

А. П. РЯГУЗОВ, Х. А. АБДУЛЛИН, Т. Е. НУРМАМЫТОВ,

Н. К. МАНАБАЕВ, И. А. ЦЫГАНОВ, С. Б. АСАНОВА

(«Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа» КазНУ им. аль-Фараби, г. Алматы)

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КОНДЕНСАЦИИ НА СТРУКТУРУ ПЛЕНОК a-C:H

Аннотация

Изучено влияние температуры подложки, мощности высокочастотного разряда магнетронного распыления графитовой мишени и атомной структуры подложки на структуру аморфной пленки гидрогенизированного углерода (a-C:H) в процессе роста. Проведенные исследования синтезируемых пленок a-C:H методом комбинационного рассеяния света показали различие в их молекулярной структуре. Такое различие, прежде всего, обусловлено уникальной способностью атомов углерода в формировании структурных единиц, отличающихся природой связи валентных электронов и кластеризации атомов в наноструктуры с одинаковой гибридизацией.

Ключевые слова: ВЧ распыление, алмазоподобный углерод, a-C:H.

Кілт сөздер: жоғары жиілікті шашырату, алмас сияқты көміртек, a-C: H.

Key words: RF sputtering, diamond-like carbon, a-C: H.

Введение. Последние два десятилетия интенсивно проводятся поиски синтеза новых аллотропных форм углерода или возможности создания уникальных комбинированных углеродных структур с новыми свойствами. Немаловажный интерес исследователей направлен на получение и изучение структуры и свойств пленок аморфного гидрогенизированного углерода (a-C:H). Такой интерес, прежде всего, вызван как существованием различных структурных форм из атомов углерода, так и структурных модификаций с участием атомов водорода. Различие в многообразии соединений определяется процентным соотношением sp , sp^2 и sp^3 гибридных связей. $sp^{(n)}$ -состояния в свою очередь определяют количественное соотношение σ и π связанных электронов, что приводит к различию физических и электронных свойств пленок a-C:H.

Энергетическое состояние конденсируемых атомов и молекулярных групп, величина потенциала взаимодействия между атомами конденсируемого вещества и изменяющимся

потенциалом поверхности подложки являются основными условиями, которые определяют структуру растущей пленки. В работах [1-4] было показано, что структура пленок а-С:Н существенно зависит от условий синтеза. В данной работе рассматривается метод магнетронного высокочастотного ионно-плазменного распыления (ВЧ-метод) графитовой мишени в атмосфере CH_4+Ar .

Эксперимент. Пленки а-С:Н синтезированы ВЧ- методом при давлении 0.3 Па смеси газов CH_4 (10%) + Ar (90%) на частоте 13.56 МГц и при удельной мощности ВЧ- разряда 1.8, 2.7 и 3.6 Вт/см². Осаждение пленок проводилось на стеклянные и кремниевые (с ориентацией (100)) подложки при температурах от 200 до 290 °С. Толщина пленок определялась при помощи электронного микроскопа Quanta 200i 3D (FEI, США) на свежем сколе кремниевой пластины и менялась от 110 до 230 нм.

Исследование рамановских спектров проводилось на приборе Ntegra Spectra (NT-MDT, Россия). В качестве источника возбуждения спектров комбинационного рассеяния света (КРС) использовался лазер с длиной волны 473 нм и мощности излучения 20 мВт. Были проведены исследования по влиянию лазерного излучения на структурные превращения в пленках. Во время измерения КРС смещение основных пиков спектров не обнаружено, что говорит о стабильности структуры к воздействию лазерного излучения.

Результаты и обсуждение

Спектры комбинационного рассеяния света пленок а-С:Н, приготовленных на кремниевых и стеклянных подложках при различной температуре, приведены на рисунке 1. Из рисунка видно, что спектры КРС характеризуются основными пиками: D – «disorder» и G – «graphite», а также пиками меньшей интенсивности второго порядка. Пик D появляется на частоте 1360 см⁻¹ на кремниевой подложке и смещается в низкочастотную область на 10 см⁻¹ в пленках, синтезированных на стеклянных подложках. Пик G имеет фиксированное положение при 1600 см⁻¹ независимо от материала подложки. Помимо этого можно сказать, что спектры КРС пленок существенно отличаются соотношением их интенсивностей I(D)/I(G) [5]. Согласно эмпирическому соотношению Туинстра и Кёнинга [5], проведена оценка размеров (r) нанокластеров, составляющих матрицу аморфной гидрогенизированной углеродной пленки, осажденной на c-Si, $r \approx 2$ нм и на стекле, $r \approx 1.2$ нм.

