

**Цыганов И.А.<sup>1\*</sup>, Гусейнов Н.Р.<sup>2</sup>, Кожантаева А.С.<sup>1</sup>, Узакбаева Н.Н.<sup>1</sup>,  
Шадиярбекова А.Н.<sup>1</sup>, Ерболаев А.А.<sup>1</sup>, Исаев А.С.<sup>1</sup>,  
Жумагулов М.М.<sup>1</sup>, Толеуханова А.К.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

<sup>2</sup>Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа,

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

\*e-mail: ts-ivn@mail.ru

## **ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ НАНОСТРУКТУР**

Рассмотрено влияние технологических параметров пленочных углеродных наноструктур, полученных на металлических и полупроводниковых подложках методом магнетронного ионноплазменного распыления. Приведены результаты по влиянию смеси газов  $Ar + H_2$  и  $Ar + CH_4$  на структуру пленок, которые были исследованы с использованием сканирующей электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. По данным спектров КР, представленным в статье, описаны особенности структур, полученных образцов, которые сильно отличаются в зависимости от использованной смеси газов. Из результатов микрофотографий СЭМ оценено распределение и средние размеры обнаруженных наноразмерных углеродных фрагментов. Проанализированные данные отражают свойства углеродных пленочных наноструктур в зависимости от технологических параметров и условий подготовки мишеней. Выявлены температурные закономерности и зависимость используемой смеси рабочего газа.

**Ключевые слова:** углеродные пленочные наноструктуры, нанодIAMANты, магнетронное распыление, рамановская спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия.

Tsyganov I.A.<sup>1\*</sup>, Guseinov N.R.<sup>2</sup>, Kozhantaeva A.S.<sup>1</sup>, Uzakbaeva N.N.<sup>1</sup>,  
Shadiyarbekova A.N.<sup>1</sup>, Erbolaev A.A.<sup>1</sup>, Isaev A.S.<sup>1</sup>, Zhumagulov M.M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan, Almaty

<sup>2</sup>National nanotechnology laboratory of the open type,

Al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan, Almaty, \*e-mail: ts-ivn@mail.ru

### **Influence of technological parameters of obtaining carbon film nanostructures**

The influence of technological parameters of film carbon nanostructures obtained on metallic and semiconductor substrates by the method of magnetron ion-plasma sputtering is considered. The results on the effect of a mixture of gases  $Ar + H_2$  and  $Ar + CH_4$  on the structure of films that have been investigated using scanning electron microscopy and Raman spectroscopy are presented. According to the Raman spectra data presented in the article, the features of the structure of the obtained samples are described, which differ greatly depending on the gas mixture used. From the results of SEM microphotographs, the distribution and average sizes of the detected nano-sized carbon fragments were estimated. The analyzed data reflect the properties of carbon film nanostructures depending on the technological parameters and the conditions for preparation of targets. The temperature patterns and the dependence of the working gas mixture used are determined.

**Key words:** carbon film nanostructures, nanodiamonds, magnetron sputtering, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy.

Цыганов И.А.<sup>1\*</sup>, Гусейнов Н.Р.<sup>2</sup>, Кожантаева А.С.<sup>1</sup>, Узакбаева Н.Н.<sup>1</sup>,  
Шадиарбекова А.Н.<sup>1</sup>, Ерболаев А.А.<sup>1</sup>, Исаев А.С.<sup>1</sup>, Жумагулов М.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>эл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы қ.

