

Исследование оптических свойств аморфного углерода, модифицированного платиной

© А.Д. Ременюк[¶], Т.К. Звонарева, И.Б. Захарова, В.А. Толмачев, Л.В. Беляков, Т.С. Перова

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

(Получена 23 октября 2008 г. Принята к печати 31 октября 2008 г.)

Исследованы пленки аморфного углерода α -C и пленки модифицированного платиной композита на его основе α -C–Pt, полученные методом магнетронного распыления в широком диапазоне толщин и концентраций модифицирующей платины, изготовленные при сохранении оптимального для каталитической активности α -C–Pt режима. Для исследования использованы методы эллипсометрии, инфракрасной и рамановской спектроскопии. На основании анализа спектров показано, что кластеры платины встраиваются в систему графеновых плоскостей аморфного углерода без существенной перестройки самой углеродной структуры, а увеличение количества модифицирующей платины в составе пленки α -C–Pt приводит к уменьшению размеров графеновых кластеров.

PACS: 81.15.Cd, 78.20. Ci, 78.30.-j

1. Введение

Аморфный углерод (α -C) привлекает внимание исследователей своими интересными физическими свойствами и возможностями применения в электронике и фотонике. Этот материал обладает высокой прочностью, высокой диэлектрической проницаемостью, высокой оптической прозрачностью в широкой области спектра, химической стабильностью, управляемым положением края основного поглощения, эффективной фотолуминесценцией при комнатной температуре. При этом α -C является одновременно недорогим и экологически приемлемым материалом.

В последние годы все большее внимание привлекает композитный аморфный углерод, содержащий металлические добавки: золото [1], титан [2], хром [3], железо, кобальт, медь [4–6]. При этом металл вводится в количествах, сравнимых с содержанием углерода, и не становится примесью замещения, а модифицирует матрицу аморфного углерода, создавая металлические нанокластеры. Свойства этих нанокластеров и их влияние на характер модифицирования матрицы зависят от природы модифицирующего металла и химического взаимодействия металла с атомами углерода. Методами просвечивающей электронной и атомно-силовой спектроскопии показано, что при сопоставимом количестве металла и углерода типичные размеры металлических кластеров лежат в пределах 1–5 нм для золота [1], 0,6–8 нм для меди [4] и 2–15 нм для кобальта с максимумом распределения по размерам кластеров при ~ 7 нм [7]. Платина как примесь, модифицирующая аморфный углерод, представляет особый интерес, поскольку является известным катализатором многих химических процессов [8]. При этом углеродная пленка может служить носителем такого нанокатализатора.

Задачей данной работы было исследование оптических свойств слоев аморфного углерода, модифицированного

платиной, α -C–Pt, полученных магнетронным распылением. Работа является продолжением цикла работ по взаимодействию металлических кластеров с матрицей аморфного углерода [7,9–11].

2. Методика эксперимента

2.1. Технология получения образцов

Слои аморфного углерода α -C представляли собой тонкие прозрачные в видимой области пленки. Они осаждались методом магнетронного распыления графитовой мишени на постоянном токе в атмосфере аргона. Приготовление слоев производилось на промышленной установке ОНИ-7-006 „Оратория 5“. Более подробно методика формирования образцов описана в работе [12].

Для введения платины в аморфный углерод, т.е. для получения композита α -C–Pt, производилось совместное распыление графита и платины на кремниевые подложки. Изменение концентрации вводимой в углеродные пленки платины осуществлялось за счет изменения площади платиновой мишени и времени распыления.

2.2. Методика исследования оптических свойств

Толщины пленок аморфного углерода и аморфного углерода, модифицированного платиной, определялись с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4 и многоугловой эллипсометрии. Оптические константы композитных α -C–Pt-пленок на кремниевых подложках, а также их однородность по площади определяли также с помощью многоугловой эллипсометрии. Эллипсометрические измерения проводились на нуль-эллипсометре ЛЭФ-3М ($\lambda = 632.8$ нм) при трех углах падения $\varphi = 55, 60, 65^\circ$ [13]. Для расчетов использовалась модель: внешняя среда — однородная изотропная пленка (либо пленка с линейным изменением n и k по

