

СПЕКТРОСКОПИЯ РАМАНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ ПЛЕНОК АМОРФНОГО УГЛЕРОДА, СОДЕРЖАЩИХ НАНОКЛАСТЕРЫ СЕРЕБРА

О.Ю. Приходько, А.Г. Никитин, А.П. Рягузов, С.Я. Максимова, Е.А. Дайнеко, А.Н. Русинов

НИИЭТФ, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы

Методом рамановской спектроскопии исследована структура плёнок аморфного гидрогенизированного углерода с нанокластерами серебра (а-С:Н(Ag)). Плёнки а-С:Н (Ag) получались методом ионно-плазменного магнетронного распыления комбинированной мишени графит-серебро в аргоно-водородной плазме. Изучены спектры пленок с разной концентрацией серебра, полученных при разных температурах осаждения. Установлено, что структура пленок содержит две фазы: аморфную и нанокристаллическую. Возрастание концентрации серебра и температуры осаждения приводит к изменению структуры матрицы пленок а-С:Н в сторону графитизации.

Введение

Известно, что плёнки аморфного гидрогенизированного углерода с включениями нанокластеров серебра обладают рядом новых нелинейных электрических и оптических свойств [1]. Очевидно, что для эффективного управления свойствами этих пленок необходима информация об их структуре и ее эволюции с изменением температуры осаждения пленок и концентрации примеси металла.

В связи с этим целью данной работы является изучение структуры пленок аморфного гидрогенизированного углерода с нанокластерами серебра, полученных при разных температурах осаждения и содержащих разную концентрацию Ag. Исследования проводились методом рамановской спектроскопии, который является одним из наиболее информативных методов исследования структуры различных форм углерода.

Методика эксперимента

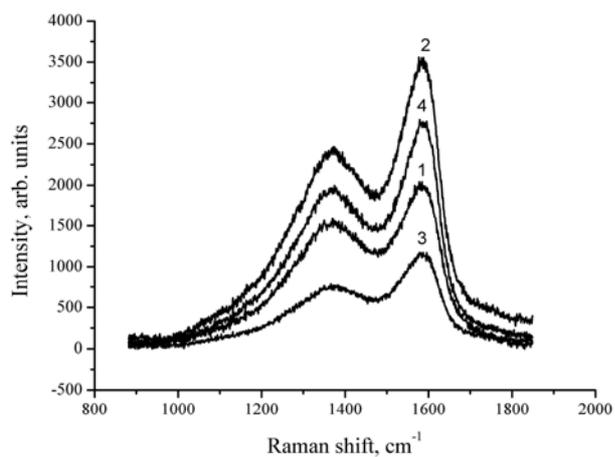
Пленки а-С:Н(Ag) были получены ионно-плазменным магнетронным распылением комбинированной мишени, состоящей из углерода и серебра, в атмосфере смеси газов Ar 80%+H₂ 20%. Основными контролируемыми технологическими параметрами процесса распыления были давление рабочего газа $P \approx 1$ Па, ускоряющее напряжение $U = 500$ В, ток разряда $I = 25$ мА, расстояние между мишенью и подложкой $L = 5$ см. Температура осаждения пленок составляла 50, 100, 150 и 200° С. изменялась от 50 до 200° С с шагом в 50° С.

Концентрация серебра в матрице а-С:Н изменялась соотношением площадей графитовой и серебряной мишеней, определялась расчетным путем [2] и составляла 10, 15 и 20 ат. %.

