

Исследование рамановских спектров и спектров обратного резерфордовского рассеяния пленок аморфного углерода, модифицированного платиной

© А.Д. Ременюк[†], Т.К. Звонарева, И.Т. Серенков, В.И. Сахаров, Т.С. Перова*, J. Vaselyuk*

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

* Department of Electronic and Electrical Engineering, Trinity College,
Dublin 2, Ireland

(Получена 27 января 2010 г. Принята к печати 12 февраля 2010 г.)

Измерены спектры рамановского рассеяния в области от 1000 до 1800 см⁻¹ на образцах аморфного углерода, модифицированного платиной в количествах, сравнимых с количеством углерода. Одновременно исследованы спектры обратного резерфордовского рассеяния. Показано, что при увеличении концентрации платины до $\sim 0.5 \cdot 10^{22}$ ат./см³ происходит увеличение среднего размера графеновых кластеров. При дальнейшем увеличении концентрации платины происходит уменьшение размеров графеновых кластеров.

1. Введение

Аморфный углерод (α -C) долгое время привлекал внимание исследователей как универсальный материал для разнообразных покрытий, а в последние годы все больший интерес вызывает его использование в качестве матрицы металл-углеродных композитов. В качестве металлических добавок использовались в разное время золото [1], титан [2,3], хром [4], железо [5], кобальт [6], медь [7] и ряд других металлов. Все эти металлы не становятся примесью замещения, а модифицируют матрицу аморфного углерода, создавая металлические нанокластеры. Свойства этих нанокластеров и их влияние на характер модифицирования матрицы аморфного углерода зависят от природы модифицирующего металла. Платина в качестве модификатора представляет особый интерес, поскольку является известным катализатором многих химических процессов [8]. При этом углеродная пленка может служить носителем такого нанокатализатора. Другая важная особенность платины состоит в полной нейтральности по отношению к химическому взаимодействию с материалом углеродной матрицы.

В нашей предыдущей работе [9] на основании исследования аморфного углерода без примеси и модифицированного платиной, аморфного углерода методами эллипсометрии, инфракрасного поглощения и рамановского рассеяния показано, что кластеры платины встраиваются в систему графеновых плоскостей аморфного углерода. Так же как и в случае модифицирования аморфного углерода кобальтом и медью [10,11], модифицирование платиной приводит к изменению размеров цепочечных и кольцевых структур графита. Оценочные расчеты размеров графеновых кластеров для немодифицированного аморфного углерода и содержащего платину в сравнимых с содержанием углерода количествах [9] показы-

вают, что при использованных количествах введенной платины структура углеродной матрицы меняется мало.

Задачей данной работы является совместное исследование слоев аморфного углерода, модифицированного платиной (α -C–Pt), полученного магнетронным распылением углерода и платины, методами рамановского рассеяния и обратного резерфордовского рассеяния протонов. Работа является продолжением цикла работ по вопросу взаимодействия металлических включений с матрицей аморфного углерода [9–12].

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 на подложки монокристаллического кремния. Приготовление слоев производилось на промышленной установке ОНИ-7-006 „Оратория 5“. Более подробно методика формирования образцов описана в работе [13].

Для введения платины в аморфный углерод, т.е. получения композита α -C–Pt, производилось совместное распыление графита и платины также на кремниевые подложки, ориентированные в направлении (111). Изменение количества вводимой в углеродные пленки платины осуществлялось за счет изменения площади платиновой мишени. Продолжительность распыления также влияет на содержание платины в пленке из-за различия скорости распыления углерода и платины [14]. Толщина пленок измерялась с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4. Измеренные величины представлены в табл. 1. Они близки к вычисленным в [15], где приводятся результаты эллипсометрических измерений толщины тонких образцов.

