https://doi.org/10.15350/17270529.2022.1.1

УДК 546.26+539.231

# Влияние ионно-лучевых воздействий на электропроводность тонких углеродных пленок на изолирующих подложках

**Т. С. Картапова, Ф. З. Гильмутдинов, М. А. Еремина, А. А. Колотов**

Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Россия, 426067, Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

**Аннотация.** Получены тонкие углеродные пленки на поверхности предметного стекла магнетронным распылением углеродной мишени в среде рабочего газа Ar с последующей бомбардировкой ионами азота и аргона с вариацией дозы облучения. Поверхностно чувствительными методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света изучены их химический состав и особенности атомной структуры. Методом атомно-силовой микроскопии оценены толщины и топографии полученных покрытий. Измерено электросопротивление углеродных пленок. Показано, что ионно-лучевая обработка может быть направленно использована для формирования углеродных пленок и покрытий с заданными электропроводящими свойствами.

**Ключевые слова:** магнетронное напыление, углеродные пленки, ионное облучение, электросопротивление, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, атомно-силовая микроскопия.

✉ *Татьяна Картапова, e-mail: tskartapova@udman.ru*

# Influence of Ion-Beam Effects on the Electrical Conductivity of Thin Carbon Films on Insulating Substrates

**Tatyana S. Kartapova, Faat Z. Gil'mutdinov, Marina A. Eryomina, Andrey A. Kolotov**

Udmurt Federal Research Center UB RAS (34, T. Baramzina St., Izhevsk, 426067, Russian Federation)

**Summary.** In the present paper, the chemical composition and atomic structure of carbon films were studied by X-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy. The thickness and topography of the obtained coatings were estimated by atomic force microscopy. The resistivity of carbon films was measured. Carbon films on a glass slide were obtained by magnetron sputtering in an argon atmosphere. The obtained carbon films were irradiated with $N^+$ and $Ar^+$ ions with the energy of 30 keV. The fluence for argon and nitrogen ions was $5\cdot10^{16}$ ions/cm$^2$ and $10^{17}$ ions/cm$^2$. The experimental data of Raman spectroscopy and XPS did not reveal significant differences in the composition and structure of carbon films at the depth of the analysis. It should be noted that there is similarity between the Raman spectra of the initial carbon film and the film irradiated with argon at the maximum dose. It is shown, that under low fluence ($5\cdot10^{16}$ ion/cm$^2$; 30 keV) irradiation with argon and nitrogen, the electrical insulating properties of carbon coatings can be improved. The value of the electrical resistance can increase to 10 MΩ. Ion-beam processing can be used in a targeted manner to form carbon films and coatings with desired electrical conductivity. According to the AFM and scanning electron microscopy data, the carbon films are continuous without islands and breaks. There is a correlation between changes in the electrical resistivity of the carbon films and AFM data, which show a possible relationship between a particle size and insulating properties. It is assumed, that the chosen parameters of the ion modification lead to the radiation-thermal effect. As a result of annealing the disordered structure, coagulation of particles and partial graphitization of the film occur.

**Keywords:** magnetron sputtering, carbon films, ion irradiation, electrical resistivity, X-ray photoelectron spectroscopy, Raman spectroscopy, atomic force microscopy.

✉ *Tatyana Kartapova, e-mail: tskartapova@udman.ru*

## ВВЕДЕНИЕ

Тонкие углеродные пленки могут применяться в различных областях науки и техники: в качестве защитных и коррозионностойких покрытий, в оптических, электрических приложениях и т.д. [1]. Изменяя условия формирования пленок, возможно влиять на их структуру, состав и получать покрытия с заданными характеристиками.

Перспективными методами модификации и легирования углеродных пленок являются методы ионно-лучевой обработки [2], в частности, ионно-лучевое перемешивание предварительно нанесенных на поверхность мишени тонких слоев легирующего вещества потоком высокоэнергетичных ионов. В сочетании с магнетронным нанесением исходной поверхностной пленки легируемого материала данный метод может позволить проводить обработку поверхностных слоев и создание тонких нанометровых покрытий с высокой адгезией к подложке в единых вакуумных технологических условиях. Преимуществом данного метода являются высокая чистота процесса, возможность локального воздействия, регулирование глубины обработки в нанометровом масштабе подбором параметров облучения, исключение высокотемпературного воздействия на материал. Кроме того, ионно-лучевой обработкой возможно создание метастабильных состояний и структур, которые не могут быть достигнуты методами традиционной металлургии [3].

Ранее в [4 – 6] изучены тонкие 30 – 40 нм углеродные пленки на поверхности армко-железа и низколегированных сталей Ст3, полученные магнетронным напылением с последующей обработкой ионов аргона и азота в интервале энергий 10 – 30 кэВ и доз $10^{16} – 10^{17}$ ион/см$^2$. Были оценены особенности межатомного химического взаимодействия и параметры локальной атомной структуры ионно-модифицированных углеродных пленок. Было показано, что тонкие углеродные пленки проявляют защитные свойства в нейтральных, кислых и щелочных средах.

Практический интерес представляет возможность использования тонких (30 – 40 нм) углеродных пленок на металлических поверхностях в качестве электроизолирующих покрытий или покрытий и пленок с заданными электропроводящими свойствами. Известно, что удельное электросопротивление углеродных материалов может изменяться в диапазоне от $10^{-6}$ до $10^{14}$ Ом·см [7]. В [8] показано, что в случае сверхтонких (единицы нанометров) пленок может проявляться квантово-размерный эффект. В нашем случае мы исследуем достаточно "толстые" (30 – 40 нм) пленки, в которых размерный эффект не должен проявляться. В то же время, ионно-лучевая модификация и внедрение в структуру углеродных покрытий других атомов позволит изменять их электропроводность.

В данной работе приведены результаты исследований влияния облучения ионами азота и аргона на электросопротивление углеродных пленок, полученных методом магнетронного напыления. Для исключения влияния подложки на проводящие свойства пленок в данной работе пленки напыляли на поверхность изолирующего материала – предметное стекло. Свойства тонких углеродных пленок на оптически прозрачных подложках представляют самостоятельный интерес. В частности, углеродные пленки на стекле могут применяться в качестве покрытий лазерных дисков [9] благодаря своей прозрачности в широкой области спектра, а также в качестве просветляющих покрытий, которые одновременно являются защитными и пассивирующими покрытиями [10].

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Углеродные пленки наносились на подложки из предметного стекла размерами 20×15×1 мм методом магнетронного распыления на установке "Катод-1М" в среде аргона при постоянном токе. Расчетная толщина пленок составляла 35 – 40 нм. Режимы напыления приведены в табл. 1. Для очистки поверхности подложек от адсорбированных загрязнений и обеспечения лучшей адгезии напыляемого покрытия температура стеклянных подложек доводилась до 200 ºС. Напыление производилось на подвижные подложки, то есть подложки двигались по кругу, периодически проходя над магнетроном.