<sup>2</sup>Ашық түрдегі ұлттық нанотехнологиялық лаборатория,

эл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы қ., \*e-mail: ts-ivn@mail.ru

### Көміртекті қабықшалы наноқұрылымдарды алуда технологиялық параметрлердің әсері

Иондыплазмалық магнетрондық тозаңдату әдісімен металдық және жартылайөткізгіштік төсемеде көміртекті наноқұрылымды қабықшаларға технологиялық параметрлердің әсері қарастырылған.  $Ar + H_2$  және  $Ar + CH_4$  газ қоспаларын қолдану арқылы алынған көміртекті қабықшаны сканирлеуші электронды микроскоп және комбинациялық шашырау спектроскопиясының көмегімен зерттеу нәтижелері көрсетілген. Статияда алынған көміртекті құрылымдардың ерекшеліктері КШ спектрінің көмегімен көрсетілген және газ қоспаларын қолдану бойынша ерекшеленеді. СЭМ нәтижесінің микросуреттерінде наноөлшемді көміртекті фрагменттердің орташа өлшемі көрсетілген. Талданатын деректер көміртекті наноқұрылымды қабықшалардың қасиеті технологиялық параметрлерге және мишеньді дайындау шарттарына байланысты болады. Қолданылатын жұмыс газы қоспасының температуралық сипатталары мен тәуелділігі анықталған.

**Түйін сөздер:** көміртекті қабықшалы наноқұрылымдар, наноалмаздар, магнетронды тозаңдату, раман спектроскопиясы, сканирлеуші электронды микроскопия.

### Введение

Популярность новых материалов и их композиций растет каждый день. На сегодняшний день углеродные наноматериалы, пленки и их сочетание занимают одну из ведущих позиций в развитии нанoeлектроники, технике и водородной энергетике. Хорошо известна способность углерода к образованию различных связей с электронными конфигурациями:  $sp$ ,  $sp^2$  и  $sp^3$ . К уже давно изученным аллотропным формам углерода (графит и алмаз) за последние несколько десятилетий добавились нанотрубки, фуллерены и графен. Все эти углеродные наноматериалы, пленки, и их комбинации прекрасно вписались и обеспечивают широкие перспективы в развивающиеся высокими темпами нанотехнологии. Ввиду того что они обладают рядом уникальных свойств, которые были недавно обнаружены, интерес к углеродным наноматериалам, созданию устройств на их основе, управление электронными свойствами и эффективное использование является первостепенной задачей исследователей [1-3].

В современном наноматериаловедении наноструктурированные углеродные пленки вызывают особый интерес исследователей. Это обусловлено рядом уникальных механических и электронных свойств этих пленок. Помимо высокой механической прочности и надежности электронные приборы, изготовленные на основе

этих материалов, обладают чрезвычайно высоким быстродействием и мощностью и способны работать в очень широком температурном интервале и характеризуются высокой радиационной стойкостью [4-17].

Интересным объектом исследований являются также алмазные наноструктуры, которые являются перспективными для производства различных электронных датчиков с уникальными свойствами, регистрирующих приборов, создания композитных материалов и т.д. Получение таких наноструктур в больших масштабах является одним из ключевых моментов создания целого направления современных нанотехнологий [18].

Углерод образует также соединения, в которых атомы связаны тройной связью, такие как ацетилен  $C_2H_2$  и карбин  $(C\equiv C)_n$ , где атомы углерода имеют  $sp$ -гибридизацию [19-22]. Углерод может образовывать ряд кристаллических и некристаллических твердых тел с разнообразными свойствами [23-26].

В связи с этим, одной из целей работы было определение оптимальных условий получения определенных типов углеродных наноструктур методом ионноплазменного магнетронного напыления. Особенность метода состоит в том, что в процессе формирования исследуемой структуры углеродных пленок происходит одновременно ее повреждение атомами, приходящими от мишени.

