

Рамановская спектроскопия аморфного углерода, модифицированного железом

© С.Г. Ястребов[¶], В.И. Иванов-Омский, Ф. Думитраче*, К. Морощану[†]

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

* Национальный институт лазеров, плазмы и радиационной физики (отдел лазеров), п.я. MG-36, R-76900 Бухарест, Румыния

[†] Национальный институт материаловедения, п.я. MG-7, R-76900 Маргуреле, Бухарест, Румыния

(Получена 25 июля 2002 г. Принята к печати 6 сентября 2002 г.)

В пленках аморфного углерода, модифицированного железом, методом рамановского рассеяния исследованы спектры колебательных частот углерода в диапазоне $1000\text{--}1800\text{ см}^{-1}$. Концентрация железа в пленке задавалась технологически с помощью изменения отношения площадей графитовой и железной частей мишени от образца к образцу и контролировалась с помощью обратного резерфордовского рассеяния. Были выращены слои аморфного углерода, содержащие 3, 26, 38 и 54 ат% железа. Спектры рамановского рассеяния представляли собой широкую полосу с особенностями, характерными для аморфного углерода и лежащими вблизи 1332 см^{-1} (*D*-полоса) и 1552 см^{-1} (*G*-полоса). При концентрациях 38 и 54 ат% железа спектр распадается на ряд полос, что свидетельствует о фрагментации матрицы аморфного углерода с ростом концентрации железа. Показано, что интегральная амплитуда рассеяния нелинейно уменьшается с увеличением содержания железа в образце. Эффект исследован с помощью модели, учитывающей линейную зависимость скорости изменения концентрации атомов, дающих вклад в рассеяние, при изменении атомной доли углерода от общего числа атомов углерода в пленке.

1. Введение

Исследования процесса инкапсуляции нанокластеров ферромагнитных металлов в тонкие пленки аморфного углерода получили в последние годы развитие [1–5] в связи с разработками систем с ультравысокой плотностью магнитной записи. При этом используется уникальная способность атомов углерода образовывать валентные состояния с различной гибридизацией атомных орбиталей и, следовательно, создавать различные конфигурации атомных структур. Эти свойства придают структуре аморфного углерода уникальную степень адаптации, создавая предпосылки для формирования различных нанокластеров, содержащих, в частности, нанокластеры металлов. Инкапсулирование играет здесь двойную роль: защиты нанокластеров от агрессивного воздействия окружающей среды и ослабления обменного взаимодействия между соседними частицами, что обеспечивает ультравысокую плотность магнитной записи. Однако для оптимизации процесса синтеза и магнитных свойств нанокластеров существенным оказывается знание характера взаимодействия нанокластеров с углеродной матрицей. Рамановская спектроскопия колебательных мод углеродной матрицы представляется полезным источником такой информации.

2. Подготовка образцов

Экспериментальные слои аморфного углерода, модифицированного железом, *a*-C(Fe), выращивались с помощью магнетрона, катод которого позволял создавать

кольцо плазмы диаметром 55 мм. Мишень представляла собой графитовый диск диаметром 100 мм, покрываемый кусочками химически чистого железа (ARMCO). Концентрация железа в пленках варьировалась путем изменения отношения суммарной площади, занятой железом, к незанятой площади графитовой мишени. Элементный состав пленок *a*-C(Fe), т.е. относительное содержание углерода и железа, определялся с помощью ядерно-физических методов элементного анализа: обратного резерфордовского рассеяния и мгновенных ядерных реакций [5]. В таблице представлена зависимость состава пленки от отношения площадей поверхностей железной (S_{Fe}) и графитовой (S_{C}) мишеней. Видно, что выращенные пленки содержат небольшое количество кислорода, уменьшающееся с уменьшением относительной поверхности графитовой мишени, и можно сделать вывод, что источником кислорода, вероятно, является графит. Расстояние от мишени до подложки составляло 50 мм. Подложка представляла собой кремний, полированный с обеих сторон. До начала процесса напыления реактор откачивался до давления $7 \cdot 10^{-3}$ мТорр, и затем в него через игольчатый натекагель подавался