**Таблица 1. Параметры напыления углеродных пленок**

Table 1. Parameters of carbon film deposition

| | |
|---|---|
| **Предельное давление в камере, $P_{пр.}$ (Па)**<br>Ultimate pressure in the chamber, $P_{ul}$ (Pa) | $4\cdot10^{-3}$ |
| **Рабочее давление аргона, $P_{Ar}$ (Па)**<br>Working pressure of argon, $P_{Ar}$ (Pa) | $3\cdot10^{-1}$ |
| **Ток разряда, I (А)**<br>Discharge current, I (A) | 0.4 |
| **Напряжение разряда, U (В)**<br>Discharge voltage, U(V) | 730 |
| **Скорость напыления за 1 проход над магнетроном, (Å)**<br>Sputtering rate per 1 pass over the magnetron, (Å) | 4.3 |
| **Количество проходов над магнетроном**<br>Number of passes over the magnetron | 65 |
| **Время распыления, t (мин)**<br>Spray time, t (min) | 12 |
| **Температура осаждения, T (ºC)**<br>Deposition temperature, T (ºC) | 200 |

В качестве мишени использовался графитовый лист толщиной 2 мм. На электронном микроскопе Quattro S был проведен анализ химического состава углеродной мишени.

Дальнейшее облучение углеродных пленок, напыленных на стеклянные подложки, произведено в импульсно-периодическом режиме на вакуумной установке с источником ионов Пион-1М при нормальном падении ионов. Облучение по лученных углеродных пленок проводилось ионами $N^+$ и $Ar^+$ с энергией 30 кэВ с частотой следования импульса 100 Гц и плотностью тока в импульсе 50 мкА/см$^2$. Дозы облучения каждого типа ионов составили $5\cdot10^{16}$ ион/см$^2$ и $10^{17}$ ион/см$^2$.

Толщина пленок перепроверена методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на зондовом микроскопе SOLVER 47 Pro в контактном режиме с использованием зонда CSG10 путем измерения царапин пленки.

Методом АСМ были изучены топографии пленок на зондовом микроскопе NTEGRA Solaris в полуконтактном режиме. Использовался зонд HA_NC. Получены изображения топографии участков поверхности размерами 20, 10, 5 и 1 мкм$^2$. Для каждого кадра сделаны трехмерные изображения в графическом формате. Определены средние размеры частиц неоднородностей пленок.

Электросопротивление углеродных пленок измерено с помощью стандартного четырёхзондового метода при комнатной температуре (293 К). Величина задаваемого тока I изменялась в диапазоне от 0.4 – 10 мкА. Для того чтобы учесть возникающие в местах контактов образца и зондов термо-ЭДС, измерения проведены с противоположными направлениями тока, затем определено среднее значение. Значения электросопротивления однотипных пленок проверены независимыми измерениями с использованием стандартной аппаратуры.

Химический состав поверхностных слоев (3 – 5 нм) исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на электронном спектрометре SPECS с использованием MgKα-излучения (1253.6 эВ). Исследованы обзорные спектры, спектры остовных уровней (C1s, O1s, N1s) и спектры потерь энергии электронов, следующие за спектрами C1s. Экспериментальные данные обработаны с помощью пакета программ CasaXPS. Относительная погрешность определения концентрации элементов составляла ±3 % от измеряемой величины.

Спектры комбинационного рассеяния света пленок снимались с помощью спектрометра HORIBA Jobyn Yvon HR800 с использованием гелий-неонового лазера ($\lambda_{ex}$ = 632.8 нм) и объектива со 100-кратным увеличением (100×). Диаметр лазерного пучка – 5 мкм, время экспозиции – 5 с.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на рис. 1 приведен снимок поверхности углеродной мишени, представляющей собой спрессованные частицы углерода.

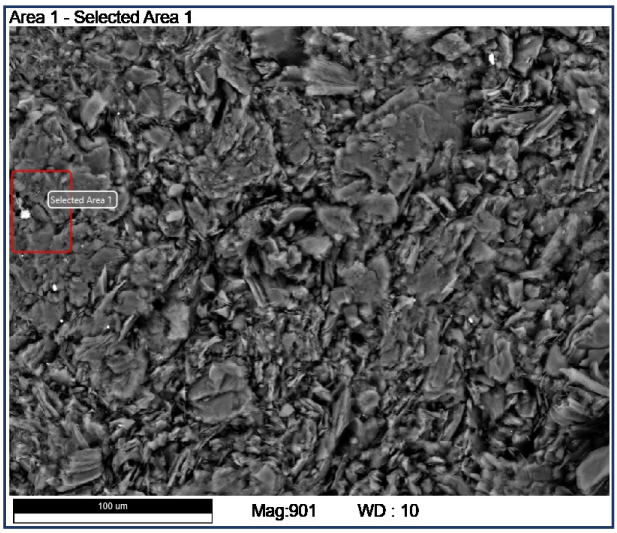
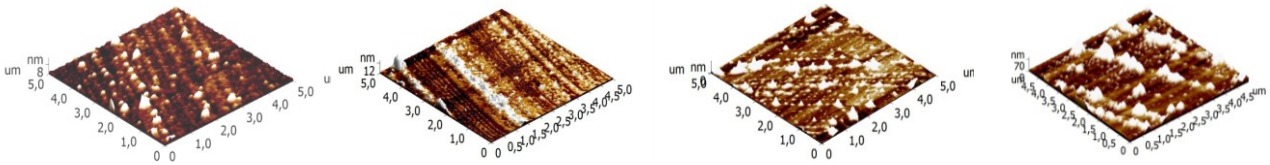



**Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности углеродной (графитовой) мишени**

Fig. 1. SEM-image of the surface of a carbon (graphite) target

В результате энергодисперсионного анализа показано, что неконтролируемые примеси в мишени отсутствуют. В различных точках анализа обнаруживаются примеси кислорода менее 1 %, что связано с пребыванием пористой мишени на воздухе.

По данным атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии углеродные пленки являются сплошными без островкового характера и разрывов (рис. 2). Для измерения толщины покрытия методом АСМ на поверхности образцов были сделаны царапины покровным стеклом. Стекло перемещалось по образцу вдоль направляющей, было сделано 10 сканов по поверхности каждого образца. Получены АСМ-изображения царапин и их профили (рис. 3).



