газа - аргон-водородной смеси, который подавался в камеру с контролируемой скоростью. Для получения заданной толщины пленки ( $\sim 1,4$  мкм) был подобран оптимальный режим напыления: ток на катоде - 5 А, напряжение –  $530 \div 580$  В.

Фольги гидрогенизированного аморфного углерода (а-С:Н) визуально отличаются от фольг чистого углерода: они прозрачны (при той же толщине) и имеют светло-коричневый цвет.

3. Нанесение закрепляющего покрытия. Закрепляющее полимерное покрытие наносилось на углеродную пленку методом центрифугирования для ее защиты от разрушений, возникающих при ее отделении от подложки. Раствор для полимерного покрытия приготавливался на основе спиртового раствора клея БФ-4 (3:1).

4. Отделение углеродной пленки от подложки. После высушивания подложка помещалась в емкость для воды под углом  $45^\circ$  к горизонтальной поверхности. При медленном заполнении емкости дистиллированной водой

подслоя растворялся, и фольга всплывала под действием силы поверхностного натяжения.

Метод электродугового распыления способствует образованию в фольгах графитовых кластеров в аморфной среде углерода (Рис. 1), оказывающих негативное воздействие на механическую прочность фольги после радиационного воздействия ускоренными частицами [1].

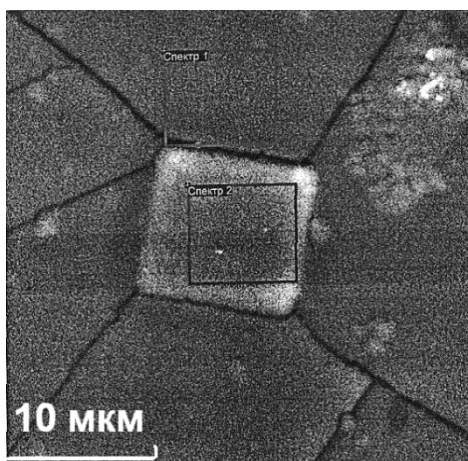


Рис.1. Кластер в углеродной фольге, полученной методом электродугового напыления.

Проведён микрорентгеноспектральный анализ пленок на сканирующем электронном микроскопе VEGA с помощью детектора с дисперсией по энергии EDX. Фольги гидрогенизированного аморфного углерода ( $a\text{-C:H}$ ), полученные методом магнетронного распыления, характеризовались отсутствием кластерных включений, были более эластичны и однородны по составу. При анализе спектров углеродной пленки, нанесенной электродуговым методом на стекло, наблюдается пониженное содержание углерода по сравнению с пленкой, полученной магнетронным распылением (таблица 1). Точный количественный анализ состава графитового покрытия затруднен в связи с тем, что при толщине покрытия около 1 мкм область генерации рентгеновского излучения захватывает и часть материала подложки под покрытием. В первом параграфе приведены характеристики исходных материалов и методика подготовки подложек.



Таблица 1 Спектры углеродных пленок

Углеродная пленка, полученная методом электродугового распыления										
Спектр	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Итог
Спектр 1	53.04	16.51	4.96	1.19	0.52	20.56	0.06	0.30	2.85	100.00
Спектр 2	53.04	16.76	4.84	1.14	0.53	20.43	0.10	0.34	2.81	100.00
Спектр 3	53.39	16.26	5.02	1.20	0.55	20.36	0.13	0.30	2.79	100.00
Углеродная пленка (a-C:H), полученная методом магнетронного распыления										
Спектр	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Итог	
Спектр 1		62.37	11.60	2.49	0.79	21.47	0.17	1.12	100.00	
Спектр 2	85.58	14.42							100.00	
Спектр 3	85.37	14.63							100.00	

В третьей главе описана методика предварительной очистки поверхности перед нанесением покрытий.

Все подложки перед нанесением слоев подвергались химической обработке с целью удаления с их поверхности органических загрязнений, оксидных пленок механических частиц.

Необходимым условием обеспечения адгезии является удаление всех видов загрязнений с поверхности подложки.

Очистка подложек подразумевает удаление загрязнений без нарушения поверхности самой подложки.

Степень и состав загрязнений различны при разных обработках. На поверхности пластин и подложек одновременно могут присутствовать многие виды загрязнений. Наиболее трудноудаляемыми являются органические и некоторые химически связанные с поверхностью загрязнения. Из физических загрязнений наиболее сложно удаляются мелкие зерна абразива, внедренные в поверхностный слой.

В соответствии с применяемыми средствами очистку делят на жидкостную и сухую. Жидкостная очистка выполняется органическими растворителями; разнообразными составами, содержащими щелочи, кислоты, пероксиды и другие реактивы, водой. Подобрать жидкое средство, которое

одновременно удаляет все загрязнения практически невозможно, поэтому жидкостная очистка включает ряд последовательных операций.

При очистке в первую очередь необходимо удалить молекулярные, органические и химически связанные с поверхностью загрязнения, а затем — остаточные ионные и атомарные.

При физической жидкостной очистки происходит десорбция адсорбированных поверхностью загрязнений без изменения их состава, то есть без химических реакций, путем простого растворения.

Химическая очистка предусматривает разрушение загрязнений или поверхностного слоя очищаемого объекта в результате химических реакций.