[†] E-mail: arem@mail.ioffe.ru

Таблица 1. Сведения об исследованных образцах

№ образца	Толщина, нм	Объемная концентрация платины, 10^{22} ат./см ³
1	40	0
2	130	1.09
3	90	0.47
4	110	0.97
5	60	1.2
6	70	2.06
7	20	2.0

2.2. Определение содержания платины в пленках α -C—Pt

Содержание платины определялось методом рассеяния ионов средних энергий (РИСЭ), являющимся вариантом широко известного метода обратного резерфордского рассеяния. В эксперименте измерялись энергетические спектры ионов H^+ с начальной энергией 242 кэВ, рассеянных на угол 120° . Спектры измерялись в неориентированном („случайном“) режиме, когда направление первичного пучка ионов H^+ составляло угол 7° с направлением (111) монокристалла кремния подложки. В ряде случаев, преимущественно для пленок с малым количеством платины, спектры измерялись также в ориентированном (каналированном) режиме, когда направление первичного пучка H^+ совпадало с направлением (111) подложки. В этом случае подавление потока ионов, рассеянных подложкой, позволяло более точно выделить сигналы, определяемые рассеянием ионов H^+ на „легких“ атомах пленки: C, N, O. Как показывает оценка, доля атомов углеродной матрицы, претерпевших смещение относительно положения равновесия вследствие столкновения с протонами при используемой их энергии, составляет менее 0.3%. Информация о составе пленки получалась путем подгонки (fitting) модели пленки, включающей состав и толщину пленки, к экспериментальному спектру (РИСЭ) [16].

2.3. Исследование рамановских спектров

Измерение рамановских спектров образцов α -C—Pt выполнялось при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния с использованием микрорамановской системы RENISHAW 1000 с ПЗС приемником и микроскопом фирмы Leica. Для всех измерений использовалась решетка 1800 штр/мм, что обеспечивало спектральное разрешение $\approx 1 \text{ см}^{-1}$. В качестве источника возбуждения использовался Ne—He-лазер с длиной волны 633 нм и мощностью 10 мВт. Измерения проводились в течение 30 с с пятью накоплениями в диапазоне частот от 450 до 1900 см^{-1} . Лазерный луч был сфокусирован на поверхности образца с использованием 50-кратного объектива с короткофокусным рабочим расстоянием.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Обратное резерфордское рассеяние

На рис. 1 приведен пример спектра энергий обратно-рассеянных ионов H^+ , измеренного для образца 3 с помощью сферического электростатического анализатора энергий (ЭСА), обладающего высоким энергетическим и соответственно глубинным разрешением. При заданных условиях: ионы H^+ , начальная энергия 242 кэВ, угол рассеяния 120° — разрешение по глубине для приповерхностных слоев пленки составляет ~ 2 нм.

Информация о параметрах пленки получалась путем сопоставления экспериментально измеренного спектра со спектром, полученным в процессе моделирования (кружки и сплошная кривая на рис. 1 соответственно). Участок спектра в интервале энергий 240–210 кэВ соответствует ионам H^+ , рассеянным атомами платины, участок от 200 кэВ и ниже соответствует кремниевой подложке. В интервале 200–170 кэВ на сигнал подложки накладывается сигнал от легких компонент пленки — C, N, O.

Определенное при моделировании количество платины для данной пленки составило $4.2 \cdot 10^{16}$ ат./см², количество углерода — $2.5 \cdot 10^{17}$ ат./см², суммарное количество атомов азота и кислорода — $1.7 \cdot 10^{17}$ ат./см². Наиболее точно определяется количество платины (погрешность не превышает 5%). Погрешность определения количества атомов углерода существенно выше и оценивается нами в 30%. „Плоская вершина“ пика Pt указывает на постоянную концентрацию платины по толщине пленки.