**Исходная пленка**
Original film

**Облучение ионами азота с дозой $5{\cdot}10^{16}$ ион/см$^2$**

After nitrogen ions – fluence $5{\cdot}10^{16}$ ion/cm$^2$

**Облучение ионами аргона с дозой $5{\cdot}10^{16}$ ион/см$^2$**

After argon ions – fluence $5{\cdot}10^{16}$ ion/cm$^2$

**Облучение ионами аргона с дозой $10^{17}$ ион/см$^2$**

After argon ions – fluence $10^{17}$ ion/cm$^2$

**Рис. 2. Топографии поверхностей углеродных пленок на стекле**

Fig. 2. Topography of surfaces of carbon films on glass

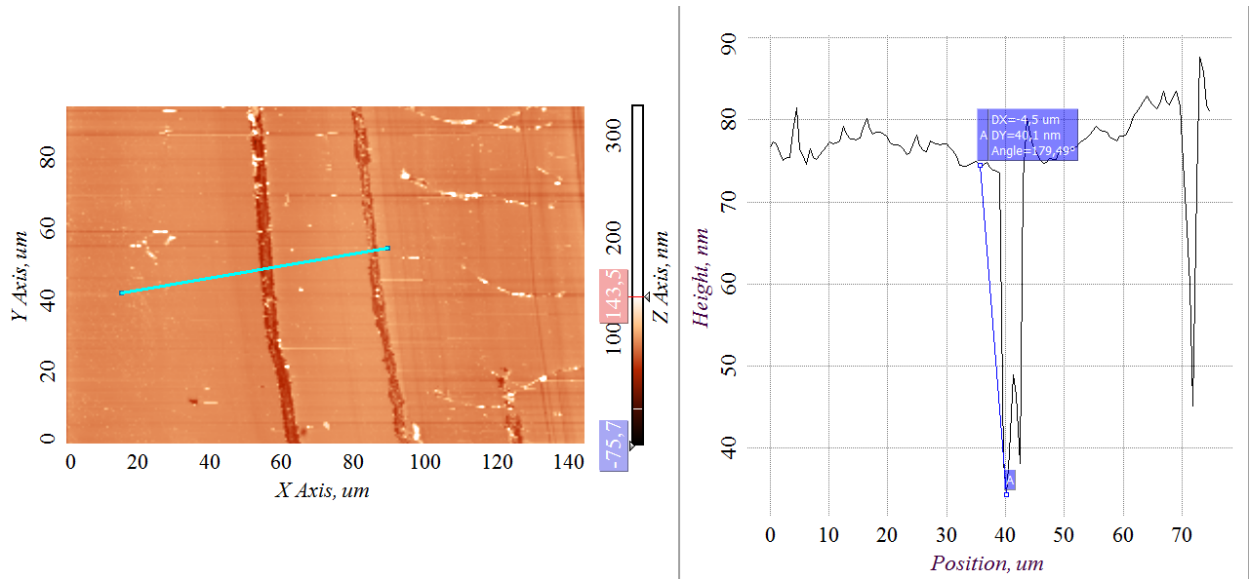



**Рис. 3. Изображение царапин исходной углеродной пленки на стекле (слева) и профилограмма этих же царапин (справа). Голубой линией на левом рисунке показано направление снятия профиля вдоль поверхности пленки с царапинами**

Fig. 3. Image of scratches of the original carbon film on glass (left) and a profilogram of the same scratches (right). The blue line shows the direction of profile removal along the scratched film surface

С помощью программы обработки изображений замерена высота ступеньки (h) в 10 точках, рассчитано среднеквадратичное отклонение (СКО) (табл. 2). В пределах ошибки измерений, на исходной пленке значения толщины коррелируют с расчетными данными при напылении.

**Таблица 2. Толщина покрытия (h), рассчитанная по данным АСМ**

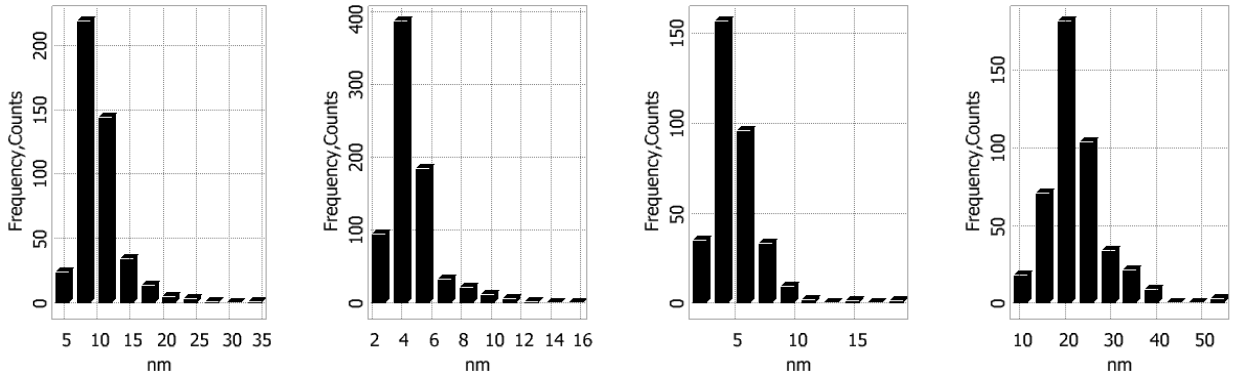
Table 2. Coating thickness (h) calculated from AFM data

| № | **Образец** / Sample | **h, нм** | **СКО, нм** MSE, nm |
|---|---|---|---|
| 1 | **Углеродная пленка в исходном состоянии** Original carbon film | 42.8 | 2.4 |
| 2 | **Углеродная пленка, облученная ионами $N^+$($5\cdot10^{16}$ ион/см$^2$; 30 кэВ)** Carbon film irradiated with $N^+$ ions (D = $5\cdot10^{16}$ ion/cm$^2$, E = 30 keV) | 36.5 | 2.2 |
| 3 | **Углеродная пленка, облученная ионами $Ar^+$($5\cdot10^{16}$ ион/см$^2$; 30 кэВ)** Carbon film irradiated with $Ar^+$ ions (D = $5\cdot10^{16}$ ion/cm$^2$, E = 30 keV) | 58.4 | 5.8 |

Незначительное изменение толщины пленок при ионной обработке при вертикальном (нормальном к поверхности) падении ионов подтверждено ранее на таких же пленках на поверхности армко-железа методом РФЭС [4 – 6].

По данным наноиндентирования, все исследованные пленки существенно (не менее чем в 3 раза) тверже, чем стеклянная подложка. При этом, в пределах ошибки измерений, нет значимой зависимости твердости углеродных пленок от облучения и его параметров.

Методом АСМ показано, что низкодозовое ($5\cdot10^{16}$ ион/см$^2$) облучение приводит к уменьшению среднего размера частиц (неоднородностей топографии) исходной пленки до 2-х раз (рис. 4). При одинаковых параметрах воздействия неоднородности топографии имеют близкие значения как для облучения ионами азота, так и аргона. После облучения ионами аргона при максимальной дозе $10^{17}$ ион/см$^2$ размеры частиц возрастают в 4 – 5 раз по сравнению с низкодозовым облучением (рис. 4).




**Исходная пленка**
Original film

**Облучение ионами азота с дозой $5{\cdot}10^{16}$ ион/см$^2$**

After nitrogen ions – fluence $5{\cdot}10^{16}$ ion/cm$^2$

**Облучение ионами аргона с дозой $5{\cdot}10^{16}$ ион/см$^2$**

After argon ions – fluence $5{\cdot}10^{16}$ ion/cm$^2$

**Облучение ионами аргона с дозой $10^{17}$ ион/см$^2$**

After argon ions – fluence $10^{17}$ ion/cm$^2$

**Рис. 4. Средние размеры частиц неоднородностей, наблюдаемых методом АСМ**

Fig. 4. Average particle sizes of inhomogeneities observed by AFM

Результаты измерения электросопротивления показали, что при облучении ионами азота с E = 30 кэВ и дозой $5{\cdot}10^{16}$ ион/см$^2$ исходное электросопротивление (~400 кОм) возрастает в 10 – 15 раз (4 – 7 МОм), после облучения ионами аргона в той же дозе – более чем в 30 раз (12 – 15 МОм). После облучения ионами аргона с E = 30 кэВ с дозой $10^{17}$ ион/см$^2$ электросопротивление углеродной пленки вновь возвращается к значениям, характерным для исходной (необлученной) пленки (рис. 5).

