

УДК 621.3+539.2+542+538.9

Шевченко Евгений Федорович, Сысоев Игорь Александрович,
Малявин Федор Федорович

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ПРОДУКТАХ КОНДЕНСАЦИИ ИОННО-ЛУЧЕВОГО И МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ ГРАФИТА

В статье рассматривается проведение спектроскопического анализа комбинационного рассеивания света и анализа атомно-силовой микроскопии для тонких пленок разупорядоченного углерода, осажденных в вакууме на кремниевую подложку с использованием распыления графитовой мишени. Сравнительные эксперименты и измерения проводились в различных условиях как при использовании импульсного магнетронного (Ar, Ar: CH₄), так и ионно-лучевого Ar⁺ метода распыления графита. Были рассмотрены информативные особенности спектров рассеивания света и АСМ изображений наноструктурированных и аморфных пленочных образцов. На основе аналитических данных сопоставлены условия синтеза и спектральные характеристики пленок, а также сделана оценка возможностей спектроскопии комбинационного рассеивания света как источника данных углеродного материаловедения.

Ключевые слова: комбинационное рассеивание света, магнетронное распыление, ионно-лучевое распыление, осаждение тонких пленок, разупорядоченный углерод, наноуглерод, АСМ.

Shevchenko Evgheny F., Sysoev Igor A., Malyavin Fedor F.
RAMAN SCATTERING IN CONDENSATE PRODUCTS OF ION-BEAM AND
MAGNETRON SPUTTERING OF GRAPHITE

There has been a spectroscopic analysis of Raman scattering and an analysis of atomic-force microscopy for disordered carbon thin films vacuum-deposited on silicon substrate using scattering of graphite target. The comparative experiments and evaluations were done under different conditions both using impulse magnetron (Ar, Ar:CH₄) and ion-beam Ar⁺ method for graphite sputtering. There was an analysis of the informational capacity of light scattering specters and AFM-images of nanostructured and amorphous film samples. Based on the analytical data, there was a study into the synthesis conditions as well as film spectral features; there was also an evaluation done of the potential offered by spectroscopy of Raman scattering viewed as a source of data regarding carbon studies.

Key words: Raman scattering, magnetron sputtering, ion-beam sputtering, thin film depositing, disordered carbon, nanocarbon, AFM

Важным источником информации о структуре ближнего порядка углеродных материалов является спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС). КРС-исследование позволяет сопоставить наблюдаемые колебательные моды с известными данными и сделать ряд выводов о валентных связях и структуре вещества. Неслучайно некоторые авторы аллегорически называют спектры КРС «отпечатками пальцев» материалов [1]. Ведь с помощью КРС успешно излучались различные формы твердотельного углерода, включая как аллотропные моно- и поликристаллические материалы, так и аморфные, стеклообразные или волоконные модификации [2]. Однако, несмотря на широкое применение КРС для изучения всевозможных модификаций углерода в интерпретации спектров разупорядоченного углерода (РУ) до сих пор нет единого мнения. Вместо этого существуют лишь моделирующие подходы. Успешное применение того или иного подхода, по всей видимости, должно быть основано не только на особенностях конкретного спектра КРС, но и на информации о специфике синтеза анализируемого РУ. Синтез РУ изучается давно, но не перестает вызывать споры и вопросы в научных исследованиях. Причина кроется в способности атомов углерода легко образовывать различные аллотропии, а, кроме того, при осаждении углерода из газовой фазы в вакууме к этому стоит добавить способность его атомных групп конденсироваться в различные структуры. Структура

связей претерпевает разупорядочивание, которое может протекать по пути аморфизации или перекристаллизации. Конкретный сценарий поведения атомов углерода очень чувствителен к условиям конденсации.

В настоящей работе мы применяем КРС для исследования модификаций РУ, осажденных в вакууме методами распыления графитовой мишени. При этом ставим задачу определения характеристик материалов и установления зависимости этих характеристик от условий осаждения. Отдельной целью является оценка возможностей КРС при анализе РУ. Такие цели актуальны ввиду того, что на сегодня модификации РУ в ряде случаев практически незаменимы при использовании в качестве функциональных слоев суперконденсаторов [3], автоэмиссионных катодов [4], электрохимических сенсоров [5], адсорбентов [6], алмазоподобных защитных покрытий [7].

