

В.О. ЮХИМЧУК,¹ В.М. ДЖАГАН,¹ О.Ф. ІСАЄВА,¹ П.М. ЛИТВИН,¹
А.А. КОРЧОВИЙ,¹ Т.М. САБОВ,¹ В.Б. ЛОЗІНСЬКИЙ,¹ В.С. ЄФАНОВ,¹
В.О. ОСОКІН,² Ю.А. КУРАПОВ²

¹ Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
(Просп. Науки, 45, Київ 03028)

² Інститут електрозварювання імені Євгена Патона НАН України
(Вул. Казимира Малевича, 11, Київ 03150)

СТРУКТУРНІ ТА МОРФОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОМЕТРОВИХ ВУГЛЕЦЕВИХ ПЛІВОК, ОТРИМАНИХ РОЗПИЛЕННЯМ ГРАФІТУ ЕЛЕКТРОННИМ ПРОМЕНЕМ

УДК 539

Методом електронного розпилення графіту отримано нанометрові вуглецеві плівки на металевих (мідних, сталевих) та кремнієвих підкладках. Температура підкладок варіювалася від 350 до 600 °С з кроком 50 °С, а час напылення – від 1 до 10 с. Отримані вуглецеві плівки характеризувалися методами раманівської спектроскопії, X-променевої фотоелектронної спектроскопії (XPS), атомно-силової мікроскопії та електронного парамагнітного резонансу (EPR). З аналізу раманівських спектрів встановлено, що при температурах металевих підкладок до 400 °С, сформовані на них вуглецеві плівки є аморфними, при вищих температурах мають графітоподібну структуру. На кремнієвих підкладках при всіх температурах до 600 °С формуються аморфні вуглецеві плівки. Отримані результати з раманівських спектрів корелюють з даними XPS. Показано, що на морфологію плівок впливає як температура підкладок, так і їхній тип (металева чи кремнієва). Зі збільшенням температури підкладок від 350 до 600 °С середні розміри нерівностей на поверхні вуглецевих плівок зростають як на металевих, так і на кремнієвій підкладках. EPR дослідження показали, що наявні в плівках структурні дефекти, які зумовлюють прояв у раманівських спектрах так званих дефектних смуг (D та D'), є не парамагнітними.

Ключові слова: вуглецеві аморфні плівки, графітоподібні плівки, раманівська спектроскопія, електронне розпилення, XPS, АСМ.

Цитування: Юхимчук В.О., Джаган В.М., Ісаєва О.Ф., Литвин П.М., Корчовий А.А., Сабов Т.М., Лозінський В.Б., Єфанов В.С., Осокін В.О., Курапов Ю.А. Структурні та морфологічні властивості нанометрових вуглецевих плівок, отриманих розпиленням графіту електронним променем. *Укр. фіз. журн.* **68**, № 11, 766 (2023).
Citation: Yukhymchuk V.O., Dzhagan V.M., Isaieva O.F., Lytvyn P.M., Korchovyi A.A., Sabov T.M., Lozinskii V.B., Yefanov V.S., Osokin V.O., Kurapov Yu.A. Structural and morphological properties of nanometer carbon films obtained by electron beam sputtering of graphite. *Ukr. J. Phys.* **68**, No. 11, 764 (2023). <https://doi.org/10.15407/ujpe68.11.764>.

766

1. Вступ

Інтерес до дослідження різних видів вуглецевих матеріалів постійно зростає [1–5]. Це зумовлено їх широким застосуванням в електрокаталізі, електросинтезі, графеновій наноелектроніці, у створенні захисних покриттів та наданні базовим матеріалам особливих властивостей при осадженні на них вуглецевих плівок, зокрема це стосується просвітлення сонячних елементів, створення надтвердої або/та термостійкої поверхневої оболонки тощо [1–7]. Наразі актуальним залишається питан-

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2023. Т. 68, № 11

ня отримання тонких (нанометрових) вуглецевих плівок з наперед заданими властивостями на різних підкладах. В залежності від методів осадження, технологічних параметрів та характеристик підкладок можуть формуватися вуглецеві плівки з різною структурою, зокрема плівки з аморфним вуглецем [8], графітоподібні плівки [9] та плівки з високим вмістом атомів вуглецю з sp^3 -зв'язками, так звані алмазоподібні плівки (АПП) [10]. Останні інтенсивно використовують для покриттів різних матеріалів, оскільки для них характерне поєднання таких фізико-хімічних властивостей, як висока твердість, зносостійкість, хімічна інертність, широка заборонена зона, низький коефіцієнт тертя, біосумісність тощо [11, 12].

