

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

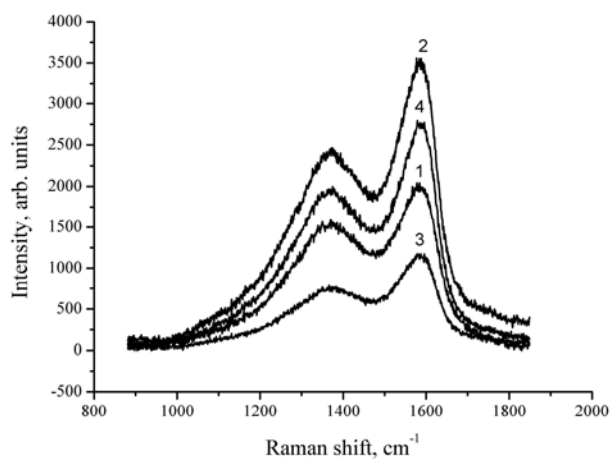
Пленки а-С:Н(Ag) были получены ионно-плазменным магнетронным распылением комбинированной мишени, состоящей из углерода и серебра, в атмосфере смеси газов Ar 80%+H₂ 20%. Основными контролируемыми технологическими параметрами процесса распыления были давление рабочего газа $P \approx 1$ Па, ускоряющее 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. %.

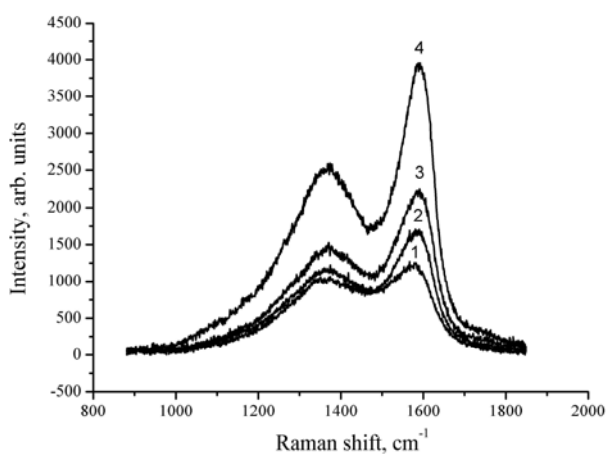
Влияние температуры осаждения пленок а-С:Н(Ag) на их структуру изучалось методом спектроскопии рамановского рассеяния света. Исследование рамановского рассеяния осуществлялось с использованием спектрометра NT-MDT NTegra Spectra при возбуждении полупроводниковым лазером мощностью 50 мВт на длине волны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

Экспериментальные результаты и обсуждение

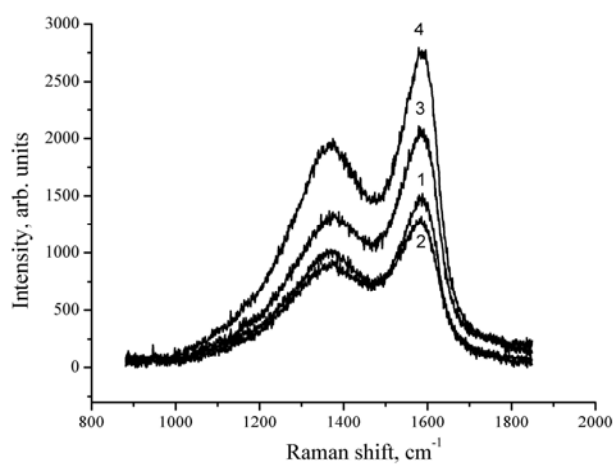
На рисунке 1 представлены спектры рамановского рассеяния света в области характерных частот колебательных мод углеродной матрицы пленок а-С:Н(Ag) с содержанием серебра 10, 15 и 20 ат. %, полученных при разных температурах осаждения.



а) Ag 10 ат.%



б) Ag 15 ат.%



в) Ag 20 ат.%

Рисунок 1 - Спектры рамановского рассеяния света плёнок а-С:Н (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.

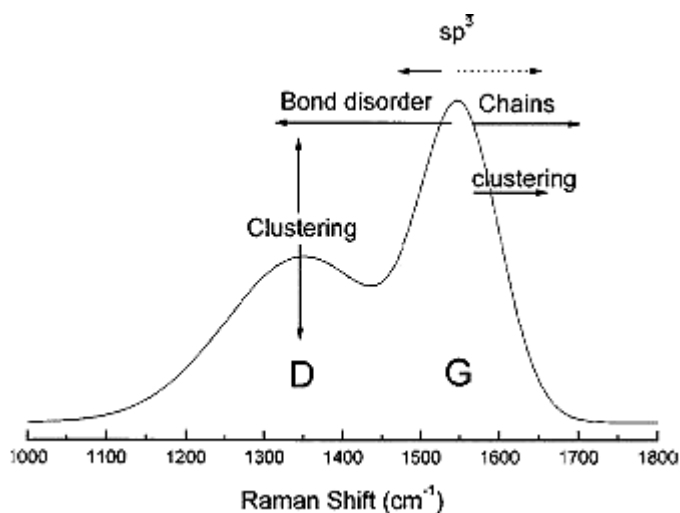


Рисунок 2 - Схематическая диаграмма изменений рамановского спектра аморфного углерода [3]