## Результаты эксперимента и их обсуждение

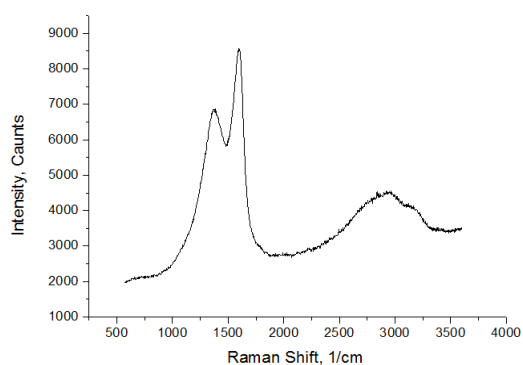
Представлены результаты по особенностям технологии получения и исследованию пленочных углеродных наноструктур на подложках из поликристаллической меди и монокристаллического кремния методом ионноплазменного магнетронного распыления в атмосфере смеси газов  $\text{Ar}+\text{H}_2$  и  $\text{Ar}+\text{CH}_4$ . Были использованы подложки высокой степени полировки и хорошей очистки. Хорошо известно, что поверхность и структура подложки оказывают сильное влияние на формирование пленок, поэтому подготовка и подбор необходимых параметров подложек существенно повлияли на полученные результаты.

Образцы осаждались при контролируемой температуре подложек, которая изменялась в пределах от 50 до 200°C. Была выбрана именно смесь газов, т.к при использовании чистого Ar на подложках оседают только пленки аморфного углерода не зависимо от температуры подложки. Когда в атмосфере плазмы присутствуют ионы  $\text{H}_2^+$ , существует возможность образования

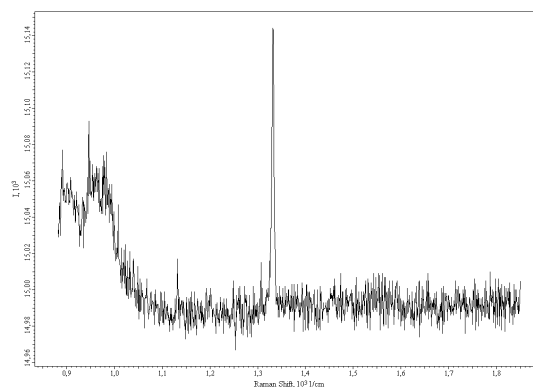
$sp^3$  – гибризованных связей, что в свою очередь способствует росту алмазоподобных и алмазных включений. Контролируя температуру подложек можно менять степень  $sp^3$  – гибризованной фазы в пленках.

Полученные в ходе экспериментов образцы были исследованы методами рамановской спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Наибольший интерес вызвали пленки, полученные при температуре 200°C, которые показали разницу, связанную с выбором используемой смеси газов.

При температуре 200°C наряду со спектрами аморфного углерода (рис. 1 а), наблюдались спектры с ярко выраженной по интенсивности D полосой на длине волны 1333  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 1 б), которые свидетельствуют о наличии кристаллической  $sp^3$ -гибризованной фазы. Данный факт объясняет наличие на электронных микрофотографиях СЭМ диэлектрических островков (рис. 4), размер которых порядка 5-10 нм, светлых неровностей на поверхности подложек после напыления.