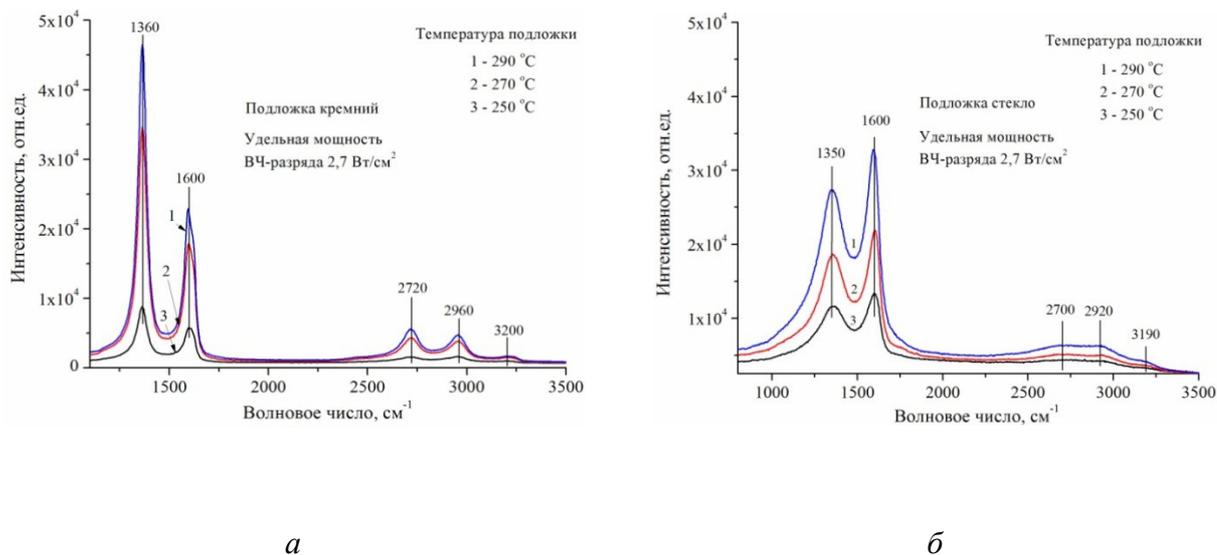


Рисунок 1 – Рамановская спектроскопия пленок а-С:Н,

приготовленных на кристаллическом кремнии – *а* и на стекле – *б*

В работе [6] рассмотрен вопрос о насыщении водородом графена, и авторами сделан вывод, что появление острого D пика связано с фононами деформированных sp^2 связей в результате присоединения водорода и делокализацией π -электрона. Помимо этого, у G пика (рисунок 3а) появляется плечо в области 1620 см^{-1} , которое связывают с D пиком и обозначают как D'. Нужно заметить, что в нашем случае D' пик проявляется в виде плеча только в пленках, приготовленных на кремнии. Увеличение интенсивности D пика приводит к увеличению D'. Авторы [6] утверждают, что именно гидрирование приводит к возникновению резких D и D' пиков. Необходимо обратить внимание на тот факт, что D пик КРС в пленках а-С:Н, приготовленных на кремнии, в два раза больше G пика. Увеличение интенсивности D пика в два раза говорит о формировании определенной нанокластерной структуры в пленках на поверхности кремния, а не об увеличении беспорядка. Появление D' можно утвердительно приписать к формированию таких нанокластерных структур.

Действительно, присоединенный водород изменяет гибридизацию углерода с sp^2 на sp^3 с углами 110° между всеми связями и в результате понижает энергию системы. В работе [7] рассмотрены спектры, полученные при помощи ультрафиолетового лазерного возбуждения системы КРС пленок а-С:Н и показано, что аморфный гидрогенизированный углерод имеет более весомый вклад sp^3 связей за счет присоединения водорода и образования СН конфигураций, такие структуры называют тетраэдральным аморфным углеродом (ta-С:Н).