Після відкриття графену [13] значно зріс інтерес до отримання вуглецевих плівок із sp^2 -зв'язками, оскільки варіюючи кількість вуглецевих шарів можна отримати як одно- так і багат шарові графенові плівки, яким притаманні важливі для прикладних застосувань властивості. Як відомо, графен являє собою двовимірний шар, побудований із бензольних кілець. Він привертає до себе велику увагу завдяки своїм особливим та незвичним властивостям, зокрема таким як квантово-електронний транспорт, регульована заборонена зона, надзвичайно висока рухливість носіїв заряду тощо [13].

Все вищезазначене зумовлює створення нових або вдосконалення відомих технологій по отриманню вуглецевих плівок з наперед заданими властивостями. Метою цієї роботи було встановлення впливу технологічних параметрів електронно-променевого розпилення високочистого графіту та характеристик підкладок на структурні та морфологічні властивості надтонких (нанометрових) вуглецевих плівок.

2. Методика експерименту

Для осадження вуглецевих плівок на підкладки було використано електронно-променеву установку УЕ-142. Процес розпилення графіту з наступним напленням вуглецевих плівок схематично наведено на рис. 1. У мідний тигель, що охолоджувався водою, поміщали стрижень із високочистого графіту з вольфрамовою шайбою на його верхньому торці. Електронний промінь нагрівав вольфрам до температури плавлення ($\sim 3422^\circ\text{C}$). При такій температурі відбувалося випаровування з графі-

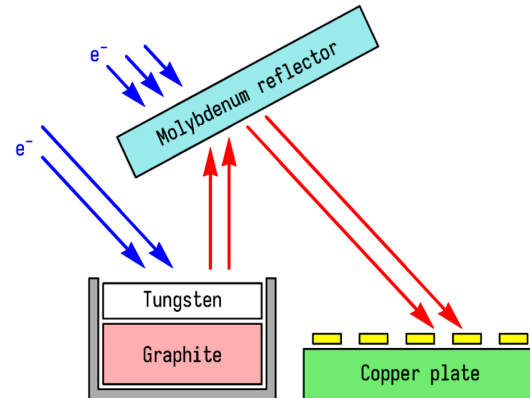


Рис. 1. Схема отримання вуглецевих плівок на різних типах підкладок

ту вуглецевих атомів та кластерів, які, проходячи через розплавлений шар вольфраму, сепарувалися за розмірами. Як показано в роботі [14], паровий потік вуглецю, який пройшов через вольфрамову ванну, складався з нанокластерів з розмірами порядку 1–2 нм. Наступним елементом, що впливає на характеристики парового потоку вуглецю, був нагрітий до температури $T_{кр.} \sim 1696^\circ\text{C}$ молибденовий рефлектор. При взаємодії з нагрітою поверхнею рефлектора вуглецеві нанокластери можуть бути як центрами формування на ньому вуглецевого покриття (при температурах від його поверхні, нижчих за $T_{кр.}$), так і відбиватися від його поверхні (при температурах, вищих за $T_{кр.}$). Змінюючи кут нахилу рефлектора, нагрітого вище $T_{кр.}$), можна керувати вуглецевими потоками і конденсувати їх на різні типи підкладок. В ролі останніх використовувалися мідні, сталеві та кремнієві пластини, температура яких варіювалася від 350 до 600°C з кроком 50°C . Підкладки розташовували на мідній пластині, яку для підтримки необхідної температури нагрівали електричним струмом або охолоджували проточною водою. Рівень вакууму в технологічній камері становив $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па, струм електронного променя на вольфрамовій ванні – $I_c = 0,42$ А, напруга прискорення електронів – $U = 20,0$ кВ, тривалість процесу наплення плівок варіювалася від 1 с до 10 с.