[¶] E-mail: arem@mail.ioffe.ru

Таблица 1. Сведения об образцах

№ образца	Количество Pt/C (ОРР)*	Pt*, см ² · мин	Время напыления, мин	Количество Pt в мишени, см ²	Показатель преломления, n_{eff}	Показатель поглощения, k_{eff}	Толщина, d нм	Метод измерения d
1	—	—	40	—	1.77	0.014	60.8	Эл*
2	—	—	60	—	1.80	0.009	79.2	Эл
3	—	—	180	—	1.55	0.037	222	Эл
4	—	—	480	—	1.7	0.2	761	Эл
5	—	—	630	—	1.55–1.64	0.06–0.11	816	Эл
6	—	≤ 0.03	270	Фон	—	—	660	ИМ*
7	—	20	10	2	2.10	0.67	114	Эл
8	—	22.5	3	7.5	2.01	0.16	33	Эл
9	—	30	3	10	2.34	0.52	45	Эл
10	—	30	3	10	2.37	0.75	58	Эл
11	—	39.5	6	6.5	—	—	110	ИМ
12	—	40	20	2	—	—	130–170	ИМ
13	0.44	180	90	2	—	—	360	ИМ
14	0.56	270	90	3	—	—	410	ИМ
15	0.88	405	90	4.5	—	—	600	ИМ

Примечание. ОРР — обратное резерфордовское рассеяние. Эл — толщина определялась методом эллипсометрии. ИМ — толщина определялась методом интерференционной микроскопии. В столбце Pt указано произведение площади платиновой мишени на время процесса распыления.

толщине пленки) — подложка. Показатель преломления n , коэффициент экстинкции k и толщину пленки d вычисляли путем поиска неизвестных параметров с расчетом функции ошибки F по методу наименьших квадратов [14].

Для характеристики чистого аморфного углерода α -C, так же как и модифицированного платиной α -C–Pt, использовались методы инфракрасного поглощения (FTIR) и комбинационного (рамановского) рассеяния, FTIR-спектры пропускания пленок α -C и α -C–Pt были измерены с помощью спектрофотометра Shimadzu в области 400–4000 см⁻¹ с разрешением 8 см⁻¹ и числом сканов 100. Интенсивность рамановского рассеяния измерялась с помощью спектрометра Ramanscope „Renishaw“ в геометрии обратного рассеяния при возбуждении на длине волны 632.8 нм в неполяризованном свете. Диаметр пятна 10 мкм, разрешение ~ 0.5 см⁻¹. Содержание платины определялось методом обратного резерфордовского рассеяния и мгновенных ядерных реакций [15].

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Эллипсометрия

Полученные значения толщин пленок d , показателя преломления n и коэффициента экстинкции k в зависимости от времени распыления и площади платиновой мишени представлены в табл. 1. Значения n для пленок с различными толщинами d оказались равными 1.55–1.75 для α -C, что хорошо согласуется с результатами [11], и 2.01–2.37 для α -C–Pt. Значения k лежали в области 0.01–0.11 для α -C и 0.16–0.75 для α -C–Pt. Для оценки однородности пленок проводились измерения в различных точках по поверхности образца. Разброс по толщине

для каждой пленки не превышал 1 нм, а по значению $\Delta n \approx 0.015$.

3.2. Инфракрасное поглощение

Спектры пропускания для образца немодифицированного аморфного углерода (α -C) и образцов, содержащих платину (α -C–Pt), показаны на рис. 1. Основные полосы поглощения, связанные с пленкой, расположены в областях 1360–1460 см⁻¹ (связи CH-, CH₂- и CH₃- sp^2 - и sp^3 -гибридизации), 1400–1950 см⁻¹ (связи C=C в sp^2 -состояниях и полосы поглощения воды (H–O–H bending), появившейся в пленке в процессе ее создания), 2800–3000 см⁻¹ (связи CH-, CH₂- и

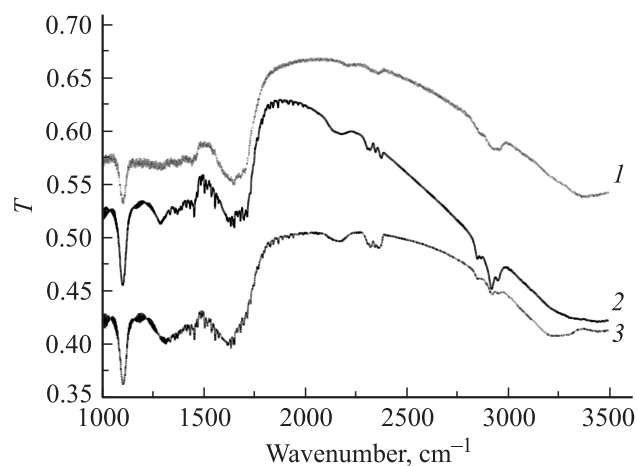


Рис. 1. FTIR-спектры пропускания α -C. 1 — FTIR-спектр образца без платины, 2 — FTIR-спектр образца с атомным отношением содержания платины к углероду Pt/C = 0.03, 3 — FTIR-спектр образца с атомным отношением содержания платины к углероду Pt/C = 0.44.