Привлекая данные о геометрической толщине пленки как расстояние между поверхностью пленки и поверхностью подложки, полученное из интерференционных измерений, можно определить объемную концентрацию атомов платины в пленке. В табл. 1 приведена концен-

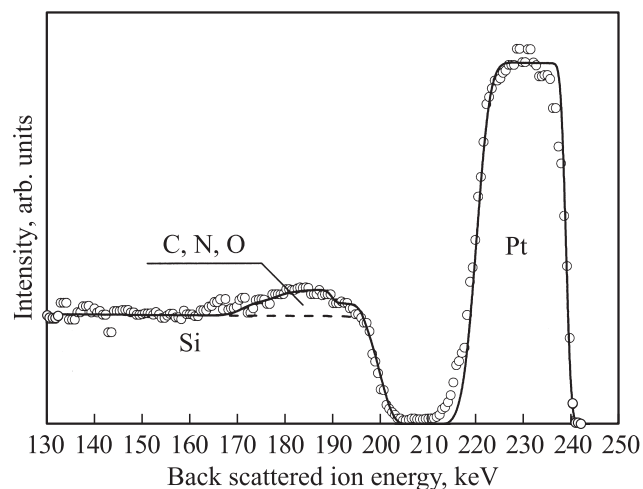


Рис. 1. Экспериментальный (кружки) и модельный (сплошная кривая) спектры рассеяния ионов H^+ с начальной энергией 242 кэВ на угол 120° от образца 3.

трация платины в исследованных пленках по результатам РИСЭ.

В части образцов, кроме платины, присутствуют водород, кислород и азот. По-видимому, они были введены в пленки в процессе магнетронного распыления вследствие ионизации остаточных газовых молекул в вакуумной камере.

3.2. Рамановское рассеяние

На рис. 2, *a* показаны спектры рамановского рассеяния аморфного углерода для образца 1, не содержащего платины, и для образца 4, модифицированного платиной, а на рис. 2, *b* показан экспериментальный спектр и его разложение на две составляющие полосы, используя смесь гауссовой и лорентцевой функции для образца 3, содержащего платину. Спектры являются типичными для α -C [11,17], в которых наблюдаются две известные полосы: *G*-полоса (graphitic) с частотой максимума в области 1560–1600 см^{-1} и *D*-полоса (disordered) с ча-

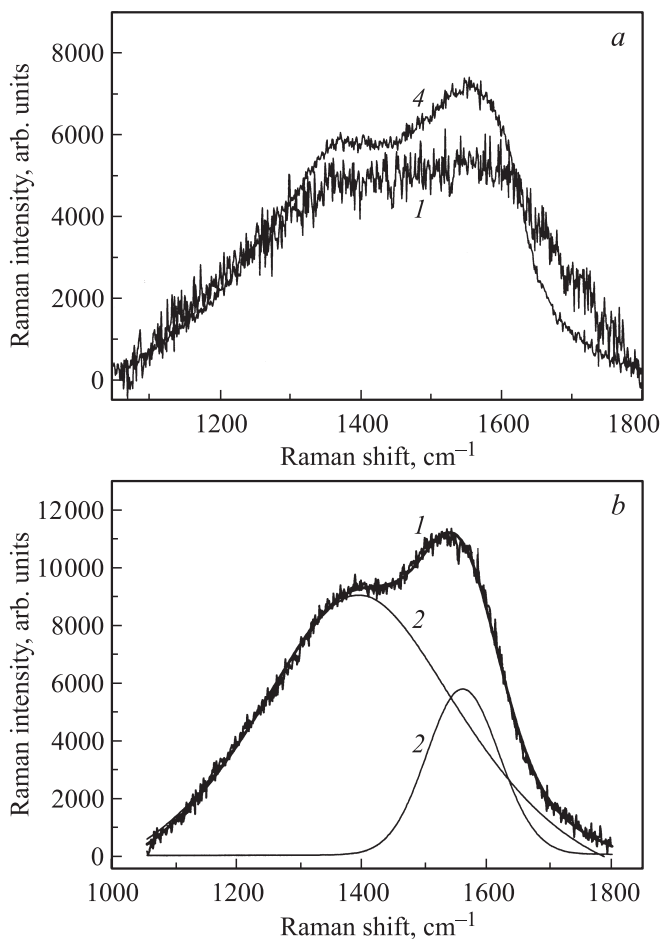


Рис. 2. а) — рамановский спектр для образца 1, не содержащего платины, и образца 4 с концентрацией платины $0.97 \cdot 10^{22}$ ат./ см^3 . б) — рамановский спектр для образца 3 с концентрацией платины $0.47 \cdot 10^{22}$ ат./ см^3 . 1 — эксперимент, 2 — гауссианы.