Осаждение пленок РУ проводилось двумя независимыми методами. В первом случае применялось импульсное униполярное магнетронное распыление графита с низкоэнергетичным ионным assisteрованием осаждению. Эксперименты этой серии проводились в исследовательском центре HZDR (г. Дрезден, Германия). Во второй серии экспериментов использовалось ионно-лучевое Ag^+ распыление графита на оборудовании СКФУ. Техника импульсного магнетронного распыления позволяла создавать образцы пленок, варьируя состав напускаемого в реактор газа (Ag или $\text{Ag} : \text{CH}_4 = 3:1$) и пиковую мощность импульса магнетронного разряда Ni 1,65 – 8,5 кВт при температуре подложки не более 100 °С (принудительное охлаждение или нагревание подложки не применялось). Техника осаждения ионно-лучевым Ag^+ распылением позволяла создавать образцы пленок, варьируя температуру подложки от 30 до 650 °С. В обоих методах электрофизические параметры осаждения, такие как мощность распыления, частота и длительность импульсов, подбирались эмпирическим путем, исходя из необходимости формирования сплошной, однородной и адгезионно-прочной пленки.

Анализ полученных образцов выполнялся с помощью спектрометра КРС с длиной волны лазерного излучения 514.5 нм и атомно-силового микроскопа (АСМ) в полуконтактном режиме сканирования. Интерпретация данных КРС проводилась на основе литературных источников, а затем сопоставлялась с результатами АСМ анализа морфологии поверхности синтезированных образцов.

На рис. 1 и 2 представлены спектры КРС синтезированных пленок РУ.

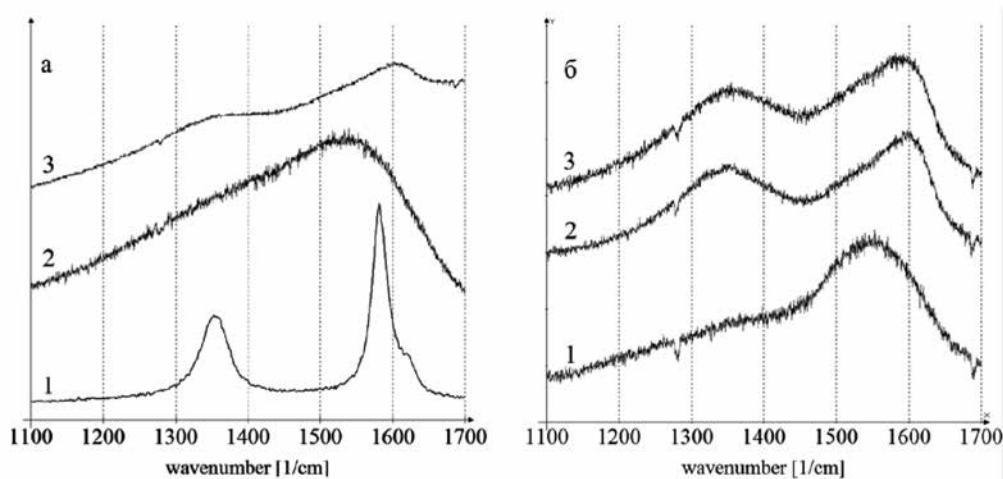


Рис. 1. КРС спектры различных материалов при осаждении магнетронным распылением:

- а – графитовая мишень (1), пленки, синтезированные при мощности импульсов Ni , 3,6 кВт и напуске Ag (2) и $\text{Ag} + \text{CH}_4$ (3); Положение максимума полосы G, см^{-1} : 1581 (1), 1534 (2), 1602 (3).
 б – пленки, синтезированные при напуске $\text{Ag} + \text{CH}_4$, и Ni , кВт (фон фотолюминесценции со спектров вычтен): 1,6 (1); 3,6 (2); 8,5 (3). Отношение I_D / I_G : 0,31 (1), 0,92 (2), 0,95 (3). Положение максимума полосы G, см^{-1} : 1547 (1), 1602 (2), 1588 (3). Положение максимума полосы D, см^{-1} : ~1375 (1), 1350 (2), 1353 (3).