Таблица 2.

Мода	Частота моды, полученная в этой работе для образцов без платины, см ⁻¹	Частота моды по литературным данным, см ⁻¹	Частота моды, полученная в этой работе для образцов с платиной, см ⁻¹	Ссылка
<i>sp</i> ³ CH ₃	2962	2950–2970	2959	[26,23]
<i>sp</i> ² CH ₂ , CH	2932	2925–2950	2921	[26,27,24]
<i>sp</i> ² CH	2908	2910	2912	[28]
<i>sp</i> ² CH ₂ , CH _n	2852	2850	2854	[28,23]
C=N	–		2188	[23,29,17]
N ²⁺ структура	–		2151	[29,17]
			1759	
C=O в C=O и HC=O связях	1721		1723	[30]
	1694		1693	
C=C	1653	1654	1652	[26,16]
C=C	1617	1630	1613	[31]
<i>sp</i> ² C=C	1568	1580	1559	[15]
<i>sp</i> ² C–H, <i>sp</i> ² CH ₂	1438	1450, 1440		[32,16]
	1420		1423	
	1401			
CH ₃	1367	1372	1370	[15,16]
			1331	
			1313	

CH₃- также в *sp*²- и *sp*³-состояниях) и 3500–3900 см⁻¹ (полосы воды (O–H stretching), поглощенной пленкой в процессе ее создания) [15]. Наличие углеродных полос в спектре свидетельствует о наличии водорода в пленке, появившегося вследствие присутствия водорода при распылении в рабочей камере как примесного газа. В спектрах достаточно толстых пленок, напылявшихся в течение более 180 мин, имеется также очень слабая полоса поглощения в области 2050–2250 см⁻¹, которая обычно приписывается нитридным связям. Это может свидетельствовать о наличии в пленках азота, также появившегося вследствие присутствия азота как примесного газа при распылении в рабочей камере [16]. По другой версии, эта полоса может быть объяснена двухфононными переходами в алмазных нанокластерах внутри α-C в присутствии ультрадисперсных металлических образований [17,18].

Дублет, наблюдающийся при 2325 и 2350 см⁻¹, связан с паразитным сигналом, обусловленным атмосферным CO₂.

Частоты линий поглощения, полученные при разложении спектров поглощения на гауссовы компоненты для областей 2800–300 и 1300–1900 см⁻¹, приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что частоты достаточно хорошо совпадают с имеющимися в литературе.

Отличие частот колебаний, ответственных за соответствующие полосы поглощения аморфного углерода, полученного в нашей работе, относительно литературных данных, может быть обусловлено следующими причинами [19]. Во-первых, в процессе создания пленки методом ионно-плазменного распыления α-C пленка получается механически напряженной. Величина механического на-

пряжения зависит от энергии частиц, ударяющихся о подложку в процессе роста, разогрева подложки и других особенностей технологического процесса и может быть различной для разных технологий, что приводит к смещению частот колебаний. Во-вторых, в процессе роста в пленке возникают дефекты, которые могут привести к возникновению свободных связей, различного типа центров и деформировать кольца в структуре графитоподобных кластеров. В-третьих, присутствие неконтролируемых примесных газов может вызвать нарушение симметрии углеродных *sp*²- и *sp*³-связей, что также может привести к смещению полос поглощения в спектре поглощения образцов, полученных в различных технологических процессах [20].

Введение металлической платины в углеродную матрицу приводит к созданию чужеродных для углеродной матрицы кластеров металла, что проявляется в изменениях спектра. Как видно из рис. 1, спектры ИК-пропускания для пленок α-C, содержащих платину, в основных чертах совпадают со спектрами пленок без платины. Существенные различия наблюдаются в области 1300–1500 см⁻¹. Из рисунка видно, что так же, как в случае кобальта [15], наблюдается сильное увеличение интенсивности поглощения в этой области. Результаты разложения на гауссовы составляющие этого участка спектра приведены в табл. 2. Из таблицы видно, что частоты колебательных мод для образцов, содержащих и не содержащих платину, достаточно близки. Это свидетельствует о том, что при введении Pt происходит ее встраивание в систему графеновых плоскостей и цепей аморфного углерода, но не происходит существенной перестройки самой углеродной структуры.