Таблица 2. Концентрация платины N , положение максимумов D и G (Ω_D и Ω_G), ширина полос D и G на высоте половины от их интенсивности (W_D и W_G), отношение интенсивностей полос D и G (I_D/I_G) и средние размеры графеновых кластеров (L_a) для исследованных образцов

№ образца	N , 10^{22} ат./ см^3	Ω_D , см^{-1}	W_D , см^{-1}	Ω_G , см^{-1}	W_G , см^{-1}	I_D/I_G	L_a , Å
1	0	1350	425	1605	319	0.98	13.3
2	1.09	1412.5	350	1574.4	124	1.47	16.3
3	0.47	1402	387	1564	133	1.84	18.2
4	0.97	1400	349	1572	128	1.46	16.2
5	1.2	1416	346	1568	136	1.63	17.2
6	2.06	1420	302	1588	151	1.37	15.8
7	2.0	1399	277	1574	159	1.14	14.3

стотой максимума в области 1350–1420 см^{-1} , обусловленные углеродными sp^2 -связями. В образце, не содержащем платины, полоса *D* заметно слабее, чем *G*-полоса, и создает только асимметрию спектра, являясь плечом полосы *G*. *G*-полоса обусловлена растяжением (stretching mode) пар sp^2 -связей в углеродных кольцах и цепях, а *D*-полоса обусловлена дыхательными модами (breathing modes) в углеродных кольцах [11,18,19]. Наличие *D*-полосы является результатом нарушения правил отбора по волновому вектору в фононных переходах для случая малых графеновых кристаллитов при наличии каких-то возмущающих структуру факторов, например инородных включений.

В табл. 2 приведены частоты максимумов, а также ширина полос на половине высоты пика для полос *D* и *G* и отношение интенсивностей полос в максимуме соответственно. Положение максимумов полос было определено с помощью подгонки (fitting) экспериментального рамановского спектра комбинацией гауссовой и лорентцевой формы полосы. Из табл. 2, а также из рис. 3 видно, что частота пика полосы *D* увеличивается при малом содержании платины и слабо зависит от содержания платины при дальнейшем увеличении концентрации платины во всем исследованном диапазоне. Частота максимума полосы *G* слабо уменьшается с ростом содержания платины (рис. 3) в отличие от результатов [11] для меди и кобальта. Ширина полос на половине высоты пика для полос *D* и *G* также несколько уменьшается с увеличением содержания платины (рис. 4), что означает более высокий уровень графитизации пленок, содержащих Pt, по сравнению с чистыми α -C [20]. Слабая зависимость положения максимумов полос *D* и *G* от содержания платины подтверждает точку зрения о том, что платина не создает новых химических связей в матрице аморфного углерода и слабо влияет на ее структуру, вызывая только перераспределение заряда в графеновых кластерах, так же как в случае меди и других металлов [3,5,6,10,21].