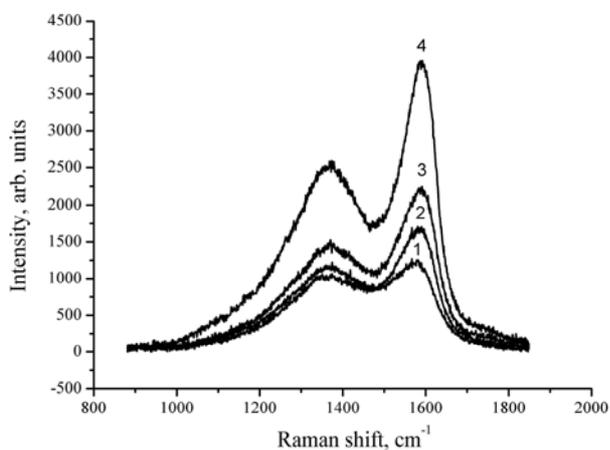
Влияние температуры осаждения пленок а-С:Н(Ag) на их структуру изучалось методом спектроскопии рамановского рассеяния света. Исследование рамановского рассеяния осуществлялось с использованием спектрометра NT-MDT NTegra Spectra при возбуждении полупроводниковым лазером мощностью 50 мВт на длине волны 477 нм. Регистрация спектров проводилась в геометрии обратного рассеяния.

Экспериментальные результаты и обсуждение

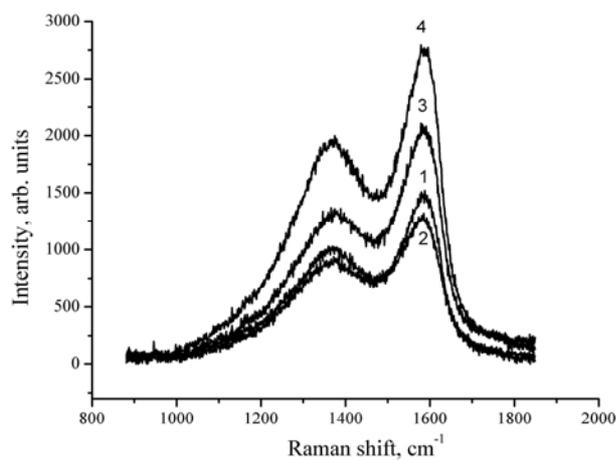
На рисунке 1 представлены спектры рамановского рассеяния света в области характерных частот колебательных мод углеродной матрицы пленок а-С:Н(Ag) с содержанием серебра 10, 15 и 20 ат. %, полученных при разных температурах осаждения.



а) Ag 10 ат.%



б) Ag 15 ат.%



в) Ag 20 ат.%

Рисунок 1 - Спектры рамановского рассеяния света плёнок a-C:H (Ag) с разным содержанием серебра (а, б, в), полученных при температурах осаждения 50, 100, 150 и 200°С, кривые 1-4, соответственно

Из рис. 1 видно, что в спектрах рамановского рассеяния наблюдаются две отчётливые полосы на частотах ~ 1360 и $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$, что характерно скорее для мелкокристаллического графита с присутствием аморфной фазы, а не для аморфного углерода, в спектре которого обычно отсутствует столь хорошее разрешение аналогичных полос (G и D-полос (рис.2)), а в некоторых случаях D-полоса вообще не наблюдается [3]. В полученных спектрах не выявляется заметное влияние нанокластеров серебра на частоты основных колебательных мод матрицы пленок, поскольку максимумы каждого из контуров соответствуют по частотам G- и D-полосам, характерным для графитоподобных материалов.

Для анализа полученных спектров была использована модель, описывающая три стадии изменения структуры углеродных материалов от идеального бесконечного графитового листа до полной аморфизации структуры. В рамках данной модели могут быть интерпретированы большое количество экспериментов по структуре аморфного углерода с использованием рамановского рассеяния света в видимом диапазоне. При этом влиянием водорода на структуру пленок можно пренебречь, поскольку колебательные моды C-H не вносят ощутимого вклада в G- и D-полосы спектра. Считается, что спектр рамановского рассеяния света углеродных материалов зависит от степени кластеризации sp^2 фазы (А), беспорядка в sp^2 связях (Б), присутствия sp^2 гексагональных колец или цепочек (В) и соотношения sp^2/sp^3 фаз (Г) (рис. 2). Все эти элементы структуры обусловлены рядом конкурирующих процессов, определяющих вид рамановского спектра.