Для равномерной очистки поверхность подложек в первую очередь необходимо обезжирить. Обезжиривание в органических растворителях применяется для удаления с поверхности пластин жиров животного и растительного происхождения, минеральных масел, смазок, воска, парафина и других органических и механических загрязнений. В качестве растворителей наиболее часто применяются четыреххлористый углерод, бензол, толуол, изопропиловый спирт, фенол и др., в которых эффективно растворяется большинство органических загрязнений.)

Определяющими параметрами процесса являются температура и время. Растворимость жиров увеличивается с повышением температуры. Поэтому обезжиривание осуществляют в горячих или кипящих растворителях. Обезжиривание в органических растворителях наиболее часто выполняют погружением, в парах, с помощью ультразвука, струйной обработкой.

Ультразвуковое обезжиривание выполняют в специальных ваннах, дно и стенки которых совершают механические колебания с ультразвуковой (УЗ) частотой.

УЗ-колебания значительно повышают производительность и улучшают качество не только обезжиривания, но и других операций жидкостной обработки.

Следующий этап очистки – отмывка водой. Отмывка водой применяется для очистки от остатков полярных растворителей после обезжиривания, от остатков травителей, флюсов, кислот, щелочей, солей и других загрязнений. Так же, как и в органических растворителях, отмывка в воде сопровождается растворением загрязнений или механическим смыванием пылинок, ворсинок и других частиц.

Для подготовки поверхности кремниевых подложек использовалась методика, заключающаяся в последовательном выполнении следующих операций:

Пластины закрепляют на оснастке, так чтобы между ними было небольшое расстояние, и они могли хорошо промыться. Оснастка помещается в стакан с дистиллированной водой и моющим средством. После чего стакан отправляется в ультразвуковую ванну на 25-30 минут. По истечению времени вынимаем стакан из ванны, достаем оснастку и переворачиваем пластины другой стороной, для лучшего их промывания. Снова ставим стакан с оснасткой в УЗ-ванну на 25-30 минут.

Когда подложка промылась дистиллированной водой, достаем пластины и высушиваем их с помощью безворсовой ткани. Берем сухой и чистый стакан помещаем в него подложки и наливаем ацетон. После чего помещаем стакан в УЗ-ванну на 25-40 минут, температура в ванне должна достигать 50°C. Важно: после этого этапа подложки берем только пинцетом.

После чего достаем подложки из ацетона, даем им немного просохнуть. В это время включаем электрическую плитку и ставим на неё емкость с изопропиловым спиртом. Помещаем наши подложки в спирт и ждем, когда он закипит.

Далее аккуратно по одной, достаем пинцетом подложки и выдерживаем немного над парами спирта, наблюдая, как стекает конденсат по поверхности. Если стекает равномерно, то поверхность очищена достаточно хорошо, если образуется обтекание какой-либо области, то значит, что на поверхности есть загрязнение.

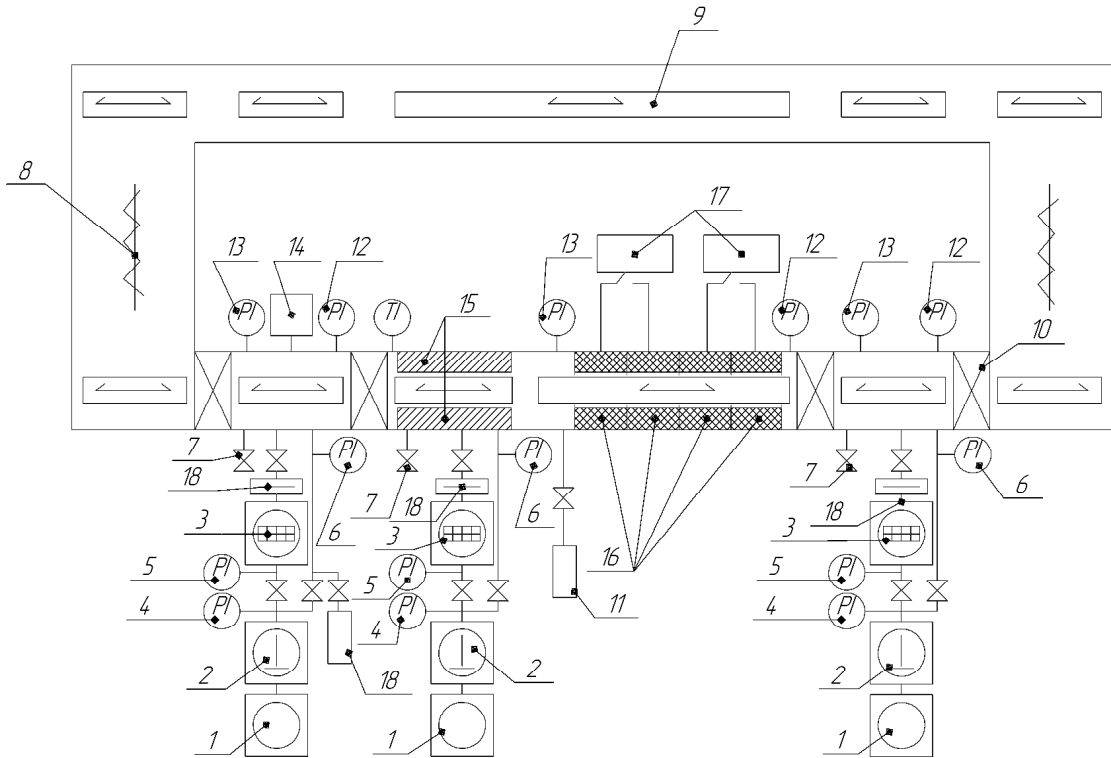
После химической обработки проводится контроль чистоты рабочей поверхности подложек:

- при очистке в парах спирта конденсат должен уходить равномерно;
- подложки должны иметь равномерный цвет;
- на обратной стороне не должно быть разводов и пятен.