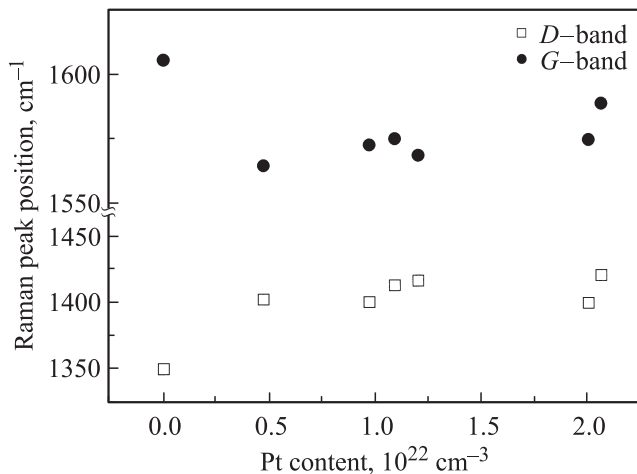


Рис. 3. Зависимость положения максимумов полос D и G от концентрации платины в пленке.

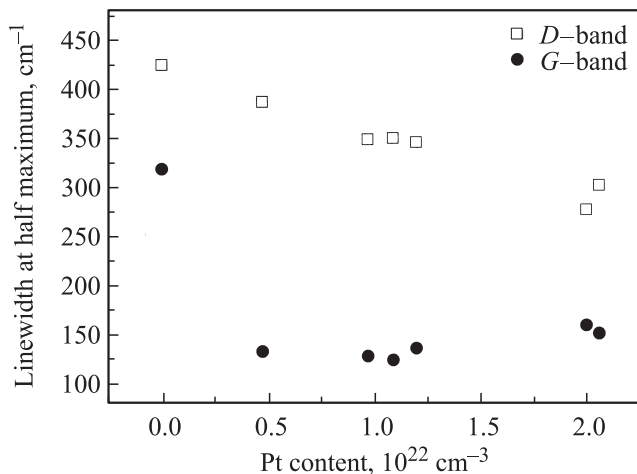


Рис. 4. Зависимость ширины полос D и G на высоте половины интенсивности от концентрации платины в пленке аморфного углерода.

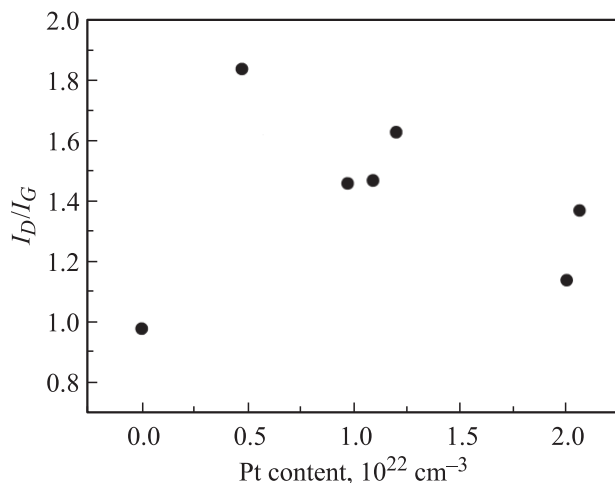


Рис. 5. Зависимость I_D/I_G от концентрации платины в пленке.

Отношение интенсивностей D и G полос I_D/I_G проявляет немонотонную зависимость от содержания платины. При небольших концентрациях платины (I_D/I_G) резко возрастает по сравнению с образцами, в которых платина отсутствует, и при дальнейшем ее увеличении слабо зависит от концентрации платины (рис. 5). Возможно, что при концентрациях Pt, соответствующих максимуму на рис. 5, происходит изменение характера взаимодействия атомов платины с графеновыми кластерами и начинается формирование кластеров платины в графеновой матрице.

В таб. 2 приводятся также размеры графеновых кластеров, вычисленных в соответствии с [9,17,25]. В предположении малых размеров графеновых кластеров

$$I_D/I_G = \gamma L_a^2. \tag{1}$$

Здесь L_a — размер кластера, $\gamma = 5.5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$ на длине волны возбуждения 515.5 нм, полученная из сшивания при 20 Å формулы (1) с эмпирической формулой

$$I_D/I_G = 44/L_a \text{ [22]}, \tag{2}$$

справедливой при переходе от нанографитов к разупорядоченной системе.