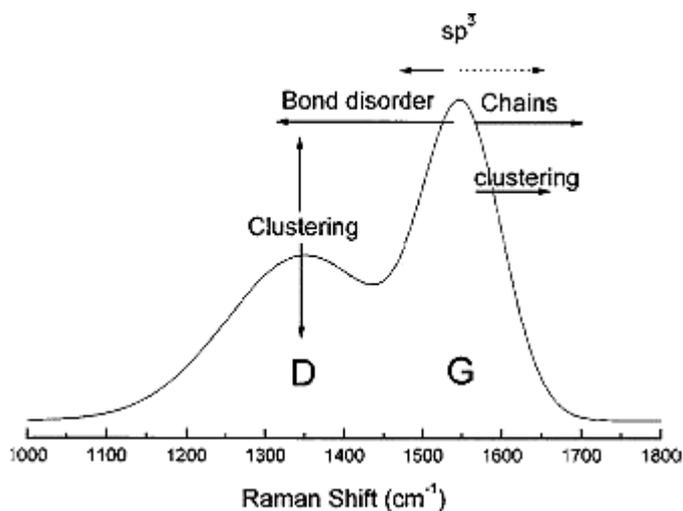


Рисунок 2 - Схематическая диаграмма изменений рамановского спектра аморфного углерода [3]

В рамках данной модели была определена так называемая «траектория аморфизации структуры» [3], состоящая из трёх стадий (рис. 3): 1) графит \rightarrow нанокристаллический графит (nc-G); 2) нанокристаллический графит \rightarrow аморфный углерод (a-C); 3) a-C \rightarrow аморфный алмазоподобный (tetrahedral) углерод (ta-C). В конце третьей стадии остаётся около 85% аморфной алмазоподобной (sp^3) фазы.

Если стадия 1 соответствует последовательному уменьшению размеров графитовых кристаллитов, в которых ароматические кольца сохраняют свою форму, то стадия 2 соответствует топологическому разупорядочению кристаллической структуры графита и, соответственно, уменьшению количества связей ароматического типа [3].

На рисунке 4 приведена зависимость отношения максимальных интенсивностей пиков D- и G-полос $I(D)/I(G)$ от размера кластера L_a . Для кластеров, размеры которых превышают критическое значение 2 нм, используется известная калибровочная кривая [4], которая может быть применена и к определению размеров кластеров нанокристаллического графита (стадия 1). В случае, когда размер кластера меньше 2 нм и имеет место аморфизация, используется соотношение [1]

$$\frac{I(D)}{I(G)} \propto L_a^2.$$

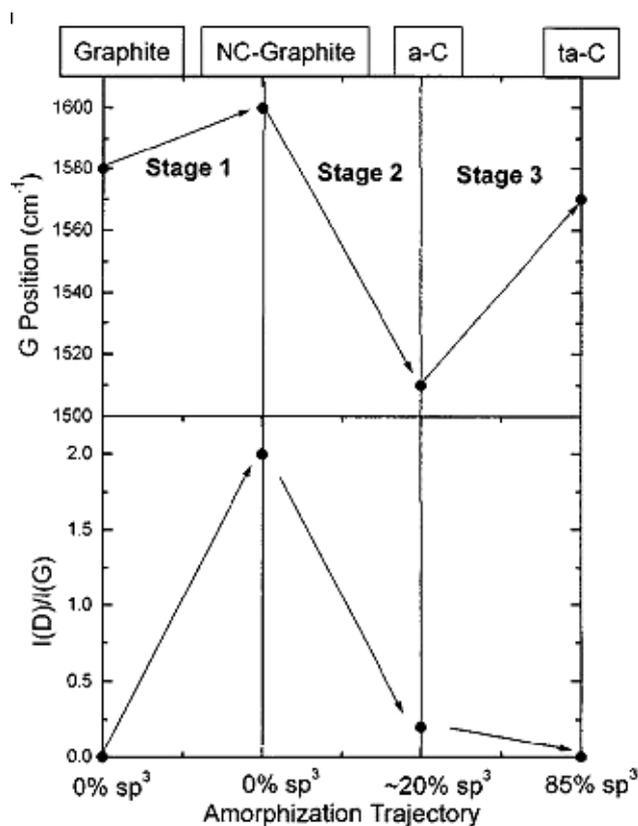


Рисунок 3 - «Траектория аморфизации» структуры, схематически показывающая изменение положения G-пика и величину отношения интенсивностей $I(D)/I(G)$ [3]

Размер sp^2 кластеров, рассчитанных из соотношения интенсивностей пиков D- и G-полос I_D/I_G (рис. 4), становится меньше 2 нм и продолжает уменьшаться на протяжении данной стадии.