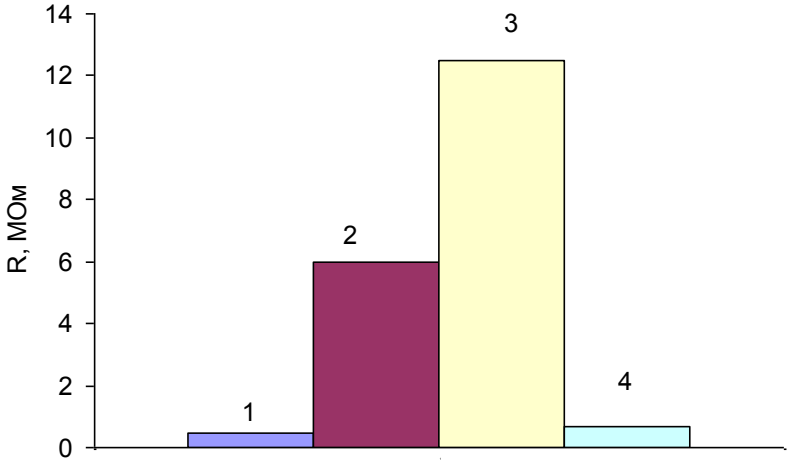



**Рис. 5. Результаты измерений электросопротивления углеродных покрытий:**
**1 – углеродная пленка на стекле без облучения,**
**2 – углеродная пленка на стекле, подвергнутая облучению ионами азота ($5{\cdot}10^{16}$ ион/см$^2$; 30 кэВ),**
**3 – углеродная пленка на стекле, подвергнутая облучению ионами аргона ($5{\cdot}10^{16}$ ион/см$^2$; 30 кэВ),**
**4 – углеродная пленка на стекле, подвергнутая облучению ионами аргона ($10^{17}$ ион/см$^2$; 30 кэВ)**

Fig. 5. Results of measurements of the electrical resistance of carbon coatings:
1 – carbon film on glass without irradiation,
2 – carbon film on glass irradiated with nitrogen ions ($5{\cdot}10^{16}$ ion/cm$^2$; 30 keV),
3 – carbon film on glass irradiated with argon ions ($5{\cdot}10^{16}$ ion/cm$^2$; 30 keV),
4 – carbon film on glass irradiated with argon ions ($10^{17}$ ion/cm$^2$; 30 keV)

С целью определения различий в составе и структуре углеродных пленок, которые могли повлиять на электропроводность, были проведены их исследования методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (СКР) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

По данным спектроскопии комбинационного рассеяния (рис. 6, *a*), все четыре пленки представляют собой разупорядоченный углерод, о чем говорят широкие пики G и D. На рис. 6, *b* приведено примерное разложение кривых на пики одинаковой ширины. Пик в области 1200 см$^{-1}$, по опубликованным данным [7], можно связать с углеродом в тетрагональной координации. Ионное облучение, на первый взгляд, не приводит к значимым изменениям соотношения D/G и T/G, тем не менее, получены следующие значения (табл. 3).

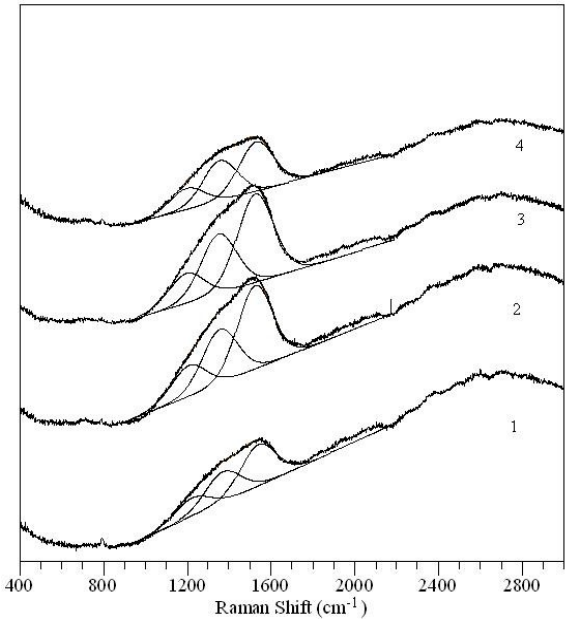



**Рис. 6, *a*. Раман-спектры образцов: 1 – исходная пленка, 2 – пленка, облученная азотом с дозой 5·10$^{16}$ ион/см$^2$, 3 – пленка, облученная аргоном с дозой 5·10$^{16}$ ион/см$^2$, 4 – пленка, облученная аргоном с дозой 10$^{17}$ ион/см$^2$**

Fig. 6, a. Raman spectra of samples: 1 – original film, 2 – after nitrogen – fluence 5·10$^{16}$ ions/cm$^2$, 3 – after argon – fluence 5·10$^{16}$ ions/cm$^2$, 4 – after argon – fluence 10$^{17}$ ions/cm$^2$

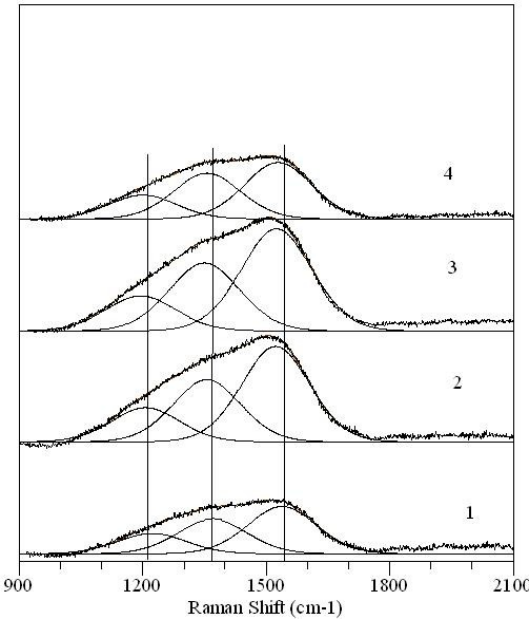



**Рис. 6, *b*. Раман-спектры образцов (вырезанные участки от 900 до 2100 см$^{-1}$) с вычитанием линейного фона: 1 – исходная пленка, 2 – пленка, облученная азотом с дозой 5·10$^{16}$ ион/см$^2$, 3 – пленка, облученная аргоном с дозой 5·10$^{16}$ ион/см$^2$, 4 – пленка, облученная аргоном с дозой 10$^{17}$ ион/см$^2$**

Fig. 6, b. Raman spectra of samples (cu t-out areas from 900 to 2100 cm$^{-1}$) with subtraction of the linear background: 1 – original film, 2 – after nitrogen – fluence 5·10$^{16}$ ions/cm$^2$, 3 – after argon – fluence 5·10$^{16}$ ion/cm$^2$, 4 – after argon – fluence 10$^{17}$ ion/cm$^2$

**Таблица 3. Соотношение интенсивностей пиков D/G и T/G углеродных пленок**

Table 3. The ratio of the intensities of the D/G and T/G peaks of carbon films

| **Образец** / Sample | **D/G** | **T/G** |
|---|---|---|
| **Исходная углеродная пленка**<br>Original carbon film | 0.74 | 0.44 |
| **Углеродная пленка, облученная ионами N$^+$, D = 5·$^{16}$ ион/см$^2$**<br>Carbon film irradiated with N$^+$ ions, D = 5·10$^{16}$ ion/cm$^2$ | 0.65 | 0.36 |
| **Углеродная пленка, облученная ионами Ar$^+$, D = 5·10$^{16}$ ион/см$^2$**<br>Carbon film irradiated with Ar$^+$ ions, D = 5·10$^{16}$ ion/cm$^2$ | 0.67 | 0.33 |
| **Углеродная пленка, облученная ионами Ar$^+$, D = 10$^{17}$ ион/см$^2$**<br>Carbon film irradiated with Ar$^+$ ions, D = 10$^{17}$ ion/cm$^2$ | 0.81 | 0.44 |

По данным РФЭС, существенных различий в рентгеноэлектронных спектрах пленок до и после ионного облучения не обнаружено (рис. 7 – 9). Из обзорных РФЭС-спектров (рис. 7) также видно, что ионная бомбардировка пленок аргоном с дозой $10^{17}$ ион/см$^2$ приводит к незначительной "диффузии" натрия из стекла в пленку. При этом кремний и его оксиды не наблюдаются, т.е. пленки в целом являются сплошными, и основные компоненты материала стекла сквозь углеродную пленку в методе РФЭС не просматриваются.