Помещаем подложки в сушильный шкаф, приблизительно на час. Термообработка применяется для удаления адсорбированных поверхностью примесей, разложения поверхностных загрязнений и испарения летучих соединений. Далее визуально проверяем насколько поверхность чистая. Подложки на которых остались небольшие загрязнения подвергаем повторной очистки. Полностью чистые подложки складываем в чашку Петри.

В четвертой главе описана конструкция вакуумной установки шлюзового типа для получения углеродосодержащих покрытий на подложки с использованием магнетронной распылительной системы. Технологическая установка состоит из трех отдельных вакуумных рабочих объемов: модуль загрузки и предварительной обработки; модуль нанесения покрытия с использованием магнетронной распылительной системы; модуль остывания и выгрузки, соединенных шлюзовыми системами. Каждый объем откачивается самостоятельной вакуумной системой откачки. Исходное рабочее давление составляет  $10^{-3}$  Па.

Схема установки ZV-1200 представлена на рис. 2.



1-Форвакуумный насос, 2 - насос Рутса, 3 – турбомолекулярный, 4 - датчик включения насоса Рутса (120 мбар), 5 - датчик предварительного разрежения, 6 - датчик атмосферного давления, 7-нагреватель, 8 – трансверсал, 9 – привод, 10- шлюз, 11 – подача аргона, 12 – датчик низкого вакуума, 13- датчик высокого вакуума, 14 -блок питания тлеющего разряда, 15 – нагреватель, 16 – катоды, 17 – блок питания магнетрона, 18 – азотная ловушка.

Рис. 2 – Установка магнетронного распыления ZV-1200 конвейерного типа

Установка представляет собой комплекс аппаратов и датчиков, позволяющих контролировать и управлять процессом магнетронного распыления материалов.

Первый и пятый модули представляют собой металлические рамы, служащие для подачи подложек во второй модуль установки и перемещением подложек между зоной загрузки подложек в установку и обратными приводами, служащими для перемещения готового образца из пятого во второй модуль.

Второй модуль данной установки предназначен для проведения процесса ионной очистки поверхности напыляемой подложки, а также для подачи оснастки, с закреплённой на ней подложкой, в ростовую камеру

(третий модуль) без нарушения вакуума рабочей камеры. Ионная очистка – это процесс очистки подложек путем бомбардировки их заряженными частицами. Очистка производится ионами аргона при давлении газа 2,5 Па. В процессе загрузки подложки во втором модуле создаётся атмосферное давление, и оснастка с помощью приводов перемещается из первого модуля во второй, а затем производится откачка второго модуля до необходимого вакуума. После проведения ионной очистки в камере второго модуля создаётся вакуум и оснастка, с помощью привода, через шлюз перемещается из второго модуля в третий.

Третий модуль установки является ростовой камерой. В данной камере производится предварительный нагрев подложки на специальных термоэлементах до температуры  $120\div 150^{\circ}\text{C}$  в течении  $15\div 20$  минут. Нагрев подложки необходим для облегчения процесса создания необходимого давления, увеличения адгезии синтезируемой плёнки к поверхности подложки и стабилизации процесса магнетронного распыления. Вместо нагрева в рабочей камере можно производить предварительный отжиг подложки в печи. Также в камере третьего модуля производится непосредственно процесс ионно-плазменного магнетронного распыления никелевой и графитовой мишени в аргоно-водородной среде. На подготовительном этапе в камере создаётся давление ниже 0,1 Па, а во время процесса напыления давление зависит от расхода газа и составляет от 0,3 до 0,6 Па. В процессе синтеза плёнки происходит одновременное распыление никелевой и графитовой мишени, а оснастка, с установленной на ней подложкой, совершает осциллирующие движения в зоне распыления. Количество осциллирующих движений оснастки и их скорость определяют время проведения процесса.

После окончания процесса распыления оснастка, с готовым образцом, через шлюз попадает в камеру четвёртого модуля. Четвёртый модуль служит для выгрузки готового образца из установки, без нарушения вакуума рабочей камеры. После того, как в четвёртом модуле создаётся атмосферное

давление, оснастка с образцом через шлюз перемещается в пятый модуль, откуда, с помощью приводов, попадает в первый модуль. Перемещение из пятого модуля в первый осуществляется с помощью системы приводов, установленных на внешней части установки.

Во втором, третьем и четвёртом модуле установки находятся конвекционные датчики низкого и ионизационные датчики высокого вакуума. В третьем модуле установлены хромель-алюмелевые термопары для контроля процесса нагрева.

Также ко второму, третьему и четвёртому модулю подключены вакуумные системы, состоящие из форвакуумного насоса, насоса Рутса и турбомолекулярного насоса. Данные вакуумные системы включают в себя две магистрали, первая из которых производит откачку всеми тремя насосами и предназначена для создания высокого вакуума, а вторая магистрали идёт в обход турбомолекулярного насоса и предназначена для создания среднего вакуума.

Управление установкой осуществляется микропроцессорной системой, связанной с компьютером с предустановленным специализированным программным обеспечением.