а



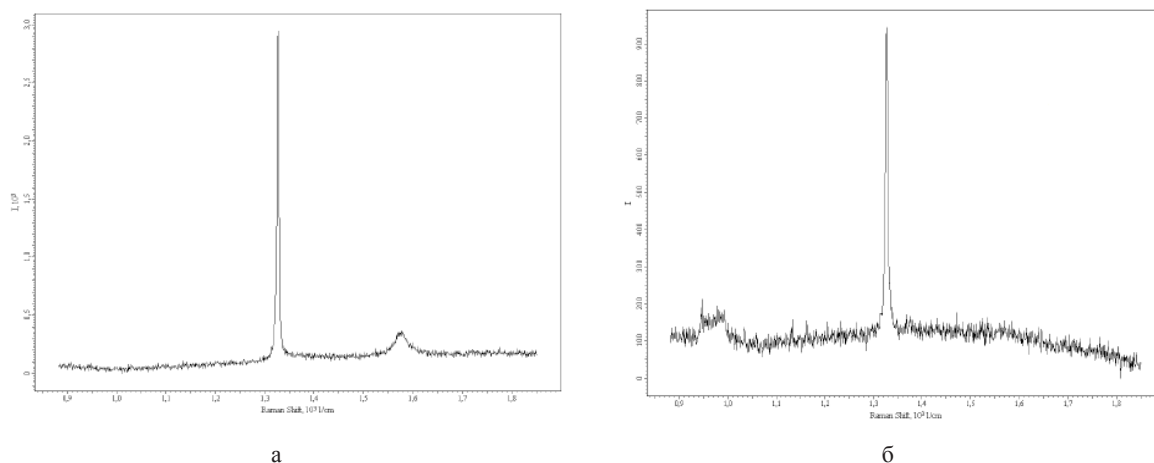
б

**Рисунок 1** – Спектр рамановского рассеяния углеродной пленки полученной на кремниевой подложке при температуре 200°C в атмосфере  $\text{Ar} + \text{H}_2$

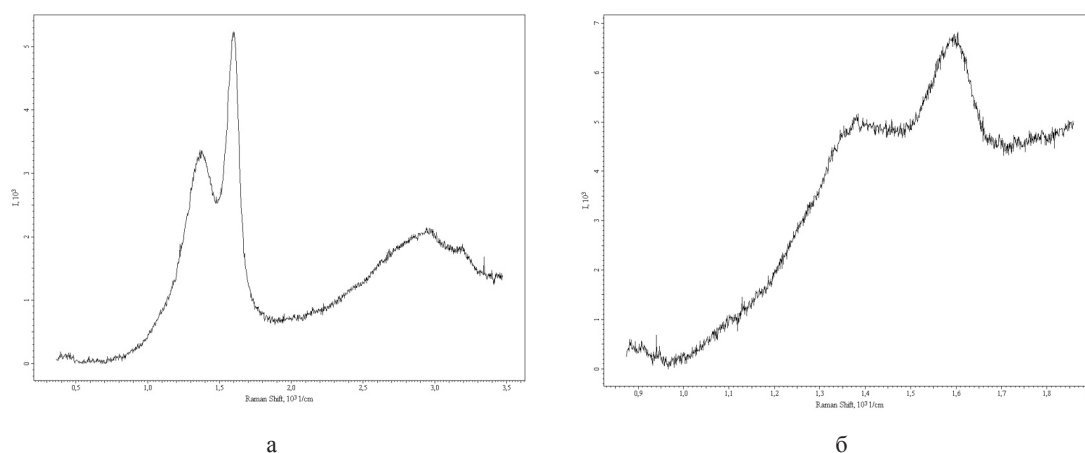
Рамановские спектры показали наличие на поверхности подложек наноразмерных островков, идентифицируемых как монокристаллы алмазов (рис. 2).

Также были произведены исследования образцов полученных при таких же температурных режимах в атмосфере смеси газов  $\text{Ar}+\text{CH}_4$ , но в рамановских спектрах при температуре осаждения плёнок порядка 200°C не было обнаружено спектра, соответствующего кристаллической структуре алмаза.

Одним из методов оценки концентрации  $sp^3$  связей является метод комбинационного рассеяния света (КРС) [14-16]. Из работ [14-16] следует, что положение пика G при (1555±3)  $\text{cm}^{-1}$  в спектре КРС углеродных пленок соответствует алмазоподобной структуре. Стремление значения  $I_D/I_G$  к величине, равной 0,8 и увеличение дисперсии  $(G_1-G_2)/(\lambda_1-\lambda_2)$  свидетельствуют о возрастании концентрации  $sp^3$ -гибридизации, то есть об увеличении алмазоподобной составляющей в структуре пленок.