Следует отметить, что, как видно из рис. 3–5, в зависимостях величины I_D/I_G , частоты максимумов полос и полуширины полос от содержания платины в образце наблюдается значительный разброс точек. Поскольку точность измерений как рамановского спектра, так и спектров обратного резерфордского рассеяния достаточно высока и при повторных измерениях величины достаточно хорошо повторяются, этот разброс не является случайным, а отражает разнообразие свойств образцов, несмотря на принятые меры по воспроизводимости условий создания пленок. В частности, так как особым свойством α -C является амбивалентность, позволяющая одновременное наличие фаз с sp^3 -, sp^2 - и sp^1 -гибридизациями, соответствующих кристаллическим аллотропиям алмаза, графита и карбина, небольшое различие между образцами, кроме различия в содержании платины, может заключаться в изменении соотношения sp^3 -, sp^2 - и sp^1 -связей в разных образцах. Кроме того, из исследований по инфракрасному поглощению, проведенных в предыдущей работе [9], видно, что в спектрах пленок аморфного углерода имеются полосы, обусловленные C–O, C=O, O–H, C–H и, возможно, одинарными, двойными и тройными C–N-связями. По данным обратного резерфордского рассеяния, в составе исследованных в данной работе пленок также присутствует включение азота. Ранее сообщалось [19], что присутствие азота в составе пленки аморфного углерода практически не влияет на рамановский спектр, но приводит к появлению активных полос поглощения в той же области спектра. Однако в более поздних исследованиях [23] было показано, что наличие азота достаточно сильно влияет на рамановский спектр аморфного углерода, причем характер изменения I_D/I_G в зависимости от содержания

азота происходит в ту же сторону, что и в зависимости этой величины от содержания Pt. Поэтому величина I_D/I_G для части образцов, в особенности образцов 1 и 3, содержит вклад, связанный с присутствием азота, и может быть несколько завышена. В образцах 1 и 7 присутствует также водород, который, по данным [21,24], приводит к увеличению доли sp^2 -связей в структуре пленки аморфного водорода. Однако на общую тенденцию изменения отношения I_D/I_G , полуширины и частот максимумов D- и G-полос в зависимости от концентрации платины приведенные различия не влияют.

Вопрос о влиянии одновременного присутствия различных металлических и других внедренных элементов на рамановский спектр аморфного углерода требует дальнейшего более подробного изучения.

4. Заключение

В настоящей работе были исследованы рамановские спектры образцов пленок аморфного углерода, модифицированного платиной, содержащих от 0 до сравнимого с углеродом количества платины. Содержание платины в пленках определялось методом обратного резерфордского рассеяния. Получено, что отношение I_D/I_G растет с увеличением Pt/C при малой концентрации платины, а полуширина полосы G уменьшается. Таким образом, показано, что при увеличении содержания платины до $\sim 0.5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ происходит увеличение размеров графеновых кластеров. При дальнейшем увеличении концентрации платины происходит уменьшение их размеров. Сравнение результатов рамановских спектров для образцов, содержащих и не содержащих платину, подтверждает, что наличие платины в аморфной углеродной матрице приводит к увеличению в ней доли sp^2 -фазы, что соответствует результатам [21,24].

Авторы благодарят В.И. Иванову-Омского за полезные обсуждения.

Авторы благодарят также программы президиума РАН „Влияние атомно-кристаллической структуры на свойства конденсированных сред“ (грант 2.15) и „Квантовая физика конденсированных сред“ (программа П03), гранты РФФИ № 09-02-00782 и № 08-02-01408 и грант IRCSET (Ирландия) за финансовую поддержку работы.