Отношение площадей мишеней $S_{\text{Fe}}/S_{\text{C}}$, %	Толщина пленки, мкм	Содержание элементов, нормированное на содержание углерода		
		C	Fe	O
0	0.5	1	0.03	0.11
3	0.96	1	0.35	0.18
10	1.16	1	0.62	0.05
30	1.78	1	1.2	0.06

[¶] E-mail: yastrebov@mail.ioffe.ru

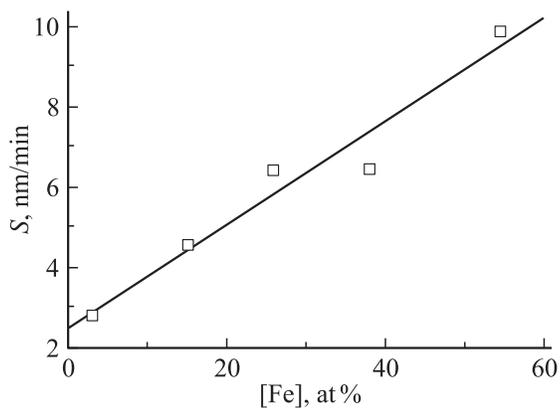


Рис. 1. Зависимость скорости роста пленки S от содержания в ней железа. Прямая линия — аппроксимация линейной зависимостью с помощью МНК.

спектрально-чистый аргон (99.999%). Скорость подачи аргона измерялась с помощью ротаметра и составляла величину $0.7 \text{ см}^3/\text{с}$, давление аргона измерялось с помощью термического вакуумметра Pirani и составляло величину порядка 40 мТорр. Перед началом процесса осаждения пленки подложка обезгаживалась в течение 20 мин при температуре 400°C и нагревалась радиационным образом до температуры 650°C . При нанесении пленки дополнительного нагрева не производилось, температура подложки не опускалась ниже, чем на 100°C , благодаря ее саморазогреву в процессе роста. Время осаждения варьировалось от 2.5 до 3.5 ч, напыление производилось при постоянной мощности на магнетроне, работающем на частоте 1.78 МГц. Толщины пленок измерялись с помощью интерференционного микроскопа фирмы Carl Zeiss и приводятся в таблице. При описанных условиях скорость роста пленки S зависела от ее состава, существенно возрастая с увеличением содержания железа, согласно данным, приведенным на рис. 1. Здесь прямая линия — линейная аппроксимация по методу наименьших квадратов (МНК).

3. Результаты и их обсуждение

Спектры комбинационного рассеяния исследовались с помощью спектрометра Ocean Optics R-2001 с использованием лазерного излучения с длиной волны 785 нм мощностью 500 мВт. Излучение подавалось на образец и снималось с него с помощью оптического волоконного волновода. На рис. 2 представлен спектр рамановского рассеяния в области характерных частот колебательных мод углеродной матрицы $a\text{-C(Fe)}$. Видно, что спектр представляет собой одну широкую слабо структурированную полосу. Интегральная интенсивность полосы существенным образом зависит от концентрации введенного железа, что, впрочем, естественно ожидать при уменьшении углеродной доли с ростом содержания железа в пленке. Однако важным является ход зависимости

интегральной интенсивности от концентрации железа, содержащий информацию о характере взаимодействия железа с углеродом. Следует также обратить внимание на изменение структурного профиля полосы при увеличении содержания железа. К обсуждению этих особенностей мы обратимся далее.