**Рисунок 2** – Спектры рамановского наноалмазных структур полученных на медной (а) и кремниевой (б) подложках при температуре 200°C в атмосфере Ar+H<sub>2</sub>

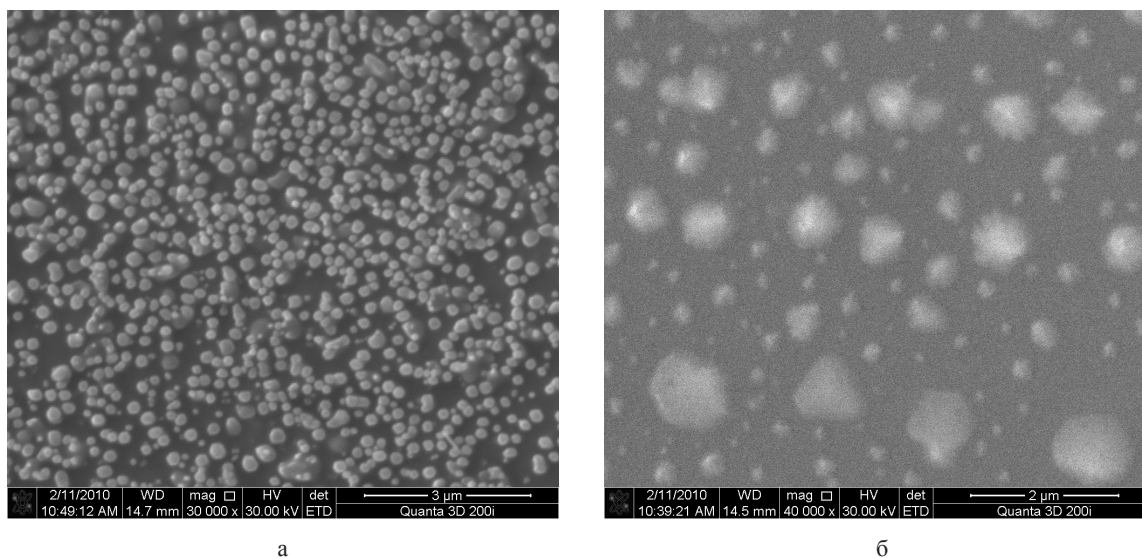


**Рисунок 3** – Спектры рамановского наноалмазных структур полученных на медной (а) и кремниевой (б) подложках при температуре 200°C в атмосфере Ar+CH<sub>4</sub>

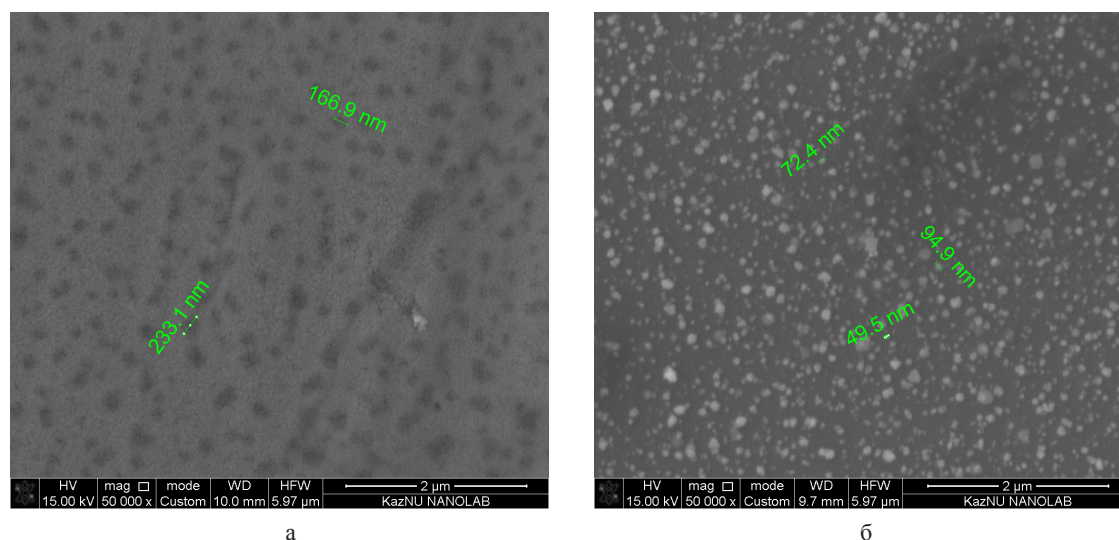
На рисунке 3 при температуре от 200°C у плёнок, полученных при использовании смеси газов Ar+CH<sub>4</sub> положение пика G изменяется от 1570 до 1560 см<sup>-1</sup> и структура пленок приближается к алмазоподобной.