Проведено подробное изучение влияния на углеродосодержащие пленки следующих технологических параметров процесса магнетронного напыления:

- токи разряда при катодах (никелевый и графитовый);
- напряжения на катодах;
- количество подаваемой в рабочую камеру аргоно-водородной газовой смеси;
- скорость движения подложки в зоне распыления мишеней;
- общее время напыления, определяемое количеством осциллирующих движений оснастки в зоне распыления мишеней.

В пятой главе исследован характер влияния технологических параметров напыления на морфологию, состав и ряд свойств получаемых слоев.

По результатам проведенных серий экспериментов были получены образцы пленок, для оценки состава которых применялась Фурье ИК-спектроскопия. Некоторые характерные спектры пропускания образцов приведены на рис.3 и 4, а ниже представлены изображения частиц, полученные с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) (рис.5).

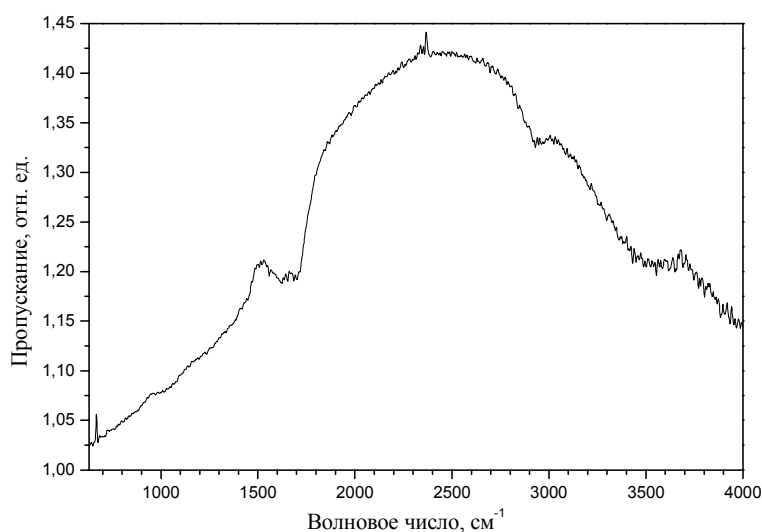


Рис. 3 - ИК-спектр образцов углеродсодержащих пленок, полученных в аргон-водородной атмосфере

Область волновых чисел 1500-1700 см<sup>-1</sup> соответствует деформационным колебаниям сетки аморфного углерода с водородсодержащими группировками. Широкая полоса 2800-3000 см<sup>-1</sup> – их (С-Н) валентные колебания. 3100-3700 см<sup>-1</sup> соответствует химически связанная вода (или -ОН) за счет взаимодействия свеженапыленного слоя с атмосферой.



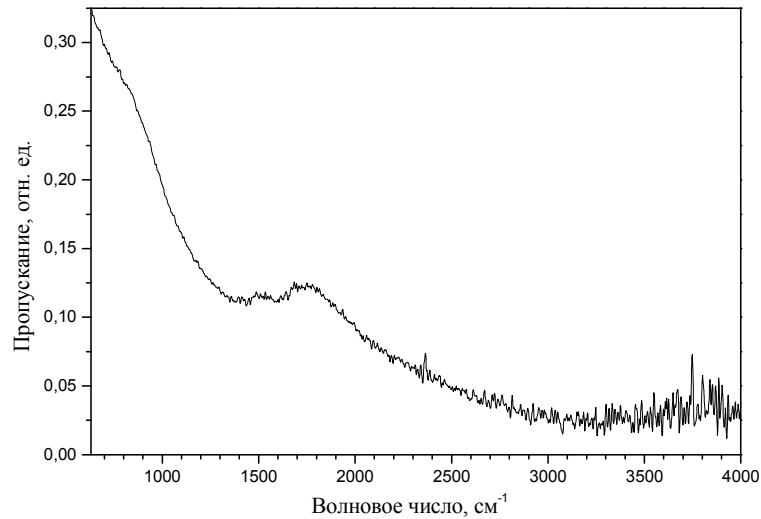


Рис. 4 - ИК-спектры образцов углеродсодержащих пленок, полученных в аргонной атмосфере

Область волновых чисел 1000-1700  $\text{см}^{-1}$  соответствует деформационным колебаниям сетки аморфного углерода с водородсодержащими группировками. После 2800  $\text{см}^{-1}$  непрозрачна (изображение условное).

Морфология поверхности осаждаемых слоев исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Supra 55 VP с использованием внутрилинзового детектора вторичных электронов. Размер получаемых растровых изображений составлял 1024\*768 точек. Условия проведения исследований: напряжение катода (ЕНТ) 5 кВ, расстояние между образцом и линзой (WD) порядка 2 мм.