Как видно на рис. 1а, спектр 1 содержит узкую полосу с максимумом при 1580 см^{-1} (G-полоса), соответствующую решеточным колебаниям графеновых слоев с sp^2 -гибридизированными валентными связями, что указывает на высокую долю упорядоченного графита в материале мишени. Разупорядочение графита приводит к сдвигу G-полосы в ту или иную сторону и увеличению дисперсии фононных колебаний. Полоса G сдвигается в сторону более высоких частот одновременно с возрастанием дисперсии при измельчении графитовых зерен [2] с сохранением кластеров [8]. Сдвиг в сторону меньших волновых чисел говорит о более сильном разупорядочении и аморфном строении углеродной модификации. Еще одна важная особенность спектров состоит в проявлении D-полосы вблизи 1355 см^{-1} , которая связывается с нарушением кристаллической структуры, наличием выраженных границ кристаллитов, вызывающих нарушение правил отбора по волновому вектору при КРС, наличием различных аллотропных модификаций, например, при появлении sp^3 фракции [9].

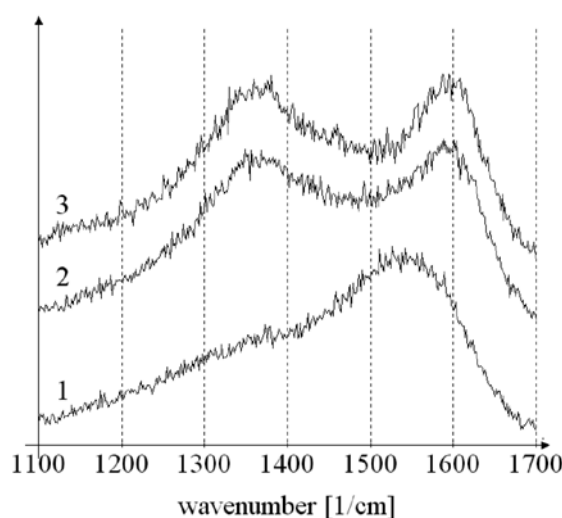


Рис. 2. КРС спектры пленок, синтезированных ионно-лучевым Ag^+ распылением при температурах подложки $T, ^\circ C$: 30 (1); 300 (2); 650 (3).

Отношение ID / IG: 0,31 (1), 0,97 (2), 0,99 (3). Положение максимума G, $см^{-1}$: 1545 (1), 1598 (2), 1600 (3).
Положение максимума D, $см^{-1}$: ~1375 (1), 1362 (2), 1364 (3).

Отношение интегральных интенсивностей наблюдаемых полос ID / IG, как было показано в ряде работ [2, 3, 8], линейно растет с уменьшением размеров кристаллитов и может служить для оценки линейных размеров кристаллитов в графеновой плоскости. В одной из этих работ [3] совместный анализ образцов РУ с помощью КРС-спектроскопии и растровой электронной микроскопии позволил регистрировать наличие наноребер графита при ID / IG = 0,73 (G 1595 см^{-1}). В работе [8] авторы отмечают, что отношение ID / IG у оптимизированного нанокристаллического графита около 2. Разупорядочивание графитовой структуры наряду с уменьшением размеров кристаллитов приводит к изменениям механических, электрических и оптических свойств материала. Как правило, это происходит из-за влияния наночастиц определенного размера. Данный процесс может привести к ситуации, когда свойства РУ оказываются в диаметральной противоположности свойствам исходного материала мишени графита (высокие показатели диэлектрической прочности, оптической прозрачности и механической твердости). По сути, речь идет о формировании нового материала на основе углеродных атомов. В работе [10] предложена модель, объясняющая особенности КРС РУ и предполагающая возникновение наночастиц графита и образование sp^3 -связей между графитовыми плоскостями по границе нанокристаллов. В основе данной модели лежит теория строения наноматериалов Глейтера [11].