По результатам, полученным на сканирующем электронном микроскопе можно судить о морфологии, структуре и распределении углеродных фрагментов на поверхности меди (рис. 4 а) и кремния (рис. 4 б). Снимки СЭМ позволяют оценить средний размер и плотность распределения монокристаллических наноразмерных алмазных включений. Оказался очевидным тот факт, что средний размер наноалмазов на кремнии был немного больше, чем на меди, плотность их распределения была в 5 раз меньше чем на металле.

При использовании смеси газов аргона и метана по результатам электронных микрофотографий также были обнаружены нанометровые включения углеродных фрагментов на поверхности меди (рис. 5 а) и кремния (рис. 5 б). Можно сопоставить результаты СЭМ для структур образованных на кремнии с приведенными выше и заметить некоторое сходство по контрасту углеродных островков, но их средний размер гораздо меньше, чем на рисунке 4 б, а на металлических подложках наблюдается отсутствие светлых областей, которые возникают в результате накопления электронного заряда на диэлектрике. Кроме того результаты спектров КР показывают существенную разницу в расположении и наборе основных углеродных линий на данных образцах (рис. 3).



**Рисунок 4** – СЭМ поверхности углеродных пленок, полученных при температуре 200°C на медной (а) и кремниевой (б) подложках в атмосфере  $\text{Ar}+\text{H}_2$



**Рисунок 5** – СЭМ поверхности углеродных пленок, полученных при температуре 200°C на медной (а) и кремниевой (б) подложках в атмосфере  $\text{Ar}+\text{CH}_4$

### Заключение

По приведенным выше результатам можно сделать некоторые предположения и выводы о механизме роста пленок, влиянии типа подложки и степени её подготовки, а также о формировании углеродных наноструктур в зависимости от температуры подложки и выбора рабочего газа. Так в процессе получения методом ионноплазменного магнетронного распыления графитовой мишени ионами аргона

на рост углеродных пленочных наноструктур влияет температура подложки, так как атомы углерода достигая её поверхности при температуре 200°C могут не сразу терять свою кинетическую энергию и сохранять возможность перемещения. Этот факт позволяет атомам углерода выстраиваться в некотором порядке и образовывать области с определенным типом кристалличности. Хорошо известно, что первый слой атомов осаждаемой пленки повторяет рельеф и структурные неровности подложки,

поэтому тип кристаллической структуры и степень полировки подложек должны соответствовать определенным параметрам для улучшения качества получаемого материала. Выбор смеси рабочего газа способствует эффективности образования областей с разными типами кристаллизации, что продемонстрировано результатами электронной микроскопии и рамановской спектроскопии. Существенным остается

вопрос о создании сплошной пленки с определенным типом кристалличности. Поскольку процесс роста пленок в приведенной методике нельзя контролировать на атомарном уровне и существует небольшая разница в параметрах кристаллических решеток меди, кремния и графита с алмазом данная проблема получения однородной структуры с определенным видом гибридизации останется не осуществимой.