Сформовані вуглецеві плівки характеризували методами раманівської спектроскопії, X-променевої фотоелектронної спектроскопії (XPS), атомно-силової мікроскопії (АСМ), та методом електронного парамагнітного резонансу (EPR). Раманів-

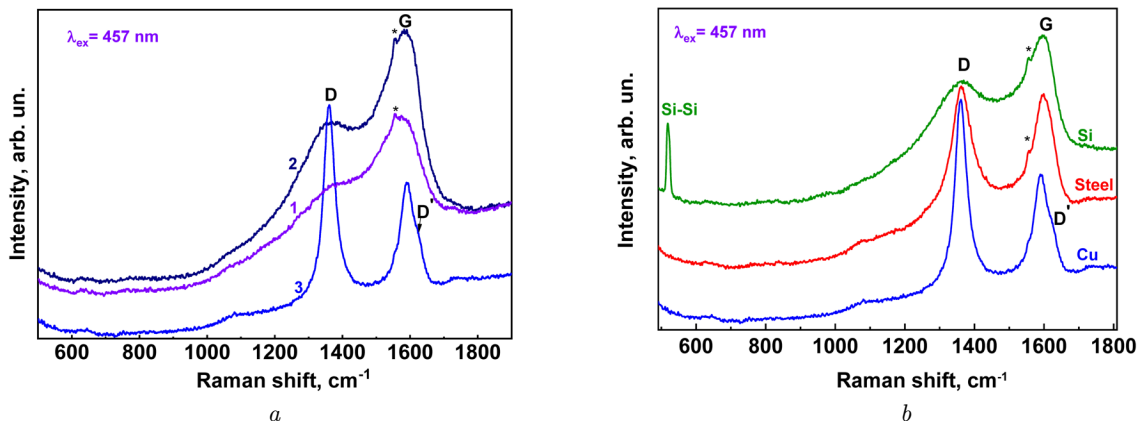


Рис. 2. Раманівські спектри вуглецевих плівок: сформованих на мідних підкладках при температурах осадження (а): 1 – 350 °С; 2 – 385 °С; 3 – 550 °С; сформованих на мідній, сталевій та кремнієвій підкладках, температура яких при осадженні плівок становила 550 °С (b). Час осадження для всіх плівок становив 10 с. “*” позначено смугу, зумовлену розсіянням не основної моди лазерного випромінювання

ські спектри збуджували випромінюванням твердотільного лазера з довжиною хвилі 457 нм і реєстрували за допомогою однокаскадного спектрометра MDR-23 (LOMO), оснащеного охолоджуваним детектором CCD (Andor iDus 420, Великобританія). З метою запобігання термоіндукованій модифікації зразків в процесі їх дослідження, густина потужності лазерного випромінювання на зразках була меншою за 10^3 Вт/см². Спектральна роздільна здатність спектрометра була визначена за шириною фононної смуги від кремнієвої монокристалічної підкладки і становила 3 см⁻¹. Частотне положення фононної смуги від Si (521,0 см⁻¹) було використано як еталон для визначення частотного положення інших раманівських смуг.

Морфологія поверхні плівок досліджували на атомно-силовому мікроскопі NanoScope IIIa фірми Digital Instruments в режимі періодичного контакту (Tapping Mode). Перед початком і після вимірювань проводили тестування зондів для контролю форми вістря. Вимірювання проводили зондами, радіус перерізу яких на відстані 10 нм від ві-

Елементний склад плівок

Зразок	C, ат.%	O, ат.%	N, ат.%	Cu, ат.%	Mo, ат.%	Si, ат.%
Вуглецева плівка, 550 °С, на Cu	91,95	6,6	0,18	0,14	0,26	0,88
Вуглецева плівка, 350 °С, на Cu	92,94	6,74	–	0,18	0,14	–

стря не перевищував 6 нм і які мали високий ступінь симетрії.

XPS аналіз проводили на спектрометрі PHI 5600 LS з використанням монохроматичного рентгенівського джерела Al K(alpha). Юстування позиції піків проводили по піку металевого золота Au 4f 7/2 ($E_b = 84$ eV), лінійність шкали юстували по позиції піків Au 4f 7/2 ($E_b = 84$ eV) та Cu 2p 3/2 ($E_b = 932,6$ eV). Оглядові спектри реєстрували з енергетичним вікном 93,9 eV, з кроком 0,4 eV в діапазоні енергій 1400–0 eV. Встановлений елементний склад плівок наведено в таблиці. Зазначимо, що загальна сума відсотків елементів може бути не рівна 100% через заокруглення даних програмним забезпеченням.

3. Результати та їх обговорення

На рис. 2, а наведено раманівські спектри вуглецевих плівок сформованих на мідних підкладках. Зі спектрів видно, що плівки, сформовані при температурах нижче 550 °С (криві 1, 2) відповідають структурі, яка характерна для аморфних, сильно-дефектних або тетраедрично-координуваних (з високим вмістом sp^3 -фази) вуглецевих плівок [15, 16], водночас спектр плівки, сформованої при 550 °С (крива 3), відповідає графітоподібній структурі з переважаючим типом sp^2 -зв'язків [15, 16].