Исходя из формы рамановских спектров полученных нами образцов структура матрицы пленок соответствует стадии 2 «траектории аморфизации» нанокристаллический графит – аморфный углерод.

Отношение интенсивностей пиков D- и G-полос рамановских спектров исследуемых плёнок а-С:Н(Аg), полученных при разных температурах осаждения и разных концентрациях серебра варьировалось от 0,65 до 0,83, что соответствует середине стадии 2. Таким образом, структура пленок а-С:Н(Аg) на «траектории аморфизации» представляет собой промежуточное состояние между нанокристаллическим графитом и аморфным углеродом. Само наличие D-полосы, с которой связана так называемая «дыхательная мода» колебаний,

свидетельствует о том, что исследуемая углеродная фаза содержит ароматические кольца (рис.5).

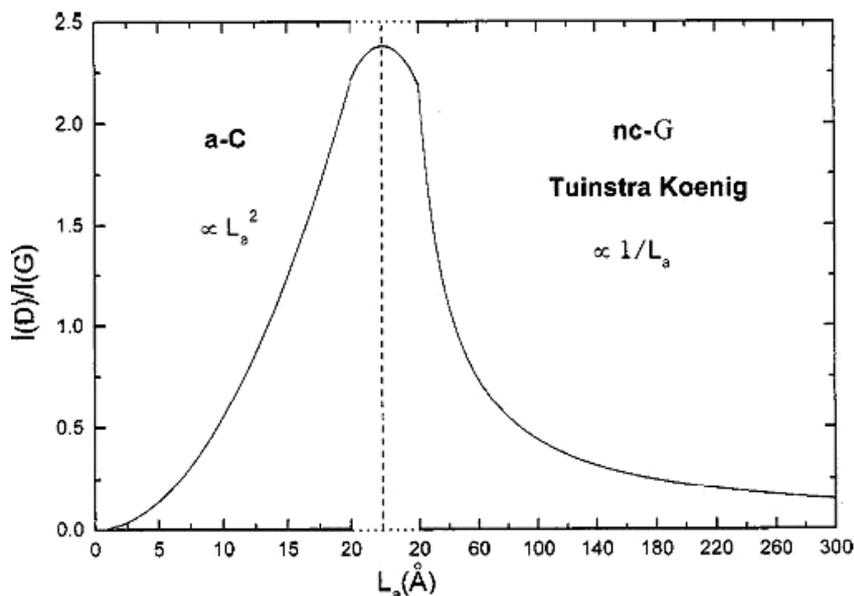


Рисунок 4 - Зависимость отношения I(D)/I(G) от размера кластера L_a [3]

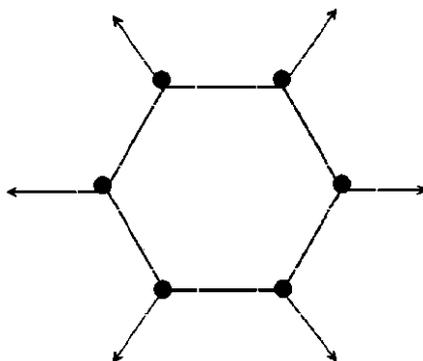


Рисунок 5 – «Дыхательная мода» графита [3]

Полоса D практически полностью размывается к концу стадии 2, что свидетельствует о большой степени беспорядка в системе и соответствует полной аморфизации матрицы.

Характерные размеры графитоподобных кластеров, согласно калибровочной зависимости (рис.4), находятся в интервале от 10 до 15 Å.