3.1. Структура рамановской полосы

На рис. 3 перестроен в линейном масштабе рамановский спектр пленки с наименьшим содержанием железа из приведенных на рис. 2. Видны особенности структуры полос, допускающие практически идеальное разложение на гауссовы компоненты с характерными для D - и G -полос аморфного углерода [6] частотами соответственно 1332 и 1548 см^{-1} . Разложение дает для отношения интенсивностей компонент величину ~ 4.2 . Согласно известной калибровке [7], позволяющей сделать оценку линейного размера sp^2 -кластера, это значение составля-

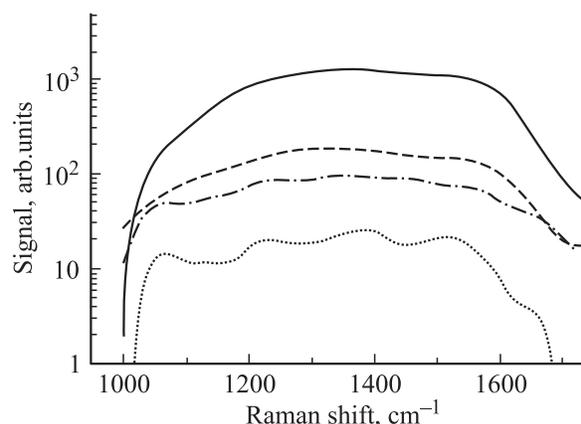


Рис. 2. Спектр рамановского рассеяния при различных концентрациях железа в пленке. Содержание железа в пленке [Fe], at%: сплошная линия — 3, штриховая — 26, штрихпунктирная — 38, точечная — 54.

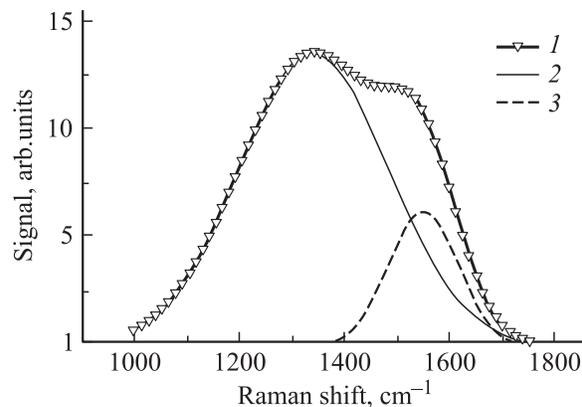


Рис. 3. Спектр рамановского рассеяния для пленки с 3 ат% железа и его разложение на гауссовы контуры: 1 — экспериментальные точки и сумма гауссовых контуров (сплошная линия), 2 — контур D -линии, 3 — контур G -линии.

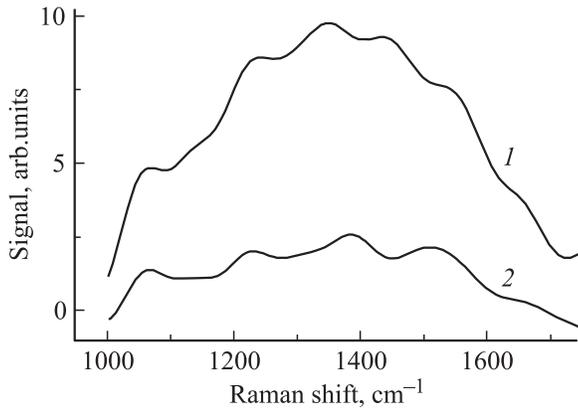


Рис. 4. Спектры рамановского рассеяния пленок аморфного углерода, модифицированного железом, для концентраций железа 38 ат% (1) и 54 ат% (2).