Детально рассмотрев спектры пленок, прежде всего в области D и G полос, можно заключить следующее. Образцы, синтезированные магнетронным распылением при напуске аргона и мощности Ni 3,6 кВт (рис. 1а, спектр 2), при напуске Ar + CH₄ и Ni 1,6 кВт (рис. 1б, спектр 1), а также синтезированные ионно-лучевым распылением при температуре подложки 30 °С (рис. 2, спектр 1) имеют аморфное строение. При этом два последних образца имеют лишь малозначительные отличия в спектрах, несмотря на то, что они были получены разными методами в различных установках. Но в методе магнетронного распыления при мощности Ni $\geq 3,6$ кВт и присутствии метана ситуация сильно изменяется, резко возрастает интенсивность D полосы, а полоса G смещается к 1600 см⁻¹ (рис. 1, спектры 2, 3), кроме того появляется ультрафиолетовая фотолюминисценция (ФЛ), что видно из наклона спектра 3 на рис. 1а. Похожие особенности (за исключением появления ФЛ) проявляются в образцах, полученных ионно-лучевым распылением при увеличении температуры подложки ≥ 300 °С (рис. 2, спектры 2, 3). Природа ФЛ в спектрах КРС РУ не имеет единого объяснения. Первый из подходов к ее пониманию состоит в представлении о роли наночастиц. Как известно, свойство ФЛ присуще очень многим наноккомпозитам и может быть обусловлено множеством нанокристаллитов графита, имеющих sp³-связи на границах [10]. В работе [12] было дано похожее объяснение ФЛ, но с одним важным отличием, которое состоит в том, что основу пленки составляют не нанокристаллиты, а матрица ароматического углеводорода, содержащая в качестве дефектов внедрения различные формы углерода, в том числе и нанокристаллиты sp² и sp³ углерода. Также известно, что ФЛ может быть создана семью типами излучательных центров гидрогенизированного sp² углерода, как аморфного, так и нанокристаллического РУ [13].

Результаты изучения морфологии поверхности образцов с помощью атомно-силового микроскопа свидетельствуют о наличии гладкой поверхности образцов синтезированных магнетронным распылением при напуске Ar и ионно-лучевым распылением при температуре подложки 30 °С. Образцы, полученные ионно-лучевым распылением при высокой температуре подложки 650 °С, а также реактивным магнетронным распылением с пиковой мощностью 3,6 кВт, содержали разнотипные наноструктуры (рис. 3).

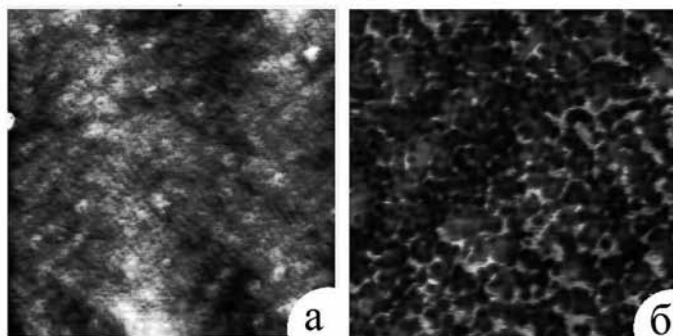


Рис. 3. АСМ изображения участков поверхности 2×2 мкм пленок, синтезированных путем распыления графита: импульсным магнетронным способом (PMS) при температуре подложки < 100 °С, Ni = 3,6 кВт и напуске газов Ar : CH₄ (а); ионно-лучевым (IBS) при напуске Ar, и температуре подложки 650 °С (б).

В случае реактивного магнетронного распыления наблюдался ансамбль расположенных в матрице пленки наноразмерных включений с поверхностной плотностью в базисной плоскости $2,2 \times 10^{11}$ см⁻², латеральными размерами этих включений ≈ 30 нм (рис. 3а). Образец, полученный ионно-лучевым распылением, также был наноструктурирован, но его матрица оказалась пористой, причем средний диаметр пор составлял 50 нм (рис. 3б).

Таким образом, смешение G-пика в сторону 1600 см⁻¹ и рост интенсивности D-пика на КРС-спектрах говорят о появлении и сильном измельчении в пленках графитовых зерен или ребер. При этом соотношение ID / IG близко к 1.