Кроме того, из рисунка 1 видно, что интенсивность комбинационного рассеяния света увеличивается по мере роста температуры подложки. По-видимому, это вызвано изменением структуры sp^2 матрицы в сторону графитизации, обусловленном её взаимодействием с нанокластерами серебра. В пользу данного предположения свидетельствуют различия в спектральных характеристиках пленок с разным содержанием серебра (рис.1). При концентрации Ag 10 ат.% атомов металла недостаточно для того, чтобы вызвать структурные изменения в матрице, и отмеченная выше тенденция не наблюдается. Когда процентное содержание серебра превышает 10 ат.%, интенсивность рамановских пиков последовательно возрастает с увеличением температуры.

Аналогичные изменения структуры матрицы пленок а-С:Н наблюдалось в [5] при модификации а-С:Н кобальтом. Согласно [6], аналогичный эффект, но в более слабой форме, наблюдался при модификации матрицы аморфного углерода атомами меди.

Заключение

В исследуемых пленках а-С:Н(Ag) присутствуют две фазы, определяющие колебательные свойства матрицы. Согласно «траектории аморфизации» структура матрицы пленок находится между нанокристаллическим и аморфным sp^2 состояниями. Средний размер sp^2 -кластеров составляет ~ 1 нм. С увеличением температуры осаждения и концентрации серебра в пленках возрастает доля графитовой кристаллической фазы.

Литература

1. Sh. Sh. Sarsembinov, O. Yu. Prikhodko, A. P. Ryaguzov, S. Ya. Maksimova, Ye. A. Daineko, F. A. Mahmoud // Physica Status Solidi (c) Journal (in press).
2. J.J. Hanak, H.W. Lethmann, R.K. Wehner // Journal of applied physics- 1982 -V.43. - P.1666.
3. A.C. Ferrari, J. Robertson. Phys. Rev. B, 61, 14095 (2000).
4. F. Tuinstra, J.L. Koenig. J. Chem. Phys., 53 (3), 1126 (1970).
5. Т.К. Звонарева, Е.И. Иванова, Г.С. Фролова, В.М. Лебедев[□], В.И. Иванов-Омский. ФТП, 36 (6), 734 (2002).
6. В.И. Иванов-Омский, Т.К. Звонарева, Г.С. Фролова. ФТП, 34 (12), 1450 (2000).

ҚҰРАМЫНДА КҮМІС НАНОКЛАСТЕРЛЕРІ БАР АМОРФТЫ КӨМІРТЕК ҚАБЫРШАҚТАРДЫҢ РАМАНДЫҚ ШАШЫРАУЫНЫҢ СПЕКТРОСКОПИЯСЫ

О.Ю. Приходько, А.Г. Никитин, А.П. Рягузов, С.Я. Максимова, Е.А. Дайнеко, А.Н. Русинов

Рамандық спектроскопия әдісімен құрамында күміс нанокластерлері бар аморфты сутектенген көміртекті қабыршақтардың құрылымы зерттелген. а- С:Н (Ag) қабыршақтары аргонды-сутекті плазмада графит-күміс нысанамен біріккен ионды-плазмалы магнетронды тозандандыру әдісімен алынған. Тозандандудың әртүрлі температурасында алынған күмістің әртүрлі концентрациясындағы қабыршақтың спектрі зерттелген. Қабыршақтың құрылымы екі фазадан тұратыны анықталған: аморфты және нанокристалдық. Тозандану температурасы және күмістің концентрациясының өсуі а-С:Н қабыршақтың матрица құрылымының графиттену шетіне өзгеруіне әкеледі.

RAMAN SPECTROSCOPY OF THE AMORPHOUS CARBON FILMS, CONTAINING SILVER NANOCCLUSERS

O.Yu. Prikhodko, A.G. Nikitin, A.P. Ryaguzov, S.Ya. Maksimova, Ye.A. Daineko, A.N. Rusinov

Raman spectroscopy method have been used to study structure of the amorphous hydrogenated carbon films with silver nanoclusters а-С:Н(Ag). These films were obtained by ion-plasma magnetron sputtering of the combined graphite-silver target in argon-hydrogen plasma. Raman scattering spectrums of the films with different silver concentration and various deposition temperature, were studied. It was established, that the film's structure consist of two phases: amorphous and nanocrystalline. Increasing of silver concentration and growing deposition temperature modifies the structure of а-С:Н films to the graphite like.