На рис. 2, b наведено раманівські спектри вуглецевих плівок, сформованих на мідній, сталевій та кремнієвій підкладках при температурі 550 °С.

Із спектрів видно, що на структуру вуглецевих плівок впливає не тільки температура, а й матеріал підкладки. Дійсно, спектри плівок, що сформувалися на мідній та сталевій підкладках досить подібні і є характерними для графітоподібної структури, а спектр плівки, що сформувалася на Si підкладці, характерний для аморфної вуглецевої структури. Схоже на те, що одним із важливим параметрів підкладок, які впливають на структуру плівок, є їхня теплопровідність.

На рис. 3 наведено раманівські спектри вуглецевих плівок, сформованих на мідній (1) та Si (2) підкладках при температурі 550 °С, та на мідній підкладці при температурі 350 °С (3), в області коливних мод першого та другого порядків. Видно, що тільки в спектрах вуглецевої плівки, сформованої на мідній підкладці при 550 °С, чітко проявляються смуги другого порядку: 2G, D + G, 2D та D + T. Останнє свідчить про формування вуглецевої плівки із переважаючим вмістом sp^2 -фази (графітоподібна структура). Водночас, варто зауважити, що і в цьому випадку у вуглецевій плівці наявні структурні дефекти, про що свідчить висока інтенсивність D-смуги. Зазначимо, що вищезгадані дефекти не є парамагнітними центрами, про що засвідчили проведені радіоспектроскопічні дослідження всіх цих плівок. Як правило, при напilenні вуглецевих плівок спочатку зароджуються нанокластери, які в залежності від технологічних умов росту з часом можуть збільшуватися і перекриватися, або перекриватися за рахунок збільшення їх кількості, формуючи при цьому неперервну плівку. Кількість дефектів, які спостерігаються у вуглецевих плівках, залежить від багатьох факторів, в тому числі й від розмірів сформованих вуглецевих нанокластерів. Дійсно, у плівках, що мають графітоподібну структуру, можуть бути різні типи дефектів, зокрема, дефект Стоуна–Воллеса, (заміна у графенових шарах бензольних кілець двома парами “п’ятикутник + семикутник”), “вакансія + атом з обірваним C–C зв’язком”, границі нанокластерів, які також можна вважати дефектами [17]. Щоб оцінити розміри сформованих вуглецевих нанокластерів раманівські спектри розкладалися на окремі компоненти, які описувалися функціями Гауса або Лоренца, як це показано на рис. 4. Для всіх випадків раманівські спектри розкладалися на 5 окремих смуг [18]:

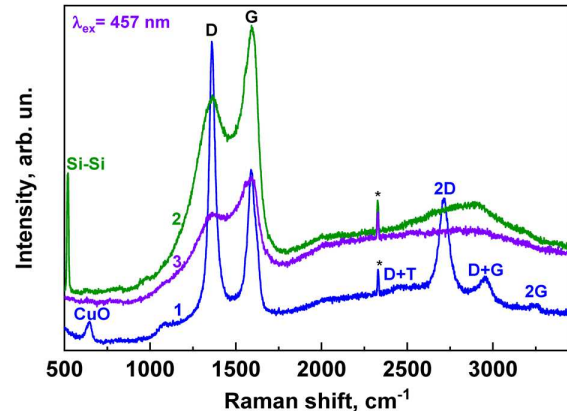


Рис. 3. Раманівські спектри вуглецевих плівок в області коливних мод першого та другого порядків, сформованих на мідній (1) та Si (2) підкладках при температурі 550 °С, та на мідній підкладці при температурі 350 °С (3)

1) смуга, яка відповідає коливанням олеїнових ланцюжків;

2) D-смуга, яка відповідає “дихаючим” модам бензольних кілець, за обов’язковою участю в коливному процесі дефектів кристалічної структури графіту з точок K та K' зони Бріллюена;

3) смуга, що відповідає аморфному вуглецю, який може складатися з неупорядкованих ланцюжків та кластерів з sp^3 -, sp^2 - та sp^1 -зв’язками;

4) G-смуга, яка відповідає розтягуючим коливанням пар атомів вуглецю. Ця мода відповідає центру зони Бріллюена і, на відміну від D-смуги, не потребує обов’язкової наявності в структурі бензольних кілець;

5) D'-смуга, яка відповідає коливним модам, що проявляються, як і для D-смуги, тільки при наявності в плівках дефектів, які приймають участь в розсіянні для “забезпечення” збереження суми імпульсів в процесі раманівського розсіювання, однак, на відміну від останньої, D' активуються процесом внутрішньо-долинного розсіювання [17].