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] P. Wang, X. Wang, Y.Chen, G. Zhang, W. Liu, J. Zhang. *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 3722 (2007).
- [4] X. Fan, E.C. Dickey, S.J. Pennicook, M.K. Sunkara. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 2740 (1999).
- [5] С.Г. Ястребов, В.И. Иванов-Омский, В.А. Кособукин, Ф. Думитраче, К. Морошану. *Письма в 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, Т.К. Звонарева, Г.С. Фролова. *ФТП*, **34**, 1450 (2000).
- [8] Ю.В. Плесков, Ю.Е. Евстигнеева, А.М. Баранов. *Электрохимия*, **37** (6), 755 (2001).
- [9] А.Д. Ременюк, Т.К. Звонарева, И.Б. Захарова, В.А. Толмачев, Л.В. Беляков, Т.С. Перова. *ФТП*, **43**, 947 (2009).
- [10] В.И. Иванов-Омский, Э.А. Сморгонская. *ФТП*, **32**, 931 (1998).
- [11] В.И. Иванов-Омский, Э.А. Сморгонская. *ФТП*, **39**, 970 (2005).
- [12] Т.К. Звонарева, В.И. Иванов-Омский, А.В. Нащекин, Л.В. Шаронова. *ФТП*, **34**, 96 (2000).
- [13] 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).
- [14] *Распыление твердых тел ионной бомбардировкой*, под ред. Р. Бернш (М., Мир, 1984) т. 1.
- [15] V. Tolmachev, V. Ivanov-Omskii, T. Zvonareva, A. Nechitailov, V. Shvets, T. Perova, E. Krutkova. *Poster Tue P51. 14th Int. Conf. on Solid Films and Surfaces*. June 29–July 4, 2008, Trinity College Dublin, Ireland (<http://www.icsfs.ie/>)
- [16] V.V. Afrosimov, R.N. P'in, S.F. Karmanenko, A.A. Melkov, V.I. Sakharov, I.T. Serenkov. *Thin Sol. Films*, **492**, 146 (2005).
- [17] A.C. Ferrari, J. Robertson. *Phys. Rev. B*, **61**, 14 095 (2000).
- [18] B. Bousher-Fabre, C. Godet, M. Lacerda, S. Charvet, K. Zellama, D. Ballutaud. *J. Appl. Phys.*, **95** (7), 3427 (2004).
- [19] J.N. Kaufman, S. Metin, D.D. Saperstein. *Phys. Rev.*, **39**, 1353 (1989).
- [20] В.И. Иванов-Омский, Т.К. Звонарева, Г.С. Фролова. *ФТП*, **42**, 1131 (2008).
- [21] В.И. Иванов-Омский, Э.А. Сморгонская. *ФТП*, **41** (5), 868 (1999).
- [22] F. Tuinstra, J.L. Koenig, *J. Chem. Phys.*, **53** (3), 1126 (1970).
- [23] R. McCann, S.S. Roy, P. Papacostantinou, J.A. McLaughlin, S.C. Ray. *J. Appl. Phys.*, **97**, 073 522 (2005).
- [24] J. Budai, Z. Toth, A. Juhasz, G. Szakacs, E. Szilagyi, M. Veres, M. Koos. *J. Appl. Phys.*, **100**, 043 501 (2006).
- [25] A.C. Ferrari, J. Robertson. *Phys. Rev. B*, **61**, 14095 (2000-II).

Редактор Л.В. Беляков

Raman spectra and Rutherford Back Scattering study of modified by platinum amorphous carbon

A.D. Remenyuk, T.K. Zvonareva, I.T. Serenkov,
V.I. Sakharov, T.S. Perova*, J. Vaselyuk*

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

* Department of Electronic and Electrical Engineering,
Trinity College,
Dublin 2, Ireland

Abstract The Raman spectra of amorphous carbon films modified by platinum (α -C–Pt) in the large range of platinum concentration produced by magnetron sputtering have been measured. Simultaneous studies of Rutherford Back Scattering have been fulfilled. The analysis of spectra shows, that at platinum concentration less than $0.5 \cdot 10^{22}$ atoms/cm³ the increase of graphene cluster average dimension occurs. At further platinum concentration increase the decrease of graphene cluster average dimension is revealed.