В пленках, приготовленных на стеклянных пластинках, мы наблюдаем, что интенсивность D пика меньше G пика и, как утверждают авторы [7], D пик определяет разупорядочение структуры. Помимо этого, они связывают появление G пика при 1600 см^{-1} с существованием в матрице так называемых «дыхательных» колебательных мод sp^2

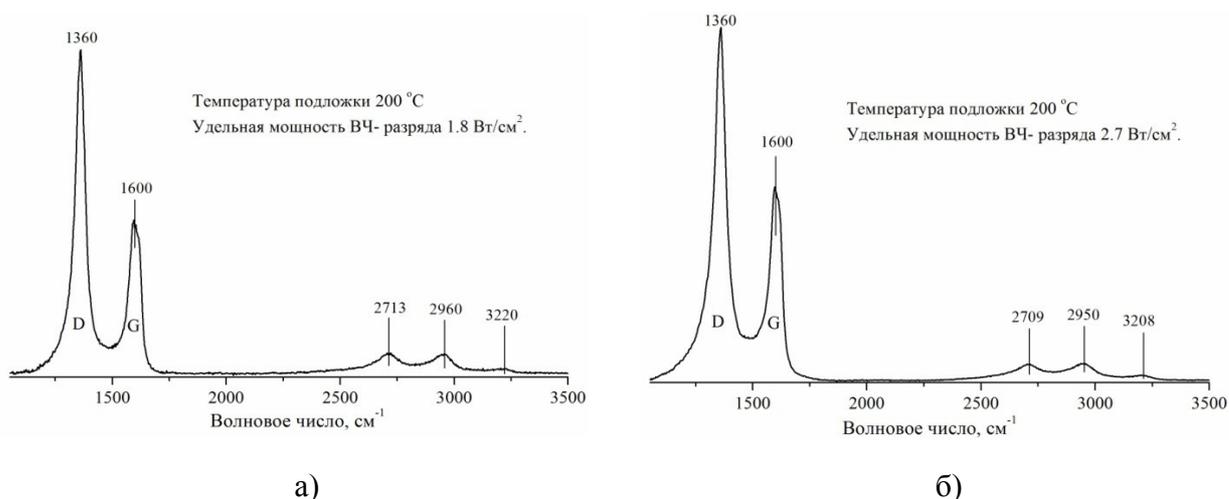
состояний в структуре колец и цепей аморфной тетрагональной гидрогенизированной углеродной пленки (ta-C:H).

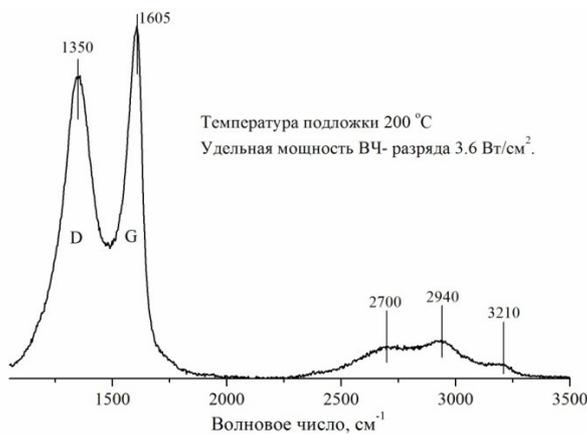
Существенно заметна разница между полушириной D и G пиков, приготовленных на кремниевой и стеклянной подложках, т.е. $\sim 60 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 160 \pm 50 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Уменьшение полуширины пиков может говорить о увеличении плотности кластеров с упорядоченной атомной структурой. На стеклянной подложке структура более разупорядоченная и величина, и полуширина D пика говорит о степени аморфности структуры пленок a-C:H.

Из рисунка 1 видно, что форма спектра, частота и соотношение интенсивностей пиков $I(D)/I(G)$ остается постоянной как для пленок, синтезированных на кремнии, так и на стекле, но интенсивность пиков растет при увеличении температуры подложки при фиксированном времени и одинаковых условиях синтеза. Такое изменение интенсивности пиков связано с увеличением толщины пленок, т.е. возрастает процесс термически активированной хемосорбции.

Изучение влияния мощности ВЧ-разряда на процесс конденсации атомов на подложку c-Si показало, что увеличение мощности приводит к уменьшению соотношения интенсивностей $I(D)/I(G)$ [5], а следовательно, к большей степени аморфизации пленки a-C:H (рисунок 2).

Было показано [8], что синтезированные при $200 \text{ }^\circ\text{C}$ пленки a-C:H ВЧ-методом, имеют наибольшую величину энергии активации проводимости. Как известно, структура вещества и именно ближний порядок отвечает за формирование распределения состояний электронов, а значит, определяет свойства вещества. Поэтому возникает вопрос, на сколько сильно мощность ВЧ-разряда влияет на формирование атомной структуры аморфной гидрогенизированной углеродной пленки? Отметим, что удельная мощность ВЧ-разряда изменялась на одинаковую величину $\sim 0.9 \text{ Вт/см}^2$.