Використовуючи результати розкладу спектрів (рис. 4), було визначено інтегральні інтенсивності смуг D та G, які в подальшому використовувалися для оцінки середніх розмірів вуглецевих нанокристалів згідно з формулою [19]:

$$L_a[\text{nm}] = \frac{560}{E_l^4} \times \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1},$$

де L_a – середні розміри нанокристалів в нм, E_l – енергія фотонів збуджуючого лазерного випромінювання.

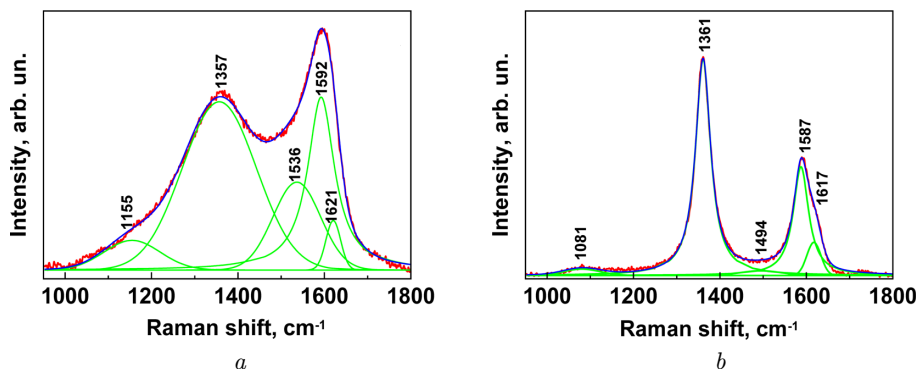


Рис. 4. Раманівські спектри вуглецевих плівок, сформованих на мідних підкладках при температурах 350 °С (а) та 550 °С (б) та їх розклади на окремі компоненти

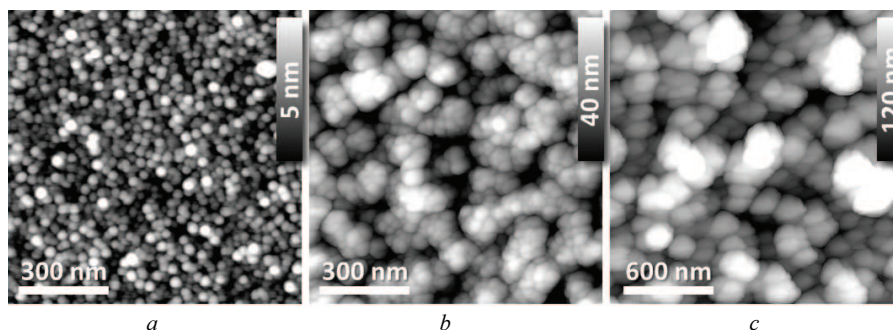


Рис. 5. АСМ-зображення поверхонь вуглецевих плівок, сформованих на підкладках Si при температурах 350 °С (а) та 550 °С (б) та на підкладці Cu при температурі 550 °С (с). Шорсткість поверхні на рис. 5, а, б, с складає 1,2, 10,3 та 33,5 нм, відповідно

нювання, яка в нашому випадку дорівнює 2,71 eV, I_D/I_G – відношення інтегральних інтенсивностей смуг D та G . В результаті проведених розрахунків для плівки, сформованої при 350 °С, було встановлено, що L_a дорівнює 4,9 нм, а для плівки, сформованої при 550 °С, значення L_a становить 5,6 нм. Як бачимо, середні розміри вуглецевих кластерів відрізняються не суттєво, що зумовлено незначною різницею температур підкладок, при яких формувалися ці плівки. Водночас розміри неоднорідностей, що сформувалися на поверхні плівок, що осаджувалися Si-підкладки при 350 та 550 °С на (рис. 5, а, б, відповідно) і на мідну підкладку при температурі 550 °С (рис. 5, с), суттєво відрізняються. Як видно з рис. 5, збільшення температури кремнієвої підкладки призводить до збільшення розмірів неоднорідностей як по висоті, так і в латеральних напрямках. Більше того, на морфологію поверхні вуглецевих плівок впливають також і характеристики самої підкладки.