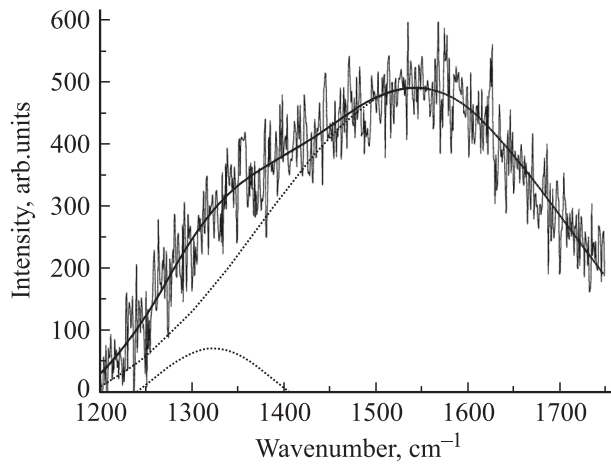


Рис. 2. Раманский спектр образца без платины.

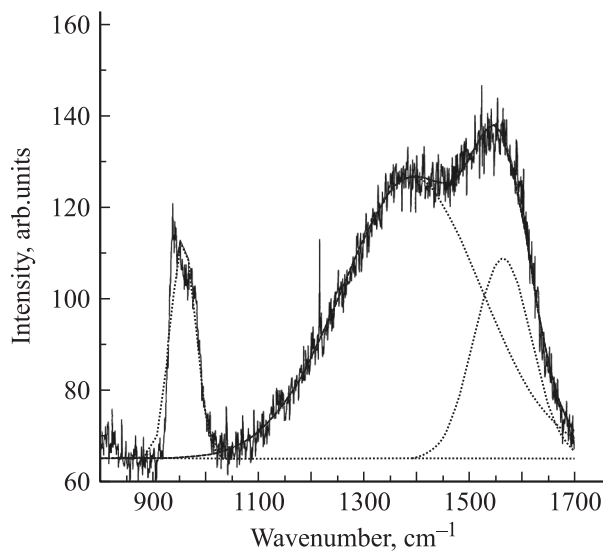


Рис. 3. Рамановский спектр образца с платиной, Pt/C = 0.24.

3.3. Рамановское рассеяние

Рамановская спектроскопия является известным информативным неразрушающим методом исследования конфигураций связей в углеродных материалах. В случае аморфного углерода в рамановском спектре наблюдаются в основном две полосы: D-полоса с частотой около 1350 см^{-1} и G-полоса с частотой около 1560 см^{-1} , обусловленные sp^2 -связями. G-полоса обусловлена растяжением (stretching mode) пар sp^2 -связей в углеродных кольцах и цепях, а D-полоса обусловлена „дышащими“ модами (breathing modes) в углеродных цепях [10,16]. Наличие D-полосы является результатом нарушения правил отбора по волновому вектору в фоновых переходах для случая малых кристаллитов при наличии каких-то возмущающих структуру факторов, например инородных включений. Интенсивность полосы D яв-

ляется в известной степени мерой беспорядка структуры.

На рис. 2 представлены рамановский спектр образца α -C без Pt. Он представляет собой обычный для аморфного углерода спектр [10]. Полоса D заметно слабее, чем G-полоса, и создает только асимметрию спектра, являясь плечом полосы G. Разложение спектра на две гауссовы компоненты дает полосы с максимумами при 1370 ± 10 и $1551 \pm 7\text{ см}^{-1}$, что соответствует частотам полос D и G соответственно. Ширина полос D и G на половине высоты пика равна 145 и 245 см^{-1} . Отношение интенсивностей пиков $I_D/I_G = 0.64 \pm 0.3$. Из отношения интенсивностей полос D и G можно оценить размеры графеновых кластеров. В соответствии с [21,22], при малых размерах графеновых кластеров $I_D/I_G = \gamma L_a^2$. Здесь L_a — размер кластера, $\gamma = 5.5 \cdot 10^{-3}\text{ \AA}^2$ на длине волны возбуждения 515.5 нм , полученная из сшивки формул при 20 \AA [23,24]. Тогда оценка размера кластера для углеродной пленки $L_a \approx 10\text{ \AA}$.