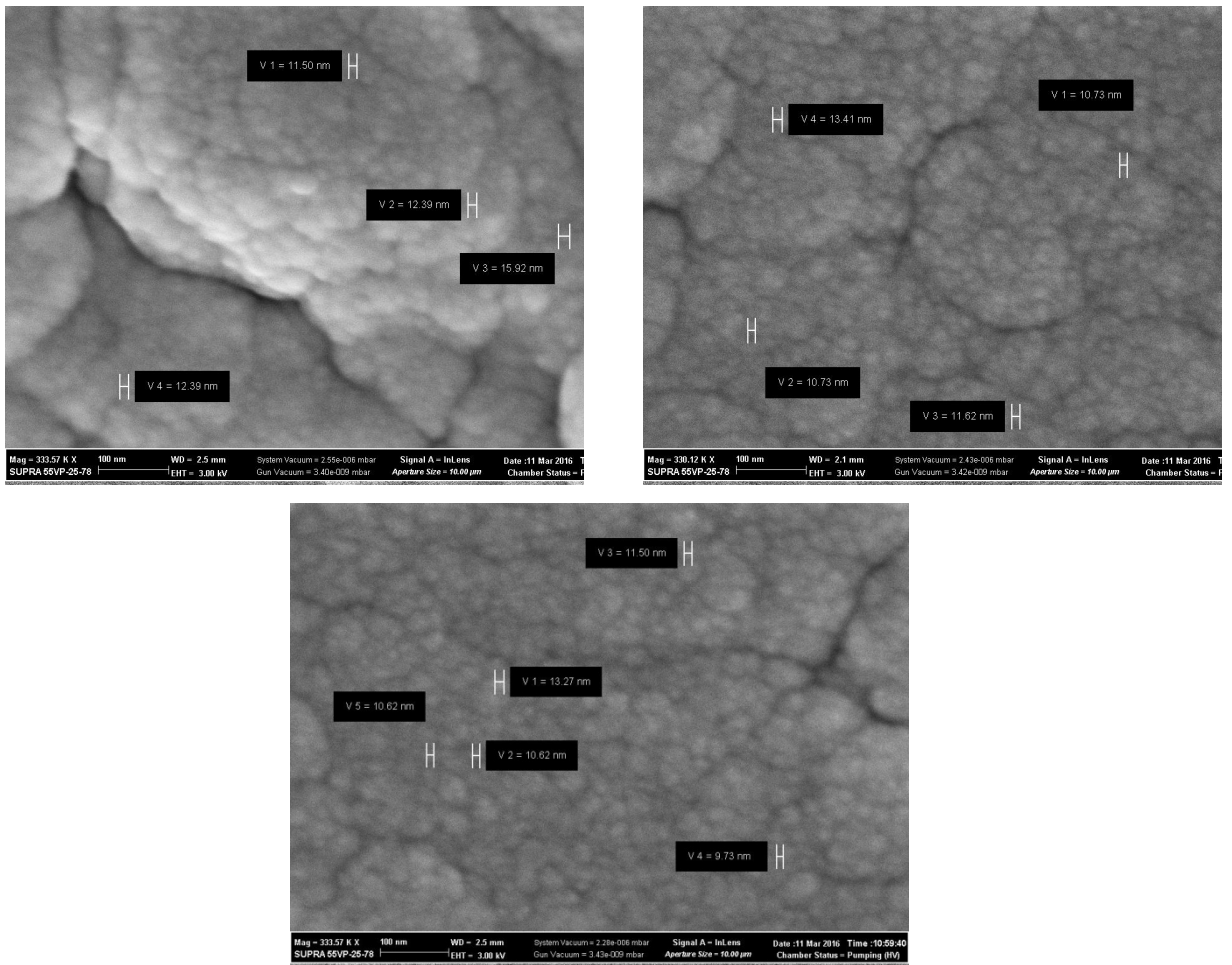


Рис.5 - РЭМ-изображения углеродсодержащих пленок

Исследование морфологии атомно-силовой микроскопией свидетельствует о шероховатой поверхности пленок (рис. 6).

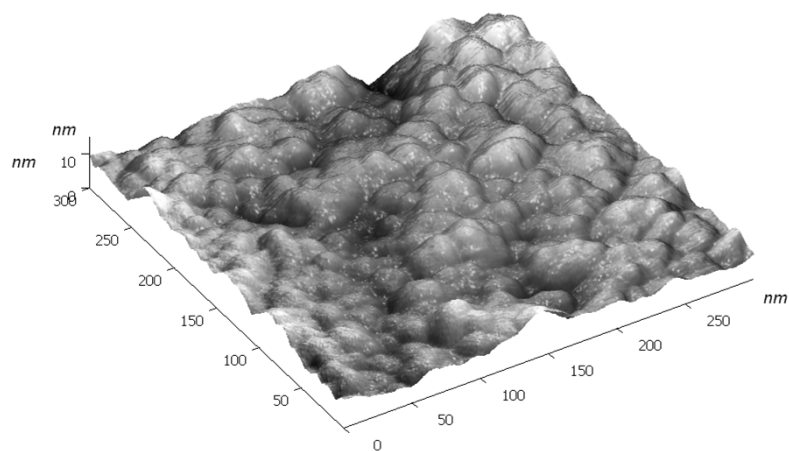


Рис. 6 – Изображения полученных пленок

Для дальнейших исследований были получены экспериментальные образцы пленок гидрогенизированного углерода методом магнетронного распыления. Плёнки наносились на подложку, представляющую собой поликор с нанесённым слоем меди, методом магнетронного распыления. Размер подложки 16x40 мм. Спектральные измерения показали, что излучение не проходит сквозь медь, и подложка имеет коэффициент отражения в ИК области 94-98 % при углах падения 10 и 80 градусов.

В первую очередь был изготовлен образец тестовый образец d-0. Время напыления было выбрано большим для того, чтобы понять принципиальную возможность изучения структуры плёнок. Далее были изготовлены образцы с различной мощностью на графитовом катоде в атмосфере аргон-водород для того, чтобы понять, как при этом изменяются свойства плёнок. Для проверки некоторых выводов был нанесён образец d-5 в атмосфере чистого аргона.