За тих самих технологічних умов осадження, на мідній підкладці сформувалися зерна з більшими розмірами та іншої форми (рис. 5, с) у порівнянні з кремнієвою підкладкою (рис. 5, б). Тобто, крім температури підкладки важливі інші її параметри, зокрема теплопровідність, наявність на поверхні шару оксиду, наявність домішок тощо. Дійсно, в багатьох роботах досліджували вплив домішок на структуру вуглецевих плівок. Зокрема, було показано, що збільшення долі заліза у вуглецевій плівці призводить до зміни електричних, електрохімічних та структурних властивостей [20], а збільшення долі кремнію в плівках призводить до структурних змін [21].

В таблиці наведено елементний склад вуглецевих плівок, сформованих при температурах 350 і 550 °С на мідних підкладках. Домішки кисню та азоту в плівках можуть бути пов'язані із захопленням їх паровим потоком вуглецю із залишковою атмосфери в установці. Що стосується наяв-

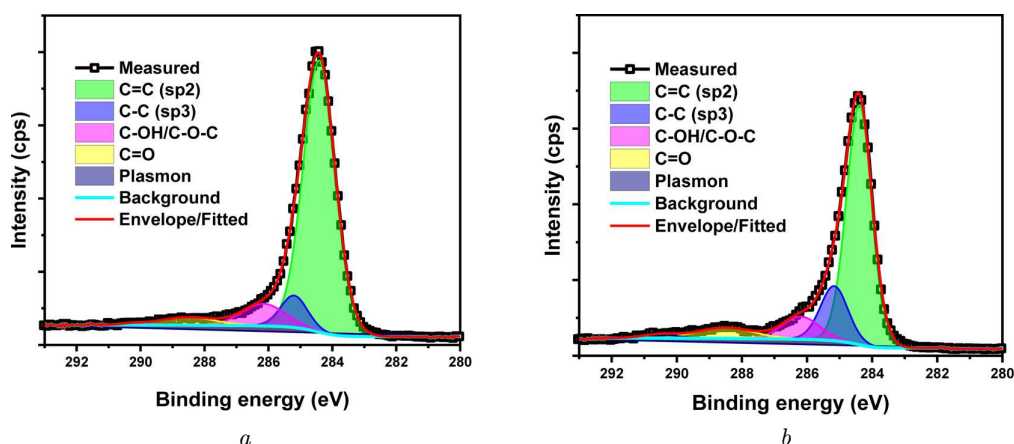


Рис. 6. XPS спектри вуглецевих плівок, сформованих на мідних підкладках при температурах: *a* – 550 °C та *b* – 350 °C

них домішок Mo, Si та Cu, то вони можуть бути як у вольфрамовій ванні, так і молібденовому екрані. Як зазначалося вище, раманівські спектри цих плівок суттєво відрізняються (рис. 4, *a*, *b*). Згідно з XPS діагностикою, в плівці, сформованій при вищій температурі, присутні кремній (0,88 ат.%) і азот (0,18 ат. %), яких немає в плівці, сформованій при 350 °C. Хоча доля цих елементів незначна, проте варто цей факт приймати до уваги, оскільки це плівки нанометрової товщини і наявність цих елементів у вуглецевій плівці може також впливати на формування їх структури. Однак, щоб зробити кількісні висновки щодо їх впливу, в майбутньому будуть зроблені додаткові дослідження.

Добре відомо, що при збудженні вуглецевих плівок лазерним випромінюванням видимого спектрального діапазону основний внесок в спектри раманівського розсіювання дають структури із sp^2 -зв'язками [10, 16]. Це зумовлено тим, що для ефективного збудження структур із sp^3 -зв'язками енергія фотонів лазерного випромінювання повинна бути вища за 5 eV. Однак, незважаючи на це, в раманівських спектрах, що збуджувалися випромінюванням видимого діапазону, кількісний вплив співвідношення sp^2 - до sp^3 -зв'язків проявляється опосередковано, за рахунок зміни частотного положення *D* та *G* смуг, їх напівширин та інтенсивностей. Для вуглецевих плівок, сформованих на мідних підкладках при температурах 350 °C і 550 °C раманівські спектри, наведені на рис. 4, *a*, *b*, відповідають аморфній та кристалічній графі-

топодібній плівкам, відповідно. Водночас було важливо визначити абсолютні значення вмісту фаз із sp^2 - та sp^3 -зв'язками, для чого була проведена XPS-характеризація вищезазначених плівок.