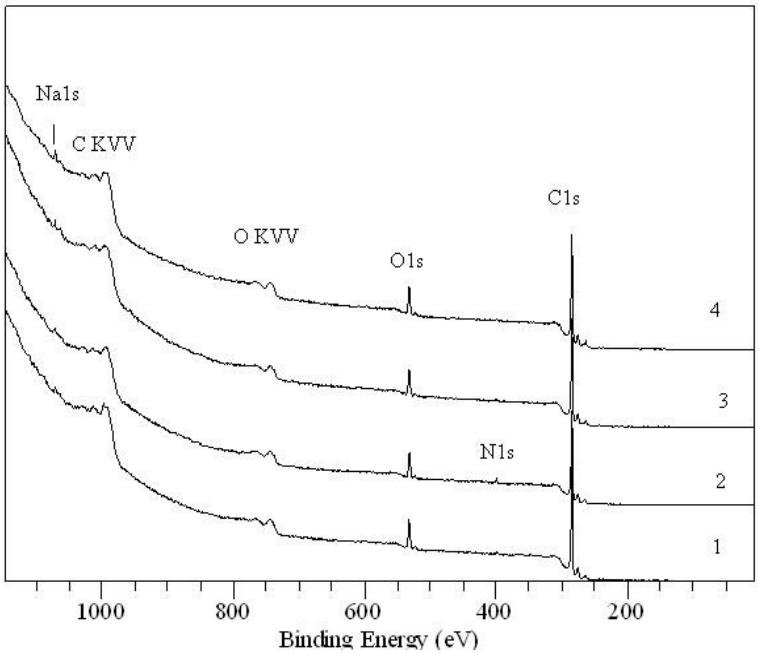



**Рис. 7. Обзорные РФЭС спектры углеродных пленок на стекле: 1 – исходная пленка, 2 – пленка, облученная $N^+$ с дозой $5{\cdot}10^{16}$ ион/см$^2$, 3 – пленка, облученная $Ar^+$ с дозой $5{\cdot}10^{16}$ ион/см$^2$, 4 – пленка, облученная $Ar^+$ с дозой $10^{17}$ ион/см$^2$**

Fig. 7. XPS spectra of carbon films on glass: 1 – initial film, 2 – after $N^+$ – fluence $5{\cdot}10^{16}$ ion/cm$^2$, 3 – after $Ar^+$ – fluence $5{\cdot}10^{16}$ ion/cm$^2$, 4 – after $Ar^+$ – fluence $10^{17}$ ion/cm$^2$

Для C1s-спектров всех исследованных пленок углерода на стекле характерно наличие слабоинтенсивного плеча на 288 – 289 эВ (рис. 8, *a*), что связано с влиянием кислорода, обнаруживаемого методом РФЭС на глубине анализа. O1s-спектры кислорода для всех изученных пленок однотипны с максимумом с Есв = 532 эВ, ПШПВ ~ (2.55±0.4) эВ (рис. 8, *b*) и вероятно, связаны с кислородом, адсорбированным в различных формах на поверхности углеродных пленок и частично взаимодействующим с углеродом с образованием связей, например C=O. Ранее нашими исследованиями тонких (30 – 40 нм) углеродных пленок на поверхности железа и низколегированных сталей также обнаружен адсорбированный кислород, который при ионном травлении по глубине наблюдается только в следовых количествах. Послойный анализ с применением ионного травления в камере спектрометра в данной работе не проводился, так как ранее экспериментально установлено влияние ионно-лучевого воздействия даже с низкими (1 – 4 кэВ) энергиями на структуру углеродных материалов на глубине РФЭС-анализа.

Для высокоориентированного графита (HOPG) π-плазмон расположен на 291 – 292 эВ. У спектра эталонного алмаза (5) склон со стороны больших энергий связи "чистый" и не имеет никаких особенностей. Ширина на половине высоты C1s-пиков тонких углеродных пленок на стекле (1 – 4) существенно больше, по сравнению со спектром высокоориентированного графита (6), т.е. налицо значительное разупорядочение структуры.

На рис. 8, *c* представлен N1s-спектр поверхностных слоев углеродной пленки, облученной азотом. Видно, что имплантированный азот в количестве не более 4 ат.% (см. табл. 4) в основном встраивается в структуру углеродной пленки, замещая атомы углерода как в графитоподобных $sp^2$-позициях, так и в позициях разупорядоченной или

тетраэдрически координированной структур, вероятно с частичной $sp^3$-гибридизацией углерода [11 – 15]. В процессе имплантации незначительное количество азота внедряется в углеродную пленку в атомарном виде без замещения атомов углерода в структуре пленки (Есв ~ 402.7 эВ). Таким образом, имплантированный азот статистически замещает атомы углерода в различных позициях, а также частично внедряется в межузельные или межграфеновые пространства.