На графиках численные значения коэффициента поглощения опущены, графики нормированы так, чтобы были видны относительные свойства плёнок.

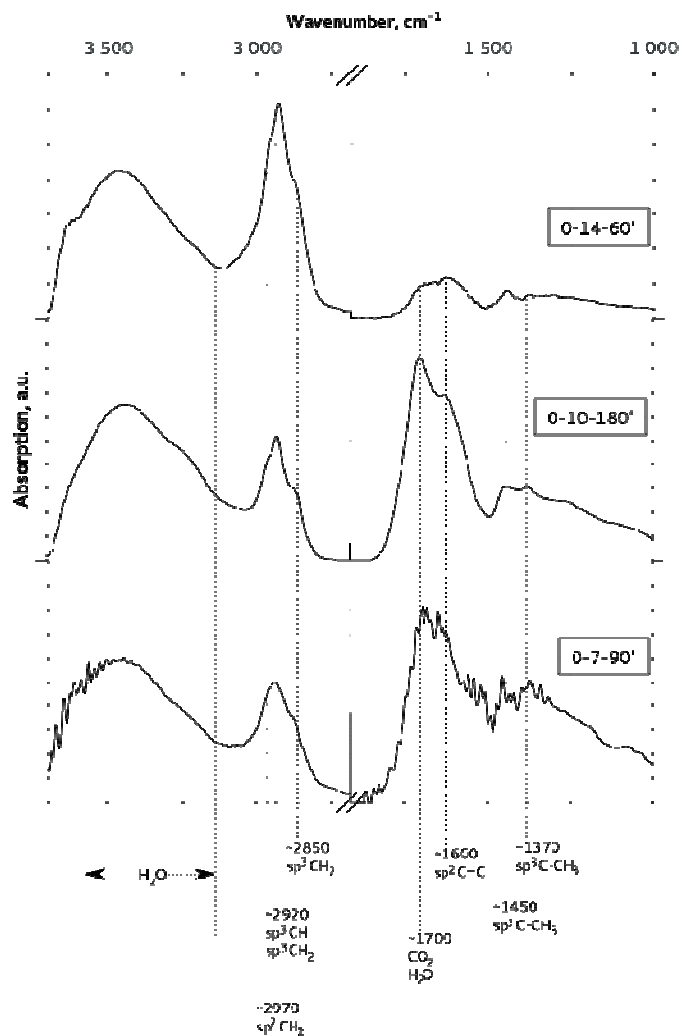


Рис. 7 - Сравнение спектров плёнок гидрогенизированного углерода

На рисунке 7 представлены ИК-спектры плёнок. Область волновых чисел более  $1500\text{ см}^{-1}$  (левая часть рисунка) соответствуют продольным колебаниям химических связей, то есть «сжатие-растяжение». Область ниже  $1500\text{ см}^{-1}$  соответствует деформационным колебаниям с изменением угла между химическими связями. Одни и те же конфигурации атомов могут давать пики в двух областях одновременно. Также колебания могут быть симметричными и антисимметричными относительно оси молекулы, что приводит к тому, что разные типы связей могут вносить вклад в поглощение на одинаковых волновых числах.

Главной областью поглощения для плёнок а-С:Н является широкая составная полоса в районе  $2900\text{ см}^{-1}$ . Она соответствует суперпозиции всевозможных колебаний типа  $sp^m\text{CH}_n$ , с  $n, m = 1, 2, 3, \dots$ . Какие колебания будут активны зависит от условий приготовления плёнки. На спектрах на

рисунке 7 можно выделить 3 пика: 2850, 2920 и 2970  $\text{см}^{-1}$ . Пик 2850 соответствует колебанию  $sp^3\text{CH}_2$  конфигурации, 2970 соответствует  $sp^2\text{CH}_2$ . [3]. Пик 2920 может быть составным и соответствовать либо симметричным колебаниям  $sp^3\text{CH}$ , либо антисимметричным  $sp^3\text{CH}_2$ , либо их суперпозицией. Точно установить конфигурацию в этом случае можно с помощью других методов, например, ядерного магнитного резонанса. В статье эти колебания интерпретированы как то, что 95 % плёнки составляет  $sp^3$  фракция, в то время в работе методом ЯМР установлено, что 60 % составляет фракция  $sp^2\text{C-H}$ . Характерной особенностью, по которой этот пик можно отнести к разным формам атомных орбиталей, является различная доля связанного углерода в плёнках.

В области деформационных колебаний определяющими пиками являются 1370 и 1450  $\text{см}^{-1}$ . Это колебания групп  $sp^3\text{C-CH}_3$ . Так как в этой области на спектра нет явно выраженных полос поглощения  $sp^2$ , можно заключить, что пик 2920  $\text{см}^{-1}$ , по крайней мере, в большей степени соответствует  $sp^3$  гибридизации орбиталей атомов углерода.

Возможно, в спектре присутствует слабо выраженная полоса 1250  $\text{см}^{-1}$ , этот пик соответствует колебанию 4-х координированного атома углерода, то есть сложному разветвлению структуры плёнки. Однако показано, что интенсивность пика снижается с уменьшением энергии осаждения плёнки. Одновременно с этим растёт адсорбционная способность плёнки по отношению к кислороду и воде.