На рис. 3 представлен рамановский спектр образца, содержащего платину. Характер спектра существенно меняется по сравнению со спектром для образца без платины. В несколько раз возрастает интенсивность линии D. Величина I_D/I_G становится значительно больше (см. табл. 3). Полоса D уширяется, а полоса G сужается. Как и для образцов аморфного углерода, содержащих медь и кобальт [10,25], а также примесь азота [10], частоты максимумов сдвигаются в область более высоких частот. Результаты оценки средних размеров графитоподобных кластеров в этом случае приводятся в табл. 3.

Механизм влияния внедрения металлических частиц в пленку аморфного углерода в процессе напыления рассмотрен в работе [10] на основе теории, развитой в [21]. Сдвиг максимума полосы G в высокочастотную сторону при введении платины свидетельствует о разрыве углеродных связей в углеродной матрице и образовании более мелких нанокластеров со структурой колец или более коротких цепей в системе углеродных sp^2 -связей структуры. Сужение полосы G, возможно, является следствием уменьшения разупорядоченности всей системы, а изменение интенсивности полосы D

Таблица 3.

Образец	Pt, $\text{см}^2 \cdot \text{мин}$	d , нм	I_D/I_G	L_a , \AA
5	0	816	0.64	10.8
8	20	114	1.4	16
11	39	110	1.17	14.6
13	40	130–170	0.83	12.3
15	380	600	0.58	10.3

Примечание. В столбце Pt указано произведение площади платиновой мишени на время процесса распыления, d — толщина пленки, I_D/I_G — отношение интенсивностей D- и G-полос в рамановском спектре, L_a — размер графеновых нанокластеров.

говорит о росте графитизации пленки при введении платины.

4. Заключение

На основании исследования аморфного углерода без примеси и аморфного углерода, модифицированного платиной, методами эллипсометрии, инфракрасного поглощения и рамановского рассеяния показано, что кластеры платины встраиваются в систему графеновых плоскостей аморфного углерода. Так же, как в случае модификации аморфного углерода кобальтом и медью [14], модификация платиной приводит к дроблению цепочечных и кольцевых структур графита. Проведены оценочные расчеты размеров графеновых кластеров для немодифицированного аморфного углерода и содержащего платину в сравнимых с содержанием углерода количествах. Показано, что с ростом содержания платины эти размеры уменьшаются от 1.6 до 1 нм и приближаются к величине, характерной для чистого аморфного углерода.

Работа проведена при финансовой поддержке федеральной целевой программой „Исследования и разработка при приоритетных направлениях развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы“ по лоту 1, шифр 2007-9-2.7-00-30. Авторы благодарят также за финансовую поддержку грант в программе фундаментальных исследований Отделения физических наук РАН „Новые принципы преобразования энергии в полупроводниковых структурах“ и программу президиума РАН „Влияние атомно-кристаллической структуры на свойства конденсированных сред“ (грант 2.15). ЛВБ благодарит также грант президента РФ „Ведущие научные школы“ НШ-2951.2008.2.