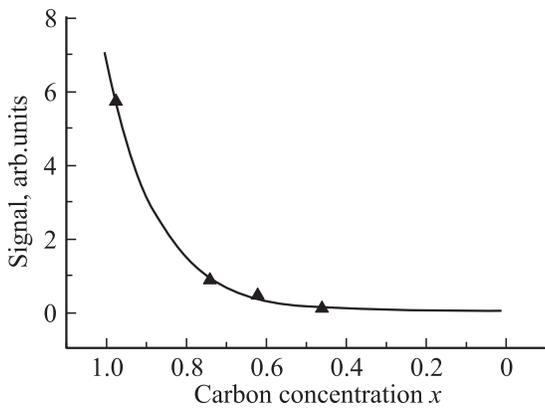


Рис. 5. Зависимость интегрального сигнала комбинационного рассеяния (точки) от концентрации углерода x и его аппроксимация уравнением 3 с помощью МНК (сплошная кривая).

ет 10 \AA . Ранее нами использовался подход [7] для оценки линейных размеров sp^2 -кластеров в аморфном углероде, модифицированном медью [8]. Анализ спектра с разложением на гауссовы контуры оказался возможным только до концентрации Fe 25% и дал при этой концентрации для D - и G -полос частоты соответственно 1344 и 1548 cm^{-1} . Учитывая полуширину гауссова контура D -полосы $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$, можно считать частоты полос G и D практически неизменными для концентраций железа в пределах 0–25%. Отношение интенсивностей D - и G -полос также меняется незначительно, практически в пределах точности оценки (увеличивается на $\sim 15\%$). Можно предполагать, что при этих концентрациях введенное в пленку железо не оказывает существенного влияния на структуру химических связей углеродного скелета. Хотя интенсивность рассеяния с ростом концентрации железа сильно падает, как показано на рис. 2, и необходимо для увеличения отношения сигнала к шуму применять процедуру сглаживания, становится ясным характер изменения спектра рассеяния при дальнейшем увеличении содержания железа в пленке, как показано

на рис. 4. Видно, что с ростом концентрации железа число особенностей возрастает, что может быть связано с фрагментацией скелета аморфного углерода при больших концентрациях железа.

3.2. Интегральная интенсивность рамановской полосы

На рис. 5 показана зависимость интегральной интенсивности полосы спектра, приведенного на рис. 2, от относительной концентрации углерода $x = [C]/[C+Fe]$. Существенная нелинейность этой зависимости предполагает некое взаимодействие атомов железа с углеродом в противоположность простому замещению, при котором, очевидно, следовало бы ожидать линейной зависимости. Рассмотрим модель, способную объяснить наблюдаемую закономерность. Будем учитывать существование двух типов атомов углерода: атом углерода в окружении других атомов углерода, с которыми он способен формировать химические связи, (тип I) и атом углерода в окружении атомов железа (тип II). Только атомы типа I вносят вклад в рамановский сигнал в данной области частот. Атомы второго типа либо растворяются в железе и не вносят вклада, либо образуют химические связи с железом (карбиды железа) и способны при достаточной их концентрации вносить вклад в рассеяние, но в другой области частот. Изменение числа атомов первого типа N при изменении общего содержания углерода x пропорционально общему числу атомов углерода в пленке. Для $N(x)$ при $x > 0$ имеем дифференциальное уравнение:

$$\frac{dN(x)}{dx} = bN(x). \quad (1)$$

Здесь b — коэффициент пропорциональности, учитывающий взаимодействие углерода с железом. Решение этого дифференциального уравнения может быть представлено в виде

$$N(x) = N_0 \exp(bx). \quad (2)$$

Выше мы постулировали пропорциональность между интегральной интенсивностью рамановского рассеяния и концентрацией углерода. С учетом (2) эта связь имеет вид

$$I(x) = BN(x). \quad (3)$$

Здесь $I(x)$ — интегральная интенсивность, B — коэффициент пропорциональности, связанный с сечением рассеяния углеродной матрицей. Результаты подгонки модели к эксперименту с использованием МНК представлены на рис. 4, получены параметры: $B = 290$, $b = 7.8$. Согласие модели с экспериментом оставляет, однако, открытым вопрос о состоянии углерода, замещаемого железом; образуются ли кластеры железа, растворяющие углерод, или имеет место образование карбидов железа, должны показать дальнейшие исследования.