Полоса 1600  $\text{см}^{-1}$  однозначно относится к колебаниям типа  $sp^2\text{C=C}$ . Полоса выражена довольно ярко, что может быть вызвано как действительно значительным количеством таких связей в плёнке, так и наложением на полосу 1650  $\text{см}^{-1}$ , соответствующую колебаниям карбонильной группы, т. е.  $>\text{C=O}$

Наиболее ярко выраженными на спектрах являются широкая составная полоса около 3500  $\text{см}^{-1}$ , которую все источники однозначно относят к воде, и узкие 1650 (также вода) и 1700  $\text{см}^{-1}$ . Последняя, по одним источникам

соответствует воде, по другим также  $\text{CO}_2$ . На этом месте у некоторых авторов возникают противоречия: некоторые относят полосу  $1600\text{ см}^{-1}$  к воде, но одновременно  $1650\text{ см}^{-1}$  к  $\text{sp}^2\text{C}=\text{C}$ . Ниже изложены некоторые выводы по этому поводу, полученные в ходе исследования.

Полосы поглощения, связанные с водой, исчезают при увеличении энергии осаждаемых атомов. При достаточно низких энергиях плёнка а-С:Н имеет пористую структуру, полимерного типа. Также показано, в связи с исследованиями других авторов, что исчезновение из спектра связанной воды связано с переходом гидрогенизированного углерода в алмазоподобное состояние. При этом увеличивается плотность плёнки и уменьшается её коэффициент преломления.

Одним из подтверждений предположения о пористой структуре плёнки является сравнение спектров, представленное на рисунке 8.

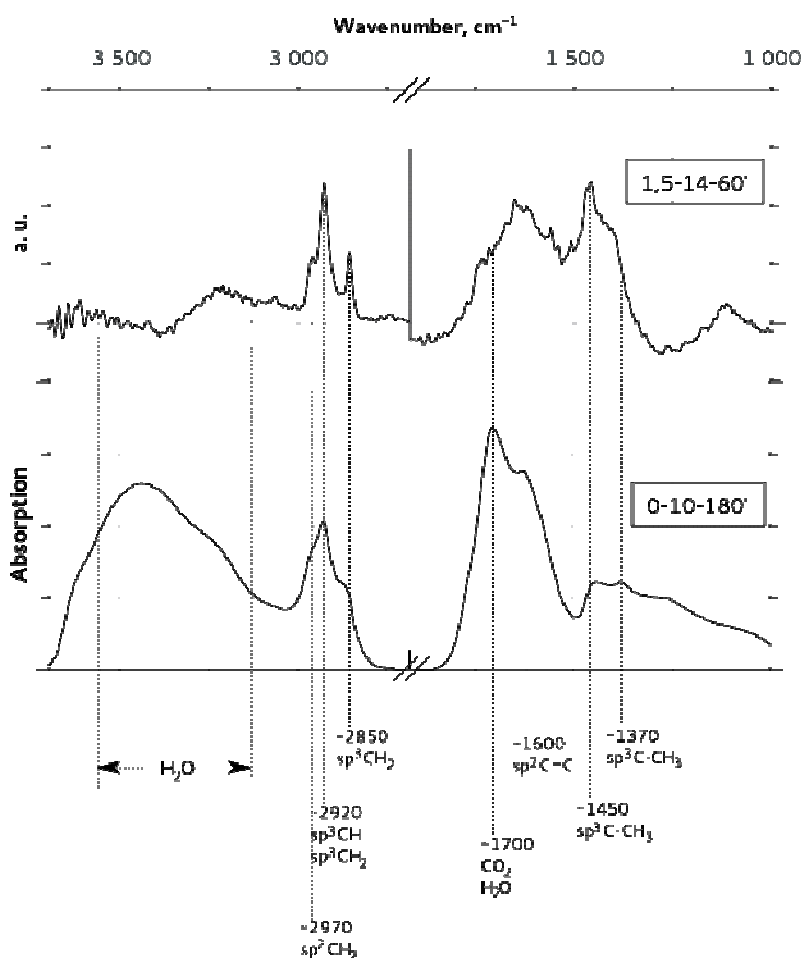


Рис. 8 - Сравнение спектров плёнок гидрогенизированного углерода, напылённого с никелем и без

Для уменьшения влияния воды на ИК спектр плёнки аморфного гидрогенизированного углерода, скапливающейся в порах получаемой плёнки, проведена серия экспериментов с сораспылением графита и никеля. Широкая полоса, связанная с водой в области  $3500\text{ см}^{-1}$  отсутствует у плёнки, полученной сораспылением графитовой и никелевой мишеней. Это позволяет косвенно судить о том, что никель проникает вовнутрь пористой структуры гидрогенизированного углерода. Этим он блокирует поглощение плёнкой атмосферных водяных паров. Также заметно уменьшается интенсивность полос  $1700$  и  $1600\text{ см}^{-1}$ . Следовательно, именно полосу в  $1650\text{ см}^{-1}$  следует отнести к фоновому спектру, т.е. колебаниям  $\text{sp}^2\text{C}=\text{C}$ .

Пики в области  $2920\text{ см}^{-1}$  достаточно узкие. Это означает, что участие никеля препятствует связыванию плёнкой водорода (т.е. образованию большого количества колеблющихся химических связей  $\text{C}-\text{H}$ ). Как упоминалось выше, низкое содержание водорода соответствует более полимерной и пористой плёнке  $\text{a-C:H}$ . При этом интенсивность поглощения деформационными колебаниями связей  $\text{C}-\text{C}$  типа, активных в области  $1450\text{ см}^{-1}$  возрастает. Почему так происходит пока не ясно.