Вимірювання спектрів XPS було проведено в області піка C1s з високою роздільною здатністю (з енергетичним вікном 11,75 eV та кроком 0,05 eV). Отримані спектри були розкладені на п'ять компонент: 1) основний пік, що відповідає sp^2 -зв'язкам C=C (284,4 eV); 2) пік, що відноситься до C-C зв'язків (sp^3 , 285,2 eV); 3) пік, що відповідає C-OH/C-O-C зв'язкам ($286,2 \pm 0,1$ eV); 4) пік, що відноситься до C=O зв'язків ($288,5 \pm 0,1$ eV); та 5) пік, що зумовлений плазмонним збудженням ($\pi-\pi^*$ -сателіт, $290,2 \pm 3$ eV). Розкладення основного піка проводилось з використанням функції Ширлі [22], яка описувала фонову криву спектра та функції Гауса та Лоренца для опису форми інших піків. Вміст фази sp^3 , що був визначений з аналізу основного піка, становив 9% для вуглецевої плівки, сформованої на мідній підкладці при 550 °C (рис. 6, *a*), та 20% для вуглецевої плівки, сформованої на мідній підкладці при 350 °C. Отримані XPS результати добре корелюють з результатами раманівських досліджень.

4. Висновки

Проведено комплексне дослідження нанометрових вуглецевих плівок, сформованих на різних типах (мідних, сталевих та кремнієвих) підкладок при варіюванні їх температури та часу осадження. Встановлено, що найбільш важливим технологі-

чним параметром, який визначає формування вуглецевих плівок з переважаючим вмістом графітоподібної фази, є температура підкладинок, яка повинна становити 550 °С і вище. Показано, що на структуру плівок суттєво впливають і властивості підкладинок. Зокрема, для металевих підкладинок достатньо температури 550 °С, щоб на них сформувалися вуглецеві плівки з переважаючим вмістом графітоподібної фази; при менших температурах підкладинок, в плівках збільшується доля sp^3 -зв'язків і формуються плівки з аморфною фазою. Встановлено, що крім температури підкладинок, важливим параметром, що впливає на їх структуру, є їх теплопровідність: на підкладках з високою теплопровідністю формуються плівки з графітоподібною структурою, а на підкладках з нижчою теплопровідністю (зокрема, на кремнієвих підкладках) – вуглецеві плівки з аморфною фазою.

Показано, що температура підкладинок суттєво впливає і на морфологію плівок. Збільшення температури з 350 до 550 °С призводить до збільшення латеральних розмірів поверхневих неоднорідностей вуглецевих плівок, сформованих на кремнієвих підкладках приблизно в 1,5 раза. Така сама тенденція при рості температури спостерігається і для плівок, сформованих на мідних підкладках, хоча абсолютні значення латеральних неоднорідностей в останньому випадку зміщені в сторону більших розмірів. Водночас показано, що ріст температури підкладинок з 350 до 550 °С не призводить до суттєвого збільшення середніх розмірів нанокристалів (областей когерентності). Згідно з оцінками, зробленими за допомогою раманівської спектроскопії, середні розміри вуглецевих нанокристалів збільшуються з 4,9 до 5,6 нм.

1. J. Khan, S.A. Momin, M. Mariatti. A review on advanced carbon-based thermal interface materials for electronic devices. *Carbon* **168**, 65 (2020).
2. J. Vejpravová. Mixed sp^2 - sp^3 nanocarbon materials: A status quo review. *Nanomaterials* **11**, 2469 (2021).
3. M. Rouhani, J. Hopley, F. Chau-Nan Hong, Ye.-R. Jeng. In-situ thermal stability analysis of amorphous Si-doped carbon films. *Carbon* **184**, 772 (2021).
4. L. Li, D. Zhang, J. Deng, Y. Gou, J. Fang, H. Cui, Y. Zhao, M. Cao. Carbon-based materials for fast charging lithium-ion batteries. *Carbon* **183**, 721 (2021). Get rights and content
5. F. Yin, W. Yue, Y. Li, S. Gao, C. Zhang, H. Kan, H. Niu, W. Wang, Y. Guo. Carbon-based nanomaterials for the

detection of volatile organic compounds: A review. *Carbon* **180**, 274 (2021).