### Литература

- 1 Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2007. – 376 с.
- 2 Суздалев И.П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: Либроком, 2009. – 592 с.
- 3 Srinivasan S. and Saraswathi R. From graphite to graphene and now to graphane! // *Current Sci.* – 2009. – V. 97. – No. 3. – P. 302–303.
- 4 Green D.C., McKenzie D.R., Lukins P.B. The microstructure of carbon thin films// *Material science forum.* –1989. – Vol. 52-53. – P. 103-124.
- 5 Robertson J. Electronic structure and bonding of a-C:H // *Material science forum.* – 1989. – Vol. 52-53. – P. 125-150.
- 6 Pesin L.A., Baitinger E.M. A new structural model of glass-like carbon // *Carbon.* – 2002. – Vol. 40. – P. 295-306.
- 7 Mominzaman Sh.M. Krishna K.M., Soga T., Jimbo T., Umeno M., Raman spectra of ion beam sputtered amorphous carbon// *Carbon.* –2000. –Vol. 38. –P. 127-131.
- 8 Yoshikao M. Raman spectra of diamond like amorphous carbon films // *Material Science forum.* – 1989. – Vol. 52-53. – P. 365-386.
- 9 Dihu Chen., Aixiang Wei., Wong S.P., Shaoqi Peng., Xu J.B., Wilson I.H. Synthesis and microstructural properties of tetrahedral amor-phous carbon films // *J. Non-Cryst. Solids.* –1999. –Vol. 254. –P.161-166.
- 10 Mounier E., Bertin F., Adamic M., Pauleau Y., Barna P. B. Effect of the substrate temperature on the physical characteristics of amorphous carbon films deposited by d.c. magnetron sputtering // *Diamond and related materials.* – 1996. – Vol. 5. – P. 1509 – 1514.
- 11 Juh-Tzeng lue., Sheng-Yuan Chen., Chi-ling Chen., Mei-Chung Lin. Field emission studies of diamond like carbon films grown by RFCVD// *J. Non-Cryst. Solids.* –2000. –Vol. 265. –P. 230-237.
- 12 Hakovitra M., Verda R., He X.M., Nastasi M. Heat resistance of fluorinated diamond like carbon films// *Diamond and related materials.* –2001. –Vol.1 0. –P. 1486-1490.
- 13 Hanak J.J., Lehmann H.W., Weher R.K. Calculation of deposition profiles and compositional analysis of cosputtered films// *J. Appl. Phys.* – 1972. – Vol. 43, № 4. – P. 1666 – 1673.
- 14 Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman specter of disordered and amorphous carbon// *Phys. Rev. B.* – 2000. – Vol. 61, № 20. – P 14095 – 14107.
- 15 Ferrari A.C., Kleinsorge B., Adamopoulos G., Robertson J., Milne W.I., Stolojan V., Brown L.M., Libassi A., Tanner B.K. Determination of bonding in amorphous carbons by electron energy loss spectroscopy, Raman scattering and X-Ray reflectivity // *J. Non-Cryst. Solids.* –2000. –Vol. 266-269. –P. 765-768.
- 16 Casiraghi C., Ferrari A.C., Robertson J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons // *Physical Review B.* –2005. –Vol. 72. – P 085401.
- 17 Savvides N. Diamond like thin films and their properties // *Material science forum.* – 1989. – Vol. 52-53. – P. 412.
- 18 Цыганов И.А., Гусейнов Н.Р., Ильин А.М. Радиационная модификация углеродных наноструктур// *Известия ВУЗов., Сер. физи-ка* – 2011. – N 1/3. – С. 307-310.
- 19 Rubin Y., Kahr M., Knobler C.B., Diederich F., Wilkins Ch.L. Synthesis and Crystal Structure of a Stable Hexacobalt Complex of Cyclo carbon // *J. Amer. Chem. Soc.* 1991. -Vol. 113. -P. 495.
- 20 Ugarte D. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation // *Nature.* – 1992. – Vol. 359. – P. 707–709.
- 21 Ugarte D. Morphology and structure of graphitic soot particles generated in arc-discharge C60 production // *Chem. Phys. Lett.* 1992. -Vol. 198. -P.596-602.
- 22 Ugarte D. Electron Microscopy Study of Graphitic Particles Produced in Arc-Discharge Experiments // *Intern J. Mod. Phys. B.* 1992 -Vol. 23/24. -P. 3815-3819.
- 23 Ebbesen T.W. Carbon nanotubes: preparation and properties. Boca raton (FL.): CRC Press. 1996, P. 1995-1998
- 24 Carbon nanotubes / Ed. By M. Endo et al. N.Y.: Elsevier, P. 696.
- 25 Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Physical properties of carbon nanotubes. L.: Imperial College press. 1998, – P. 815.
- 26 Harris P.J.F. Carbon nanotubes and related structures: New materials for the 21st century. N.Y.: Cambridge Univ. Press. 1999, – P. 896-898.