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]

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

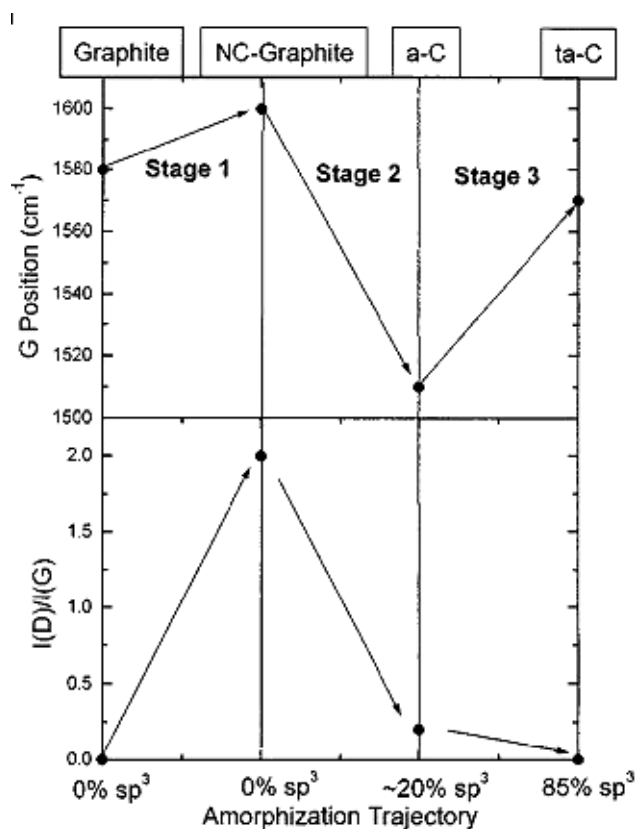


Рисунок 3 - «Траектория аморфизации» структуры, схематически показывающая изменение положения G-пика и величину отношения интенсивностей $I(D)/I(G)$ [3]

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).

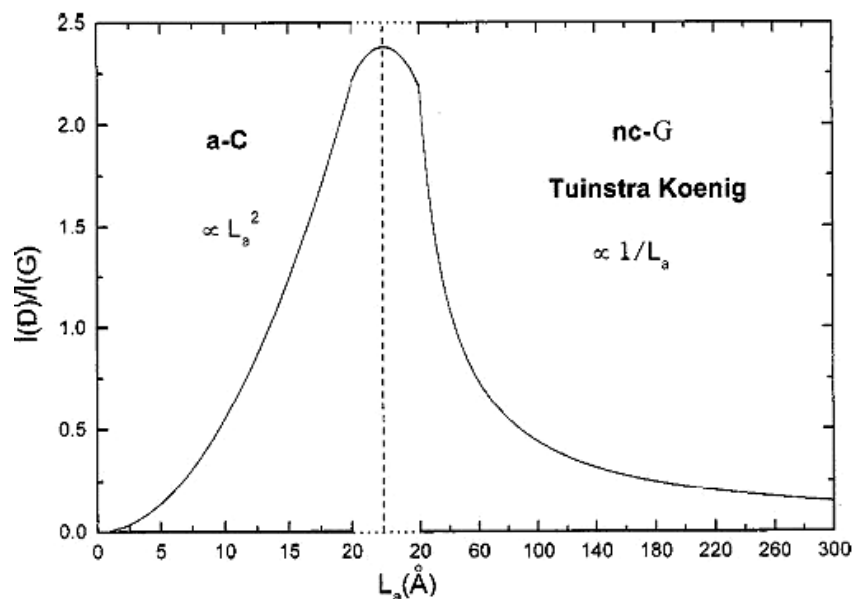


Рисунок 4 - Зависимость отношения I(D)/I(G) от размера кластера L_a [3]

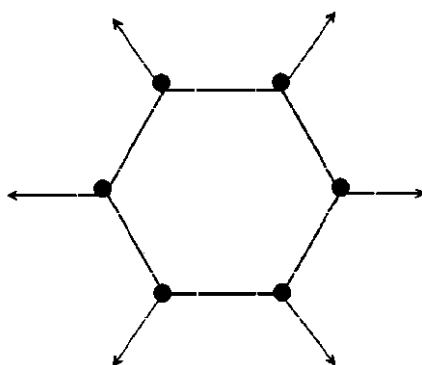


Рисунок 5 – «Дыхательная мода» графита [3]

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.

Заклучение

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 АМОΡФТЫ 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.