Список литературы

- [1] E. Thune, E. Carpane, K. Sauthoff, M. Seibt, P. Reinke. *J. Appl. Phys.*, **98**, 034 304 (2005).
- [2] B. Shi, W.J. Meng, T.L. Daulton. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4352 (2004).
- [3] X. Fan, E.C. Dickey, S.J. Pennicook, M.K. Sunkara. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 2740 (1999).
- [4] В.И. Иванов-Омский, Т.К. Звонарева, Г.С. Фролова. *ФТП*, **34**, 1450 (2000).
- [5] С.Г. Ястребов, В.И. Иванов-Омский, В.А. Кособукин, Ф. Думитраче, К. Морошану. *Письма ЖТФ*, **30** (23), 47 (2004).
- [6] Э.А. Сморгонская, Т.К. Звонарева, Е.И. Иванова, И.И. Новак, В.И. Иванов-Омский. *ФТП*, **45**, 1579 (2003).
- [7] В.И. Иванов-Омский, А.В. Колобов, А.В. Лодыгин, С.Г. Ястребов. *ФТП*, **38**, 1463 (2004).
- [8] Ю.В. Плесков, Ю.Е. Евстигнеева, А.М. Баранов. *Электрохимия*, **37** (6), 755 (2001).
- [9] В.И. Иванов-Омский, Э.А. Сморгонская. *ФТП*, **32**, 931 (1998).
- [10] В.И. Иванов-Омский, Э.А. Сморгонская. *ФТП*, **39**, 970 (2005).
- [11] Т.К. Звонарева, В.И. Иванов-Омский, А.В. Нащекин, Л.В. Шаронова. *ФТП*, **34**, 96 (2000).
- [12] А.А. Нечитайлов, Т.К. Звонарева, А.Д. Ременюк, В.А. Толмачев, Д.Н. Горячев, О.С. Ельцина, Л.В. Беляков, О.М. Сресели. *ФТП*, **42**, 1273 (2008).
- [13] Р. Аззам, Н. Башара. *Эллипсометрия и поляризованный свет* (М., Мир, 1981).
- [14] В.А. Толмачев. *Оптич. журн.*, **66**, 20 (1999).
- [15] Т.К. Звонарева, Е.И. Иванова, Г.С. Фролова, В.М. Лебедев, В.И. Иванов-Омский. *ФТП*, **36** (6), 734 (2002).
- [16] B. Bousher-Fabre, C. Godet, M. Lacerda, S. Charvet, K. Zellama, D. Ballutaud. *J. Appl. Phys.*, **95**(7), 3427 (2004).
- [17] S.G. Yastrebov, V.I. Ivanov-Omskii, V.I. Siklitsky, A.A. Sitnikova. *J. Non-Cryst. Sol.*, **227–230**, 622 (1998).
- [18] V.I. Ivanov-Omskii, S.G. Yastrebov. *Diamond Relat. Mater.*, **8**, 554 (1999).
- [19] R. Bouzerar, M. Benlahsen, B. Racinn, J.C. Picot. *J. Appl. Phys.*, **93**(12), 9953 (2003).
- [20] C.N.R. Rao. *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy* (Academic Press, N.Y.–London, 1963).
- [21] A.C. Ferrari, J. Robertson. *Phys. Rev. B*, **61**, 14 095 (2000).
- [22] A.C. Ferrari, S.E. Rodil, J. Robertson. *Phys. Rev. B*, **67**, 155 306 (2003).
- [23] R. McCann, S.S. Roy, P. Papakonstantinou, J.A. McLaughlin, S.C. Ray. *J. Appl. Phys.*, **97**, 073 522 (2005).
- [24] H.X. Han, B.J. Feldman. *Sol. St. Commun.*, **65** (9), 921 (1988).
- [25] Т.К. Звонарева, В.М. Лебедев, Т.А. Полянская, Л.В. Шаронова, В.И. Иванов-Омский. *ФТП*, **34**, 1135 (2000).
- [26] J. Ristein, R.T. Stief. *K. Ley. J. Appl. Phys.*, **84** (7), 3836 (1998).
- [27] J.N. Kayfman, S. Metin, D.D. Saperstein. *Phys. Rev. B*, **39**, 13 053 (1989).
- [28] S. Bhattacharyya, C. Cardinaud, G. Turban. *J. Appl. Phys.*, **83** (8), 4491 (1998).
- [29] Y. Hayashi, G. Yu, M.M. Rahman, K.M. Krishna, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno. *J. Appl. Phys.*, **89**, 7924 (2001).
- [30] S. Graig, G.I. Harding. *Thin Sol. Films*, **97**, 345 (1982).
- [31] L.J. Bellamy. *The Infrared Spectra of Complex Molecules* (London.–N.Y., John Wiley, 1954).
- [32] C. Wang, S. Yang, H. Li, J. Zhang. *J. Appl. Phys.*, **101**, 013 501 (2007).

Редактор Л.В. Беляков

Optical study of platinum modified amorphous carbon

A.D. Remenyuk, T.K. Zvonareva, I.B. Zaharova,
V.A. Tolmachev, L.V. Belyakov, T.S. Perova

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

Abstract Amorphous carbon films α -C and films of platinum modified composite α -C-Pt produced by magnetron sputtering at large range of thicknesses and platinum concentrations were studied. The sputtering was performing at optimal for layer catalytic reactivity conditions. Characterization of films was fulfilled by Fourier transform infrared spectroscopy, ellipsometry, and micro-Raman spectroscopy. The analysis of results shows that platinum nanoclusters are embedded in system of graphene planes without reconstruction of amorphous carbon structure. Increasing of the quantity of modifying platinum in the structure of α -C-Pt leads to decreasing of graphene nanocluster dimensions.