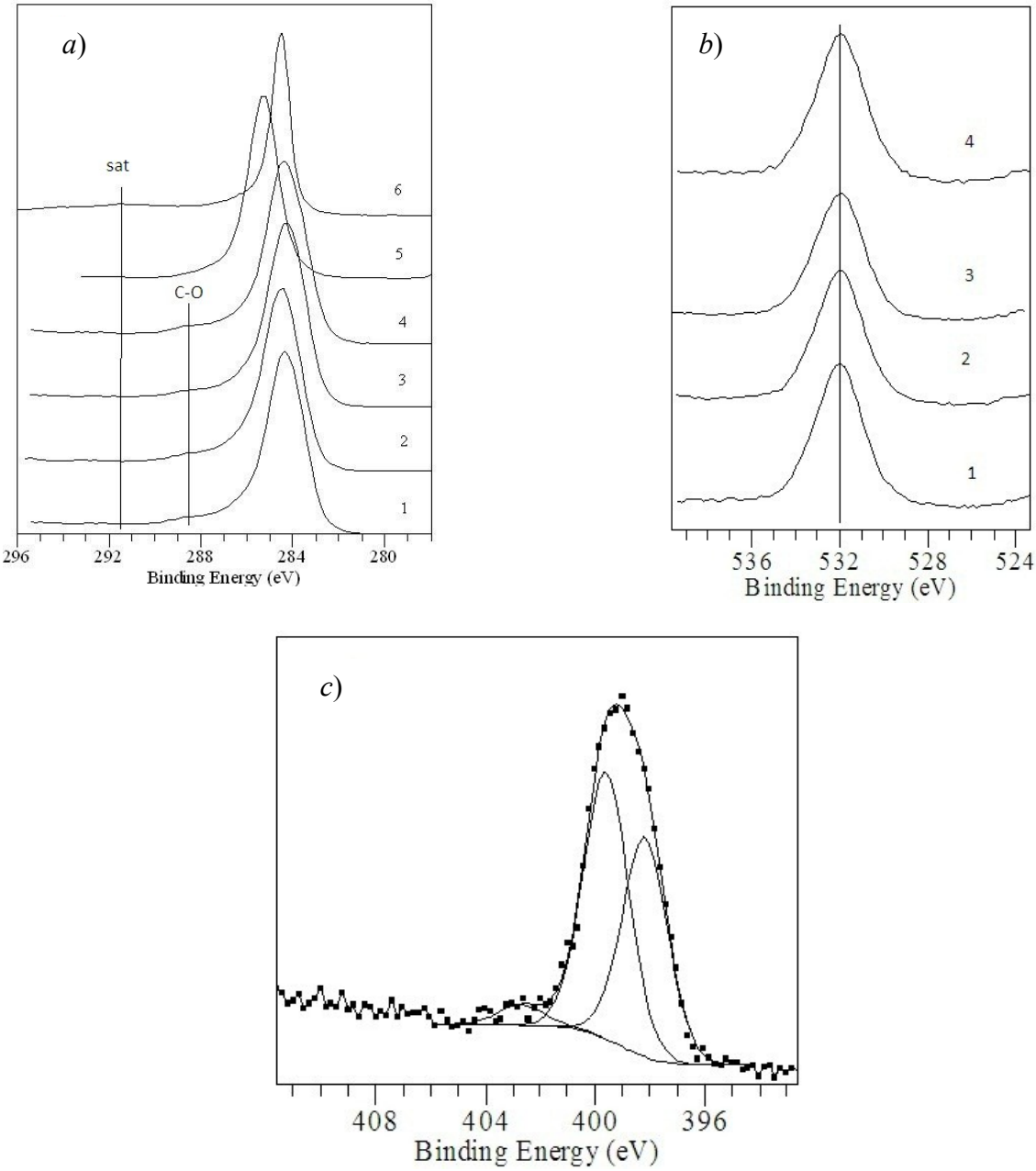



**Рис. 8. *a*) C1s-спектры углеродных пленок (1 – исходная пленка, 2 – пленка, облученная $N^+$ с дозой $5{\cdot}10^{16}$ ион/см$^2$, 3 – пленка, облученная $Ar^+$ с дозой $5{\cdot}10^{16}$ ион/см$^2$, 4 – пленка, облученная $Ar^+$ с дозой $10^{17}$ ион/см$^2$), 5 – C1s-спектр эталонного образца пленки наноалмаза, 6 – спектр высокоориентированного пиролитического графита; *b*) O1s-спектры углеродных пленок (1 – исходная пленка, 2 – пленка, облученная $N^+$ с дозой $5{\cdot}10^{16}$ ион/см$^2$, 3 – пленка, облученная $Ar^+$ с дозой $5{\cdot}10^{16}$ ион/см$^2$, 4 – пленка, облученная $Ar^+$ с дозой $10^{17}$ ион/см$^2$); *c*) N1s-спектр пленки, облученной N+ с дозой $5{\cdot}10^{16}$ ион/см$^2$**

Fig. 8. a) C1s-spectra of carbon films (1 – original film, 2 – after $N^+$ – fluence $5{\cdot}10^{16}$ ion/cm$^2$, 3 – after $Ar^+$ – fluence $5{\cdot}10^{16}$ ion/cm$^2$, 4 – after $Ar^+$ – fluence $10^{17}$ ion/cm$^2$), 5 – C1s-spectrum of the reference sample of nanodiamond film, 6 – spectrum of highly oriented pyrolytic graphite; b) O1s-spectra of carbon films (1 – original film, 2 – after $N^+$ – fluence $5{\cdot}10^{16}$ ion/cm$^2$, 3 – after $Ar^+$ – fluence $5{\cdot}10^{16}$ ion/cm$^2$, 4 – after $Ar^+$ – fluence $10^{17}$ ion/cm$^2$); c) N1s spectrum of a film after $N^+$ – fluence $5{\cdot}10^{16}$ ion/cm$^2$

**Таблица 4. Элементный состав анализируемого слоя (поверхностный слой углеродных пленок 1 – 3 нм)**

Table 4. Elemental composition of the analyzed layer (surface layer of carbon films 1-3 nm)

| **Образец** / Sample | **C, ат. %** | **O, ат. %** | **N, ат. %** | **Na, ат. %** |
|---|---|---|---|---|
| **Исходная углеродная пленка**<br>Original carbon film | 86 | 12 | - | 1.5 |
| **Углеродная пленка, облученная ионами $N^+$, D = $5\cdot10^{16}$ ион/см$^2$**<br>Carbon film irradiated with $N^+$ ions, D = $5\cdot10^{16}$ ion/cm$^2$ | 85 | 13 | - | 2.4 |
| **Углеродная пленка, облученная ионами $Ar^+$, D = $5\cdot10^{16}$ ион/см$^2$**<br>Carbon film irradiated with $Ar^+$ ions, D = $5\cdot10^{16}$ ion/cm$^2$ | 81 | 13 | 3.1 | 2.6 |
| **Углеродная пленка, облученная ионами $Ar^+$, D = $10^{17}$ ион/см$^2$**<br>Carbon film irradiated with $Ar^+$ ions, D = $10^{17}$ ion/cm$^2$ | 84 | 13 | - | 3.1 |

Из рис. 9 видно, что σ-сателлиты 295 – 325 эВ спектра C1s углеродных пленок на стекле существенно отличаются от сателлита образца HOPG и сателлита спектра эталонного алмаза (для последнего характерен максимум на 320 эВ). Кроме того, на сателлитных спектрах (спектрах потерь) углеродных пленок имеется устойчивое плечо на 303 эВ, которого нет в спектрах HOPG и в спектре пленки наноалмазов.

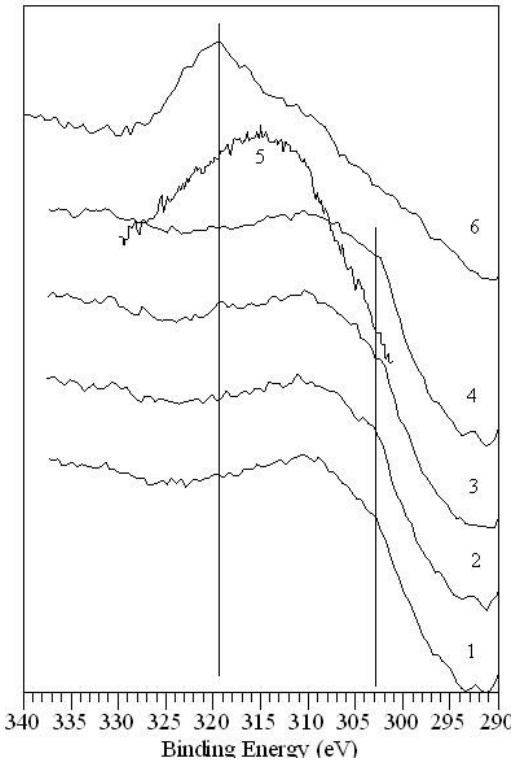



**Рис. 9. Сателлиты (σ) C1s-спектров углеродных пленок (1 – исходная пленка, 2 – пленка, облученная $N^+$ с дозой $5\cdot10^{16}$ ион/см$^2$, 3 – пленка, облученная $Ar^+$ с дозой $5\cdot10^{16}$ ион/см$^2$, 4 – пленка, облученная $Ar^+$ с дозой $10^{17}$ ион/см$^2$), 5 – спектр высокоориентированного пиролитического графита, 6 – спектр эталонного образца пленки наноалмаза**

Fig. 9. Satellites (σ) C1s-spectra of carbon films (1 – original film, 2 – after $N^+$ – fluence $5\cdot10^{16}$ ion/cm$^2$, 3 – after $Ar^+$ – fluence $5\cdot10^{16}$ ion/cm$^2$, 4 – after $Ar^+$ – fluence $10^{17}$ ion/cm$^2$), 5 – spectrum of highly oriented pyrolytic graphite, 6 – spectrum of the reference sample of a nanodiamond film

Сателлитная структура в области π- и σ-плазмонов, а также увеличение ширины основных пиков C1s (рис. 9) подтверждают данные СКР о разупорядоченной структуре пленок углерода, не являющейся графитом. После облучения ионами аргона с дозой

$5 \cdot 10^{16}$ ион/см$^2$ можно предполагать о появлении алмазоподобной составляющей. Говорить об алмазоподобии в исходной пленке и пленке, облученной ионами аргона при максимальной дозе $10^{17}$ ион/см$^2$, оснований нет.