4. Заключение

Представленные в работе результаты исследования спектров рамановского рассеяния образцов аморфного углерода, модифицированного железом, позволяют сделать следующие выводы.

При низкой концентрации железа (< 38 ат%) на кривых рамановского рассеяния различаются особенности структуры полосы, что позволяет оценить вклад в общую картину рассеяния основных полос, характерных для аморфного углерода (*D*- и *G*-полоса). Это обстоятельство позволило провести такую оценку и с использованием известной калибровки определить средний размер элементов графитоподобной составляющей скелета аморфного углерода — *sp*²-кластеров, который, как оказалось, равен 1–2 нм. Анализ показывает, что при низких концентрациях железо не оказывает существенного влияния на средний размер фрагментов.

С ростом концентрации железа число особенностей, выделяемых в спектре, возрастает, что может быть связано с перестройкой структуры углеродной матрицы, приводящей к ее фрагментации. Показано, что интегральная амплитуда рамановского рассеяния экспоненциально уменьшается с увеличением содержания железа в образце.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 00-02-17004).

Список литературы

- [1] T. Hayashi, S. Hirono, M. Tomita, S. Umemura. *Nature*, **381**, 772 (1996).
- [2] J. Jiao, S. Seraphin. *J. Appl. Phys.*, **83** (5), 2442 (1998).
- [3] T. Cabioch, A. Naudon, M. Jaouen, D. Thiaudiere, D. Babonneau. *Phil. Mag. B*, **79** (3), 501 (1999).
- [4] J.-J. Delaunay, T. Hayashi, M. Tomita, S. Hirono. *J. Appl. Phys.*, **82** (5), 2200 (1997).
- [5] Т.К. Звонарева, Е.И. Иванова, Г.С. Фролова, В.М. Лебедев, В.И. Иванов-Омский. *ФТП*, **36** (6), 734 (2003).
- [6] C. Ferrari, J. Robertson. *Phys. Rev. B*, **61** (20), 14095 (2000).
- [7] F. Tuinstra, J.L. Koenig. *J. Chem. Phys.*, **53** (3), 1126 (1970).
- [8] В.И. Иванов-Омский, Т.К. Звонарева, Г.С. Фролова. *ФТП*, **34** (12), 1450 (2000).

Редактор Л.В. Шаронова

Raman spectroscopy of amorphous carbon modified with iron

S.G. Yastrebov, V.I. Ivanov-Omskii, F. Dumitrache*, C. Morosanu†

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

* National Institute for Lasers,
Plasma and Radiation Physics,
Laser Department, P.O. Box MG-36,
R-76900 Bucharest, Romania

† National Institute for Materials Physics,
P.O. Box MG-7,
R-76900 Magurele, Bucharest, Romania

Abstract Raman spectroscopy in the range 1000–1800 cm⁻¹ was exploited for study of vibration spectra of carbon atoms in amorphous carbon films modified with iron. Iron concentration was assigned technologically for a set of samples, varying areas of iron and graphite parts of a target, under the control of the Rutherford backscattering method. Films were deposited with 3, 26, 38 and 54 at% of iron. Raman spectra manifest a wide band with typical for amorphous carbon peculiarities attributed to a contribution of *D* and *G* bands (1332 and 1552 cm⁻¹). A decomposition of spectra to several bands was observed for iron concentrations attaining values of 38 and 54 at%. This proves that fragmentation of matrix of amorphous carbon takes place with the increase of the iron content. It is also shown that the integral amplitude of scattering decreases nonlinearly with increasing of the concentration. The model was elaborated for the effect, taking into account a linear dependence of rate of change of concentration of carbon atoms taking part in the Raman scattering while atomic percentage of carbon changes, on the total number of carbon atoms in the film. A best fit procedure showed a good agreement between the model and the experimental data.