Тонкие пленки разупорядоченного углерода были синтезированы методами ионно-лучевого и магнетронного распыления графита, а затем исследованы с помощью спектроскопии комбинационного рассеивания света. Проведенный анализ пленок выявил наличие различных форм разупорядочивания углерода. В зависимости от условий и способов распыления графитовой мишени конденсаты могут иметь аморфную кластерную, поликристаллическую или пористую наноструктуры. Спектры КРС легко позволяют отличить аморфную структуру путем анализа положения D и G пиков и соотношения их интенсивностей.

Отличить зернистую и пористую углеродные наноструктуры по спектрам КРС крайне сложно. Особенности спектров как зернистой, так и пористой наноструктуры говорят о появлении выраженных границ доменов и их измельчении, однако не содержат каких-либо информативных отличий, которые можно было связать с присутствием зерен или пор. Условия осаждения, при которых были получены эти образцы, безусловно, благоприятны для формирования углеродных наноструктур. Следует отметить, что такие условия достижимы как в методе магнетронного распыления графита, где критическими параметрами являются содержание метана и мощность импульса разряда, так и в методе ионно-лучевого распыления, где наиболее критично влияние температуры подложки и мощности распыляющего луча. Требующим внимания параметром в обоих методах является потенциал подложки, что характерно для всех методов осаждения, основанных на газоразрядной плазме. Этот параметр определяет энергию и интенсивность конденсируемого потока и по-своему влияет на ростовые процессы. Следовательно, КРС-анализ также безошибочно позволяет сделать выводы о наиболее значительных параметрах в использованных методах осаждения и выявить характер их влияния на синтезируемые материалы.

Дополнительную информацию дает наличие или отсутствие на КРС-спектрах фотолюминисценции, которая может указывать на наличие гидроге-низированных излучательных sp^2 C-H центров и на использование реактивного газа при синтезе.

Литература

1. Tamor M. A., Vassell W. C. Raman «fingerprinting» of amorphous carbon films // Journal of Applied Physics. 1994. Vol. 76. P. 3823–3831.
2. Данишевский А. М., Сморгонская Э. А., Гордеев С. К., Гречинская А. В Комбинационное рассеяние света в нанопористом углероде, получаемом из карбидов кремния и титана // Физика твердого тела. 2001. Т. 43. № 1.
3. Воронин П. В., Кривченко В. А., Иткис Д. М., Семененко Д. А., Рахимов А. Т. Пленки нанокристаллического графита, синтезированные в плазме разряда постоянного тока, как материал для электрохимических конденсаторов // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. № 17. С. 45–52.
4. Krivchenko V. A., Pilevsky A. A., Rakhimov A. T. et. al. Nanocrystalline graphite: Promising material for high current field emission cathodes // Journal of Applied Physics. 2010. Vol. 107. P. 014315.
5. Mani R., Sunkara M., Baldwin R. et. al. Nanocrystalline Graphite for Electrochemical Sensing // Journal of The Electrochemical Society 2005. Vol. 152 (4) P. 154–E159.
6. Itoh K., Miyahara Y., Orimo S. et. al. The local structure of hydrogen storage nanocrystalline graphite by neutron scattering // Journal of Alloys and Compounds. 2003. Vol. 356–357. P. 608–611.
7. Robertson J. DLC review // Materials Science and Engineering. 2002. Vol. 37. P. 129 – 281.
8. Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. Physical Review B. 2000. Vol. 61/20, P.14095–14107.
9. Tuinstra F., Koenig J. L. Raman Spectrum of Graphite // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 53. P. 1126–1131.
10. Караванский В. А., Мельник Н. Н., Заварицкая Т. Н. Получение и исследование оптических свойств пористого графита // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 74. № 3. С.204–208.
11. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta mater. 2000. Vol. 48. P. 1–29.
12. Castiglioni C., Tommasini M. Raman spectroscopy of disordered and nano-structured carbon materials: the molecular approach // Opt. Pura Apl. 2007. Vol. 40 (2). P. 169–174.
13. Koos M., Fule M., Veres M., et. al. Multi-band structure of amorphous carbon luminescence // Diamond and Related Materials. 2002. Vol. 11. P. 1115–1118.