Таким образом, экспериментальные данные СКР и РФЭС не выявили существенных различий в составе и структуре углеродных пленок на глубине анализа, позволяющих связать их с наблюдаемыми изменениями в электропроводности пленок. Следует лишь отметить сходство по параметрам спектров комбинационного рассеяния исходной углеродной пленки и пленки, облученной аргоном с максимальной дозой.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показано, что при малодозовом ($5 \cdot 10^{16}$ ион/см$^2$; 30 кэВ) облучении как аргоном, так и азотом могут быть получены нанометровые углеродные покрытия с электросопротивлением более 10 МОм. Ионно-лучевая обработка может быть направленно использована для формирования углеродных пленок и покрытий с заданными электропроводящими свойствами.

Прослеживается корреляция изменения электросопротивления углеродных пленок до и после облучения с данными АСМ по среднему размеру частиц неоднородностей топографии. Предполагается, что при высокой дозе облучения аргоном и используемой скорости набора дозы, которая определяется частотой следования импульсов при облучении, проявляется радиационно-термический эффект – отжиг ионно-модифицированной структуры и коагуляция мелкодисперсных частиц в более крупные частицы.

*Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП "Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий" УдмФИЦ УрО РАН в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (№ гос. регистрации 121030100002-0).*

*Studies were performed using equipment of Core shared research facilities "Center of physical and physical-chemical methods of analysis, investigations of properties and characteristics surface, nanostructures, materials and samples" of UdmFRC UB RAS within the framework of the state task of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (state registration number 121030100002-0).*

*Авторы выражают благодарность Быстрову С.Г. (УдмФИЦ УрО РАН), Михееву Г.М. (УдмФИЦ УрО РАН), Михееву К.Г. (УдмФИЦ УрО РАН), Шушкову А.А.(УдмФИЦ УрО РАН), Кобзиеву В.Ф.(УдГУ) за помощь в проведении исследований.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

**1.** Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // Materials Science and Engineering: R: Reports, 2002, vol. 37, iss. 3-4, pp. 129-281. https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0

**2.** Дж. М. Поут, Г. Фоти, Е. Римини и др. Модифицированние и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками / Под ред. Дж. М. Поута и др.; Пер. с англ. Н. К. Мышкина и др.; под ред. А. А. Углова. М.: Машиностроение, 1987. 423 с.

**3.** Курзина В. А., Козлов Э. В., Шаркеев Ю. П., Фортуна С. В., Конева Н. А., Божко И. А., Калашников М. П. Нанокристаллические

## REFERENCES

**1.** Robertson J. Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2002, vol. 37, iss. 3-4, pp. 129-281. https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0

**2.** *Surface Modification and Alloying by Laser, Ion and Electron Beams*. Edited by J. M. Poate, G. Foti and D.C. Jacobson, Plenum Press, New York, 1983. 414 p.

**3.** Kurzina B. A., Kozlov E. V., Sharkeev Yu. P., Fortuna S. V., Koneva N. A., Bozhko I. A., Kalashnikov M. P. *Nanokristallicheskie intermetallidnye i*

интерметаллидные и нитридные структуры, формирующиеся при ионно-лучевом воздействии / Отв. ред. Н. Н. Коваль. Томск: Изд-во научно-технической литературы, 2008. 324 с.

*nitridnye struktury, formiruyushchiesya pri ionno-luchevom vozdeystvii* [Nanocrystalline intermetallic and nitride structures formed by ion-beam exposure]. Otv. red. N. N. Koval'. Tomsk: Publishing house of scientific and technical literature, 2008. 324 p.

**4.** Картапова Т. С., Бакиева О. Р., Воробьев В. Л., Колотов А. А., Немцова О. М., Сурнин Д. В., Михеев Г. М., Гильмутдинов Ф. З., Баянкин В. Я., Характеризация тонких углеродных пленок на поверхности железа, сформированных магнетронным напылением с ионно-лучевым перемешиванием // Физика твердого тела. 2017. Т. 59, вып. 3. С. 594-600. http://dx.doi.org/10.21883/FTT.2017.03.44176.315

**4.** Kartapova T. S., Bakieva O. R., Vorob'ev V. L., Kolotov A. A., Nemtsova O. M., Surnin D. V., Gil'mutdinov F. Z., Bayankin V. Y., Mikheev G. M. Characterization of thin carbon films formed on the iron surface by magnetron sputtering with ion-beam mixing. *Physics of the Solid State*, 2017, vol. 59, no. 3, pp. 613-619. https://doi.org/10.1134/S1063783417030167

**5.** Бакиева О. Р., Борисова Е. М., Воробьев В. Л., Гильмутдинов Ф. З., Картапова Т. С., Михеев Г. М., Михеев К. Г., Решетников С. М. Состав, структура и электрохимические свойства углеродно-азотных пленок на армко-железе, полученных методами магнетронного напыления и ионной имплантации // Химическая физика и мезоскопия. 2017. Т. 19, № 4. С. 588-599.

**5.** Bakieva O. R., Borisova E. M., Vorob'ev V. L., Gil'mutdinov F. Z., Kartapova T. S., Mikheev G. M., Mikheev K. G., Reshetnikov S. M. Sostav, struktura i elektrokhimicheskie svoystva uglerodno-azotnykh plenok na armko-zheleze, poluchennykh metodami magnetronnogo napyleniya i ionnoy implantatsii [Composition, structure and electrochemical properties of carbon-nitrogen films on armco- iron formed by magnetron sputtering and ion implantation methods]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2017, vol. 19, no. 4, pp. 588-599. (In Russian).

**6.** Картапова Т. С., Бакиева О. Р., Борисова Е. М., Воробьев В. Л., Гильмутдинов Ф. З., Колотов А. А., Ветошкин В. М., Решетников С. М. Исследование состава, структуры и электрохимических свойств углеродно-азотных покрытий на поверхности стали Ст3 // Физика и химия обработки материалов. 2019. № 4. С. 27-35. https://doi.org/10.30791/0015-3214-2019-4-27-35

**6.** Kartapova T. S., Bakieva O. R., Borisova E. M., Vorob'ev V. L., Gil'mutdinov F. Z., Kolotov A. A., Vetoshkin V. M., Reshetnikov S. M. Issledovanie sostava, struktury i elektrokhimicheskikh svoystv uglerodno-azotnykh pokrytiy na poverkhnosti stali St3 [An investigation of the composition, structure, and electrochemical properties of carbon-nitrogen coatings on the surface of the carbon steel]. *Fizika i khimiya obrabotki materialov* [Inorganic Materials: Applied Research], 2019, no. 4, pp. 27-35. (In Russian). https://doi.org/10.30791/0015-3214-2019-4-27-35

**7.** Ferrari A. C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond // Philosophical Transactions of the Royal Society A, 2004, vol. 362, iss. 1824, pp. 2477-2512. https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1452

**7.** Ferrari A. C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 2004, vol. 362, iss. 1824, pp. 2477-2512. https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1452

**8.** Березин В. М. Проявление квантового размерного эффекта в электросопротивлении тонких пленок углерода // Наука ЮУрГУ. Секции естественных наук. 2014. С. 301-307. http://dspace.susu.ac.ru/xmlui/handle/0001.74/3897

**8.** Berezin V. M. Proyavlenie kvantovogo razmernogo effekta v elektrosoprotivlenii tonkikh plenok ugleroda. *Nauka YuUrGU. Sektsii estestvennykh nauk* [Science of SUSU. Sections of Natural Sciences], 2014, pp. 301-307. (In Russian). http://dspace.susu.ac.ru/xmlui/handle/0001.74/3897

**9.** Ястребов С. Г., Иванов-Омский В. И., Рихтер А. Фотолюминесценция аморфного углерода, выращенного лазерной абляцией графита // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37, № 10. С. 1193-1196.