6. V.S. Kiselov, V.O. Yuhymchuk, M.Ya. Valakh, M.P. Tryus, M.A. Skoryk, A.G. Rozhin, S.A. Kulinich, A.E. Belyaev. Biomorphous SiC ceramics prepared from cork oak as precursor. *J. Phys. Chem. Solids* **91**, 145 (2016).
7. R. Kumar, S. Sahoo, E. Joanni, R.K. Singh, W.K. Tan, K.K. Kar, A. Matsuda. Recent progress on carbon-based composite materials for microwave electromagnetic interference shielding. *Carbon* **177**, 304 (2021).
8. J. Robertson. Amorphous carbon. *Adv. Phys.* **35**, 317 (1986).
9. M. Chhowalla, A.C. Ferrari, J. Robertson, G.A.J. Amaratunga. Evolution of sp^2 bonding with deposition temperature in tetrahedral amorphous carbon studied by Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1419 (2000).
10. A.C. Ferrari, J. Robertson. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *Phys. Rev. B* **64**, 075414 (2001).
11. Z. Seker, H. Ozdamar, M. Esen, R. Esen, H. Kavak. The effect of nitrogen incorporation in DLC films deposited by ECR Microwave Plasma CVD. *Appl. Surf. Sci.* **314**, 46 (2014).
12. N. Paik. Raman and XPS studies of DLC films prepared by a magnetron sputter-type negative ion source. *Surf. Coat. Technol.* **200**, 2170 (2005).
13. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, L.V. Grigorieva, A.A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **306**, 666 (2004).
14. Yu.A. Kurapov, L.A. Krushinskaya, V.V. Boretsky. Morphology of surface and fine structure of thick carbon films, produced by electron beam evaporations of carbon. *Electrometall. Today* **02**, 53 (2017).
15. J. Robertson. Diamond-like amorphous carbon. *Mater. Sci. Eng. R* **37**, 129 (2002).
16. L. Liu, M. Qing, Y. Wang, S. Chen. Defects in graphene: Generation, healing, and their effects on the properties of graphene: A review. *J. Mater. Sci. Technol.* **31**, 599 (2015).
17. A.C. Ferrari, J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B* **61**, 14095 (2000).
18. A.A. Konchits, B.D. Shanina, S.V. Krasnovyd, V.O. Yuhymchuk, O.M. Hreshchuk, M.Ya. Valakh, M.A. Skoryk, S.A. Kulinich, A.E. Belyaev, D.A. Iarmolenko. Structure and electronic properties of biomorphic carbon matrices and SiC ceramics prepared on their basis. *J. Appl. Phys.* **124**, 135703 (2018).
19. L.G. Cancado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L. Coelho, R. Paniago, M.A. Pimenta. General equation for the determination of the crystallite size $L[a]$ of nanographite by Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 163106 (2006).
20. J. Etula, N. Wester, S. Sainio, T. Laurila, J. Koskinen. Characterization and electrochemical properties of iron

- doped tetrahedral amorphous carbon (ta-C) thin films. *RSC Adv.* **8**, 26356 (2018).
21. M. Rouhani, J. Hobley, F. Chau-Nan Hong, Yeau-Ren Jeng. In-situ thermal stability analysis of amorphous Si-doped carbon films. *Carbon* **184**, 772 (2021).
22. J. Vegh. The Shirley-equivalent electron inelastic scattering cross-section function. *Surface Science* **563**, 183 (2004).

Одержано 26.09.23

*V.O. Yukhymchuk, V.M. Dzhagan,
O.F. Isaieva, P.M. Lytvyn, A.A. Korchovi,
T.M. Sabov, V.B. Lozinskiy, V.S. Yefanov,
V.O. Osokin, Yu.A. Kurapov*

STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL
PROPERTIES OF NANOMETER CARBON FILMS
OBTAINED BY ELECTRON BEAM
SPUTTERING OF GRAPHITE

Nanometer-thick carbon films on metal (copper, steel) and silicon substrates are obtained by the electron sputtering of graphite. The substrate temperature was varied from 350 to

600 °C with an increment of 50 °C, and the sputtering time from 1 to 10 s. The produced carbon films were studied using Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), atomic force microscopy, and electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy. From the analysis of Raman spectra, it is found that, at the temperatures of metal substrates below 550 °C, the carbon films formed on them are amorphous, and have a graphite-like structure at higher substrate temperatures. At the same time, the films formed on silicon substrates at temperatures below 600 °C are amorphous. The results obtained from the Raman spectra correlate with the XPS data. It is shown that both the temperature and the substrate material (metal or silicon) affect the film morphology. As the substrate temperature increases from 350 to 600 °C, the average size of surface irregularities increases for carbon films on both the metal and silicon substrates. The EPR studies showed that the available structural film defects, which are responsible for the manifestation of the so-called defect bands (*D* and *D'* ones) in the Raman spectra, are not paramagnetic.

Keywords: AFM, carbon amorphous films, electron sputtering, graphite-like films, Raman spectroscopy, XPS.