в)

Рисунок 2 – Рамановская спектроскопия пленок

a-C:H, синтезированных при разных мощностях

ВЧ-разряда: а) 1.8 Вт/см², б) 2.7 Вт/см², в) 3.6 Вт/см²

Авторы [6] отметили, что если значения отношения $I(D)/I(G)$ меньше 2.2, то необходимо проводить оценочные расчеты размеров нанокристаллитов для аморфного состояния. В нашем случае проведенная оценка размеров нанокристаллитов для пленок, приготовленных при удельной мощности ВЧ-разряда 1.8, 2.7 и 3.6 Вт/см², составили соответственно 19.5?, 18? и 12.5?, откуда видно, что в области значений при ~ 3 Вт/см² происходит существенное изменение процесса кластерообразования. Такое резкое уменьшение размеров нанокластеров и соответственно увеличение степени аморфизации структуры пленок a-C:H обусловлено увеличением энергией конденсируемых атомов.

Особенно следует обратить внимание на то, что происходит существенное изменение формы, положения и интенсивности D и G пиков (рисунок 4 б и в), т.е. наблюдаем существенное изменение атомной структуры аморфной гидрогенизированной углеродной пленки.

Заключение. Участие в формировании атомной структуры пленки сразу нескольких процессов, существенно отличающихся физико-химической природой и энергетикой в конденсации атомов, приводит к формированию аморфных гидрогенизированных пленок a-C:H, существенно отличающихся структурой. Такое изменение в структуре можно объяснить, если разграничить приоритеты процессов конденсации атомов на подложку, что и будет определять механизм в структурообразовании синтезированных пленок.

Отметим, что данные результаты получены впервые и отличаются от синтезированных пленок в ранних работах ученых [1-7]. Это отличие видно из спектров комбинационного рассеяния света. При этом стоит указать, что на условия синтеза пленок a-C:H, помимо вышеуказанных процессов, оказывает влияние геометрия камеры и величина магнитного поля магнетрона.

Существенное влияние мощности ВЧ- разряда и других вышеопределенных условий на формирование атомной структуры a-C:H определяют процентное соотношение $sp^{(n)}$ -гибридизированных связей, что приводит к определенному энергетическому распределению локализованных и делокализованных π -электронов, которые участвуют в формировании краев энергетических зон. Энергетическое распределение электронов определяет электронные свойства вещества.

Из вышесказанного следует, что, меняя условия конденсации, можно получать пленки а-С:Н различной наноструктурной модификации, что расширяет спектр создания различных приборов и возможности их применения.

Работа выполнена при поддержке гранта по фундаментальным исследованиям Комитета науки МОН РК.

ЛИТЕРАТУРА

1 Иванов-Омский В.И., Толмачев А.В., Ястребов С.Г. Оптические свойства пленок аморфного углерода, выращенного при магнетронном распылении графита // Физика и техника полупроводников. – 2001. – Т. 35, № 2. – С. 227-232.

2 [Maryam H.](#), [Mahmood G.](#), [Reza N.](#) Preparing of Diamond in the Presence of CH₄-H₂ in a Cold Plasma Produced by a Magnetron // Proceedings of the 13th International Conference on Experimental Mechanics. «[Experimental Analysis of Nano and Engineering Materials and Structures](#)». – Alexandroupolis, Greece, 2007. – July 1–6. – P. 59-60.

3 Angus J.C., Hayman C.C. Low-Pressure, Metastable Growth of Diamond and «Diamondlike» Phases // Science. – 1988. – Vol. 241, № 4868. – P. 913-921.

4 Tsai H.C., Body D.B. Characterization of diamondlike carbon films and their application as overcoats on thin-film media for magnetic recording. Critical review // Journal of Vacuum Science & Technology, A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 1987. – Vol. 5(6). – P. 3287-312.

5 Tuinstra F., Koenig J.L. Raman Spectrum of Graphite // [Journal of Chemical Physics](#). – 1970. – Vol. 53, № 3. – P. 1126-1131.

6 Elias D.C., Nair R.R., G. Mohiuddin T.M., Morozov S.V., Blake P., Halsall M.P., Ferrari A.C., Boukhvalov D.W., Katsnelson M.I., Geim A.K., and Novoselov K.S. Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane // Science. – 2009. – Vol. 323, № 5914. – P. 610-613.

7 Ferrari A.C., Robertson J. [Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon](#) // Physical Review B. – 2001. – Vol. 64, № 7. – 075414(13).