**9.** Yastrebov S. G., Ivanov-Omskii V. I., Richter A. Photoluminescence from amorphous carbon grown by laser ablation of graphite. *Semiconductors*, 2003, vol. 37, iss. 10, pp. 1165-1168. https://doi.org/10.1134/1.1619511

**10.** Клюй Н. И., Литовченко В. Г., Лукьянов А. Н., Неселевская Л. В., Сариков А. В., Дыскин В. Г., Газиев У. Х., Сеттарова З. С., Турсунов М. Н. Влияние условий осаждения на просветляющие свойства алмазоподобных углеродных пленок для солнечных элементов на основе кремния // Журнал технической физики. 2006. Т. 76, №5. С. 122-126.

**10.** Klyui N. I., Litovchenko V. G., Lukyanov A. N., Neselevskaya L. V., Sarikov A. V., Dyskin V. G., Gaziev U. K., Settarova Z. S., Tursunov M. N. Influence of deposition conditions on the antireflection properties of diamond-like carbon films for Si-based solar cells. *Technical Physics*, 2006, vol. 51, no. 5, pp. 654-658. https://doi.org/10.1134/S1063784206050197

**11.** Стрельницкий В. Е., Аксенов И. И., Васильев В. В., Воеводин А. А., Джонс Дж. Г., Забински Дж. С. Исследование пленок алмазоподобного углерода и соединений углерода с азотом, синтезированных вакуумно-дуговым методом // Физическая инженерия поверхности. 2005. Т. 3, № 1-2. С. 43-53. http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/98724

**11.** Strel'nickij V. E., Aksenov I. I., Vasil'ev V. V., Voevodin A. A., Dzhons Dzh. G., Zabinski Dzh. S. Issledovanie plenok almazopodobnogo ugleroda i soedinenij ugleroda s azotom, sintezirovannyh vakuumno-dugovym metodom [Study of the films from diamondlike carbon and joins carbon with nitrogen, synthesized of vacuum-arc method]. *Fizicheskaya inzheneriya poverkhnosti* [Physical Surface Engineering], 2005, vol. 3, no. 1-2, pp. 43-53. (In Russian). http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/98724

**12.** Sjöström H., Hultman L., Sundgren J.-E., Hainsworth S. V., Page T. F., Theunissen G. S. A. M. Structural and mechanical properties of carbon nitride $CN_X$ ($0.2 \leqslant x \leqslant 0.35$) films // Journal of Vacuum Science and Technology A, 1996, vol. 14, no. 1, pp. 56-62. http://dx.doi.org/10.1116/1.579880

**12.** Sjostrom H., Hultman L., Sundgren J.-E., Hainsworth S. V., Page T. F., Theunissen G. S. A. M. Structural and mechanical properties of carbon nitride $CN_X$ ($0.2 \leqslant x \leqslant 0.35$) films. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 1996, vol. 14, no. 1, pp. 56-62. http://dx.doi.org/10.1116/1.579880

**13.** Ronning C., Feldermann H., Merk R., Hofsäss H., Reinke P., Thiele J.-U. Carbon nitride deposited using energetic species: A review on XPS studies // Physical Review B, 1998, vol. 58, iss. 4, pp. 2207-2215. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.2207

**13.** Ronning C., Feldermann H., Merk R., Hofsäss H., Reinke P., Thiele J.-U. Carbon nitride deposited using energetic species: A review on XPS studies. *Physical Review B*, 1998, vol. 58, iss. 4, pp. 2207-2215. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.2207

**14.** Okotrub A. V., Bulusheva L. G., Kudashov A. G., Belavin V. V., Vyalikh D. V., Molodtsov S. L. Orientation ordering of $N_2$ molecules in vertically aligned CN*x* nanotubes // Applied Physics A, 2009, vol. 94, iss. 3, pp. 437-443. https://doi.org/10.1007/s00339-008-4914-3

**14.** Okotrub A. V., Bulusheva L. G., Kudashov A. G., Belavin V. V., Vyalikh D. V., Molodtsov S. L. Orientation ordering of $N_2$ molecules in vertically aligned CN*x* nanotubes. *Applied Physics A*, 2009, vol. 94, iss. 3, pp. 437-443. https://doi.org/10.1007/s00339-008-4914-3

**15.** Букалов С. С., Михалицын Л. А., Зубавичус Я. В., Лейтес Л. А., Новиков Ю. Н. Исследование строения графитов и некоторых других $sp^2$ углеродных материалов методами микро-спектрометрии КР и рентгеновской дифрактометрии // Российский химический журнал. 2006. Т. 50, № 1. С. 83-91.

**15.** Bukalov C. C., Mikhalitsyn L. A., Zubavichus Ya. V., Leytes L. A., Novikov Yu. N. Issledovanie stroeniya grafitov i nekotorykh drugikh sp2 uglerodnykh materialov metodami mikro-spektrometrii KR i rentgenovskoy difraktometrii [Investigation of the structure of graphites and some other $sp^2$ carbon materials by Raman microspectrometry and X-ray diffractometry]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal* [Russian Chemical Journal], 2006, vol. 50, no. 1, pp. 83-91. (In Russian).

*Поступила 13.12.2021; после доработки 01.02.2022; принята к опубликованию 07.02.2022*
*Received 13 December 2021; received in revised form 01 February 2022; accepted 07 February 2022*

***Информация об авторах***

***Картапова Татьяна Сергеевна,*** *младший научный сотрудник, УдмФИЦ УрО РАН, Ижевск, Российская Федерация, e-mail: tskartapova@udman.ru*

***Гильмутдинов Фаат Залалутдинович,*** *кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, УдмФИЦ УрО РАН, Ижевск, Российская Федерация*

***Еремина Марина Анатольевна,*** *кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, УдмФИЦ УрО РАН, Ижевск, Российская Федерация*

***Колотов Андрей Александрович,*** *кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, УдмФИЦ УрО РАН, Ижевск, Российская Федерация*

***Information about the authors***

***Tatyana S. Kartapova,*** *Junior Researcher, Udmurt Federal Research Center UB RAS, Izhevsk, Russian Federation, e-mail: tskartapova@udman.ru*

***Faat Z. Gil'mutdinov,*** *Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading Researcher, Udmurt Federal Research Center UB RAS, Izhevsk, Russian Federation*

***Marina A. Eryomina,*** *Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Udmurt Federal Research Center UB RAS, Izhevsk, Russian Federation*

***Andrey A. Kolotov,*** *Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Udmurt Federal Research Center UB RAS, Izhevsk, Russian Federation*