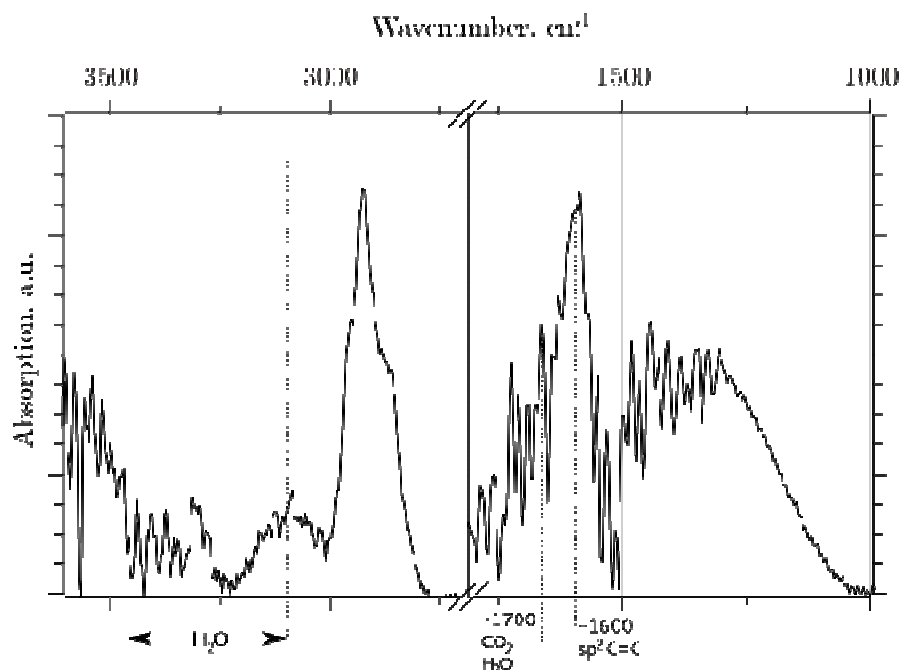


Рис. 9 - Спектр плёнки чистого углерода, нанесённого в атмосфере аргона, образец d-5

Спектр, приведённый на рисунке 9 принадлежит образу чистого, не гидрогенизированного углерода. Все спектры снимались на спектрофотометре с одинаковыми параметрами. Поэтому по шуму можно судить о том, насколько низким является содержание химических связей в этом образце по сравнению с другими. Пик 1600, отвечающий углерод-углеродной связи присутствует, но также имеются пики, присущие гидрогенизированному состоянию. Скорее всего, оба пика связаны с загрязнением камеры.

### **Заключение**

По результатам исследовательской работы по использованию технологии магнетронного метода распыления углерода для изготовления перезарядных графитовых фольг можно сделать следующие выводы:

1. Для повышения механической и радиационной стойкости перезарядных фольг хорошо подходят однородные, бескластерные углеродные фольги, полученные магнетронным методом распыления. Разработанный способ получения углеродных фольг с наночастицами никеля методом магнетронного напыления позволил получить менее механически напряженные пленки

2. Фольги гидрогенизированного аморфного углерода ( $a\text{-C:H}$ ) характеризуются эластичностью, что значительно улучшает их эксплуатационные свойства.

3. Содержание углерода в пленочных покрытиях полученных магнетронным распылением больше, чем при электродуговом. Плёнки, полученные методом магнетронного распыления, обладают меньшим количеством кластеров в своей структуре, что положительно сказывается на их механических свойствах. Такие фольги будут наиболее эффективно перезаряжать ускоренные ионные пучки и исключат наведенную, плохо спадающую радиоактивность от примесей.



**Список работ, опубликованных по теме научно-квалификационной  
работы (диссертации)**

**Публикации в изданиях, рецензируемых ВАК:**

1. Николайчук Г.А., **Пригодич К.Ю.**, Мороз О.Ю. Пленочные радиопоглощающие материалы для обеспечения электромагнитной совместимости в широкополосных устройствах СВЧ электроники / Сборник трудов научно-технической конференции АО «НПП «Исток им. Шокина» «СВЧ-электроника. 75 лет развития». - Фрязино: Электронная техника. "СВЧ-техника", 2018, с. 355 - 359
2. Николайчук Г.А., Мороз О.Ю., **Пригодич К.Ю.** Опыт разработки и перспективы применения широкодиапазонных радиопоглощающих материалов для объектов наземной техники / Актуальные проблемы защиты и безопасности: Труды 22-ой Всероссийской научно-практической конференции РАРАН Том 3 БРОНЕТАНКОВОЕ ВООРУЖЕНИЕ И ТЕХНИКА. - Санкт-Петербург: Известия Российской Академии Ракетных и Артиллерийских Наук, 2019, с. 119-124

**Публикации в других изданиях:**

1. Доненко Е.Г., **Залесская К.Ю.**, Межов И.И., Николайчук Г.А. Изготовление углеродных ( $a$ -C:H) перезарядных фольг циклотронов методом магнетронного распыления графита / Труды 12-й международной конференции "Пленки и покрытия-2015" - Санкт-Петербург, 2015, с. 296-300.

Аспирант \_\_\_\_\_ Пригодич Ксения Юрьевна  
(подпись)