## References

- 1 Ch.Pul, F. Ouens, Nanotekhnologii (Moscow: Tekhnosfera, 2007), 376 p. (in Russ).
- 2 I.P. Suzdalev Nanotekhnologiya. Fiziko-khimiya nanoklasteroov, nanostruktur i nanomaterialov (Moscow: Librokom, 2009), 592 p. (in Russ).
- 3 S. Srinivasan and R. Saraswathi, *Current Sci.*, 97 (3), 302–303, (2009).
- 4 D.C. Green, D.R. McKenzie, and P.B. Lukins, *Material science forum*, 52-53, 103-124, (1989).
- 5 J. Robertson, *Material science forum*, 52-53, 125-150, (1989).
- 6 L.A. Pessin and E.M. Baitinger, *Carbon*, 40, 295-306, (2002).
- 7 Sh.M. Mominzaman, K.M.Krishna, T. Soga, T. Jimbo, and M. Umeno, *Carbon*, 38, 127-131, (2000).
- 8 M. Yoshikao, *Material Science forum*, 52-53, 365-386, (1989).
- 9 D. Chen., A. Wei., S.P. Wong, S. Peng., J.B. Xu, I.H. Wilson, *J. Non-Cryst. Solids*, 254, 161-166, (1999).
- 10 E. Mounier, F. Bertin, M. Adamic, Y. Pauleau, P.B. Barna, *Diamond and related materials*, 5, 1509-1514, (1996).
- 11 Juh-Tzeng lue., Sheng-Yuan Chen., Chi-ling Chen., Mei-Chung Lin, *J. Non-Cryst. Solids*, 265, 230-237, (2000).
- 12 M. Hakovitra, R. Verda, X.M. He, and M. Nastasi, *Diamond and related materials*, 10, 1486-1490, (2001).
- 13 J.J. Hanak, H.W. Lehmann, R.K. Weher, *J. Appl. Phys.*, 43 (4), 1666-1673, (1972).
- 14 A.C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B*, 61 (20), 14095-14107, (2000).
- 15 A.C. Ferrari, B. Kleinsorge, G. Adamopoulos, J. Robertson, W.I. Milne, V. Stolojan, L.M. Brown, A. Libassi, and B.K. Tanner, *J. Non-Cryst. Solids*, 266-269, 765-768, (2000).
- 16 C. Casiraghi, A.C. Ferrari, J. Robertson, *Physical Review B*, 72, 085401, (2005).
- 17 N. Savvides, *Material science forum*, 52-53, 412, (1989).
- 18 I.A. Tsyganov, N.R. Guseynov, and A.M. Il'in, *Izvestiya VUZov., Ser. Fizika*, 1/3, 307-310, 2011.
- 19 Y. Rubin, M. Kahr, C.B. Knobler, F. Diederich, and Ch.L. Wilkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 113, 495, (1991).
- 20 D. Ugarte, *Nature*, 359, 707–709, (1992). DOI:10.1038/359707a0
- 21 D. Ugarte, *Chem. Phys. Lett.*, 198, 596-602, (1992).
- 22 D. Ugarte, *Intern J. Mod. Phys. B*, 23/24, 3815-3819, (1992). doi.org/10.1142/S0217979292001870
- 23 T.W. Ebbesen *Carbon nanotubes: preparation and properties.* (Boca raton (FL.): CRC Press. 1996), pp.1995-1998.
- 24 *Carbon nanotubes / Ed. By M. Endo et al.* (N.Y.: Elsevier), 696 p.
- 25 R. Saito, G. Dresselhaus, and M.S.Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes.* (L.: Imperial College press. 1998), 815 p.
- 26 P.J.F. Harris, *Carbon nanotubes and related structures: New materials for the 21st century.* (N.Y.: Cambridge Univ. Press. 1999), pp. 896-898.