8 Бабаев А.А., Султанов С.Б., Абдулвагабов М.Ш., Теруков Е.И. Электрические, оптические и механические свойства аморфного гидрогенизированного углерода, полученного при различных условиях осаждения // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45, вып. 1. – С. 120-122.

REFERENCES

1 Ivanov-Omskii V.I., Tolmachev A.V., Yastrebov S.G. Opticheskie svoistva plenok amorfnoogo ugleroda, vyrashennogo pri magnetronnom raspylenii grafita // Fizika I tehnika poluprovodnikov. – 2001. – T. 35, № 2. – S. 227-232. (in Russ.).

2 [Maryam H.](#), [Mahmood G.](#), [Reza N.](#) Preparing of Diamond in the Presence of CH₄-H₂ in a Cold Plasma Produced by a Magnetron // Proceedings of the 13th International Conference on Experimental Mechanics. «[Experimental Analysis of Nano and Engineering Materials and Structures](#)». – Alexandroupolis, Greece, 2007. – July 1–6. – P. 59-60.

3 Angus J.C., Hayman C.C. Low-Pressure, Metastable Growth of Diamond and «Diamondlike» // Phases Science. – 1988. – Vol. 241, № 4868. – P. 913-921.

4 Tsai H.C., Body D.B. Characterization of diamondlike carbon films and their application as overcoats on thin-film media for magnetic recording. Critical review // Journal of Vacuum Science & Technology, A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 1987. – Vol. 5(6). – P. 3287-312.

5 Tuinstra F., Koenig J.L. Raman Spectrum of Graphite // [Journal of Chemical Physics](#). – 1970. – Vol. 53, №3. – P. 1126-1131.

6 Elias D.C., Nair R.R., G. Mohiuddin T.M., Morozov S.V., Blake P., Halsall M.P., Ferrari A.C., Boukhalov D.W., Katsnelson M.I., Geim A.K., and Novoselov K.S. Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane // Science. – 2009. – Vol. 323, № 5914. – P. 610-613.

7 Ferrari A.C., Robertson J. [Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon](#) // Physical Review B. – 2001. – Vol. 64, № 7. – 075414(13)

8 Babaev A.A., Sultanov S.B., Abdulvagabov M.Sh., Terukov E.I. Elektricheskie, opticheskie i mehanicheskie svoistva amorfного gidrogenizirovannogo ugleroda, poluchennogo pri razlichnyh usloviyah osazhdeniya // Fizika i tehnika poluprovodnikov. – 2011. – T. 45, vyp. 1. – S. 120-122. (in Russ.).

Резюме

А. П. Рягузов, Х. А. Абдуллин, Т. Е. Нұрмамытов,

Н. К. Манабаев, И. А. Цыганов, С. Б. Асанова

(«Ашық түрдегі ұлттық нанотехнологиялық зертхана» әл-Фараби атындағы ҚазҰУ,
Алматы қ.)

а-С: Н ҚАБЫРШАҚТАРДЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫНА КОНДЕНСАЦИЯ ШАРТТАРЫНЫҢ ӘСЕРІ

Гидрогенизирленген көміртек (а-С:Н) аморфтық қабыршақтың құрылымына өсу кезінде төсеніштің атомдық құрылымы және температурасының, жоғары жиілікті магнетрондық разряд қуатының әсері зерт-телінді. а-С:Н синтезделген қабыршақтардың комбинациялық шашырау әдісімен жасалынған зерттеулер олардың молекулалық

құрылымында ерекшеліктер бар екенін көрсетті. Осы айырмашылық көміртек атомдарының ұқсас гибридтеу наноқұрылым қалыптасуымен шартталады.

Кілт сөздер: жоғары жиілікті шашырату, алмас сияқты көміртек, a-C: H.

Summary

A. P. Ryaguzov, H. A. Abdullin, T. E. Nurmamytov,

N. K. Manabaev, I. A. Cyganov, S. B. Asanova

(«National Nanotechnology Open Laboratory» KazNU n.a.al-Farabi, Almaty)

EFFECTS OF CONDENSATION ON THE STRUCTURE Films of a-C: H

The influence of substrate temperature, power of high-frequency discharge magnetron sputtering of graphite target and an atomic structure of the substrate on the structure of amorphous hydrogenated carbon films (a-C: H) in the growth process. The conducted research of synthesized a-C: H films by Raman scattering showed a difference in their molecular structure. This difference is first of all due to the unique ability of carbon atoms in the forming of structural units differing by bonding nature of the valence electrons and clustering atoms in nanostructures with the same hybridization.

Key words: RF sputtering, diamond-like carbon, a-C: H.

Поступила 27.03.2013г.