

Д. А. КОВАЛЕНКО, Д. В. ГОРБАЧЁВ, М. С. Х. АЛЬ-МАХДАВИ

ОЦЕНКА РАЗМЕРОВ ГРАФИТОПОДОБНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ В ПЛЁНКАХ УГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ИСПАРЕНИЯ

Методом Рамановской спектроскопии исследованы углеродные пленки, полученные электронно-лучевым испарением. Установлено формирование графитоподобных нанокластеров в алмазоподобной матрице. На основе анализа соотношения интенсивностей пиков D и G с использованием формулы, предложенной для нанокристаллического графита, оценены латеральные размеры sp^2 -кластеров, составившие 13,5 нм.

Углерод занимает особое место среди химических элементов благодаря своей уникальной способности образовывать разнообразные структурные формы. Это явление, известное как аллотропия, обусловлено возможностью существования атомов углерода в различных электронных конфигурациях – sp , sp^2 и sp^3 типах гибридизации.

В зависимости от типа гибридизации и условий формирования, углерод может образовывать материалы с кардинально различающимися физико-химическими свойствами.

Классическими примерами аллотропных модификаций углерода являются алмаз и графит. Алмаз, в котором реализуется исключительно sp^3 -гибридизация, характеризуется высокой твердостью, химической инертностью и является диэлектриком. Графит, состоящий из sp^2 -гибридизированных атомов, напротив, обладает хорошей электропроводностью, но отличается низкой твердостью и механической прочностью. Каждый из этих материалов находит свое применение, однако использование природного алмаза ограничено его высокой стоимостью, а свойства графита не всегда удовлетворяют требованиям современных технологий. Возможность контролируемого изменения соотношения sp^2 - и sp^3 -гибридизированных атомов углерода в синтезируемых материалах открывает широкие перспективы для создания новых структур с заданными характеристиками. Особый интерес в этом направлении представляют тонкопленочные углеродные покрытия.

Графитоподобные углеродные пленки привлекают значительное внимание благодаря уникальному сочетанию свойств: однокомпонентному составу, проводимости p -типа и неоднородной диэлектрической структуре, формируемой проводящими включениями графитоподобных нанокластеров. Проводимость p -типа делает такие пленки перспективным материалом для дырочно-транспортных слоев в фотоэлектрических устройствах и солнечных элементах.

Как показано в работе [1], структура данных пленок представляет собой двухфракционную систему, состоящую из алмазоподобной диэлектрической матрицы (sp^3 -гибридизация углерода) и проводящих графитоподобных нанокластеров (sp^2 -гибридизация). Размер sp^2 -кластеров не превышает нескольких нанометров.

Целью данной работы является изучение графитоподобных нанокластеров в пленках углерода полученных электронно-лучевым испарением в вакууме.

В работе тонкие графитоподобные углеродные пленки (~50,0 нм) осаждались в вакууме на кремниевую подложку (111) с термическим слоем SiO_2 (для рамановской спектроскопии) методом электронно-лучевого испарения. После осаждения пленки отжигали в вакууме при 973 K в течение 9 мин. (давление в камере 5×10^{-5} Па). Структуру полученных образцов изучали с помощью рамановской спектроскопии. Рамановские спектры регистрировали при комнатной температуре с использованием сканирующего лазерного конфокального микро-рамановского спектрометра с аргоновым ионным лазером с длиной волны 473 нм и дифракционной решеткой с 600 линиями/мм. Спектры регистрировали в геометрии обратного рассеяния с использованием объектива $40\times$ с лазерным лучом диаметром 300 нм, сфокусированным на плоскости образца. Время накопления сигнала для каждого образца составляло 5 с.

Полученные в различных режимах синтеза пленки углерода исследовали методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Оценка соотношения sp^2/sp^3 гибридизации в исследуемых пленках углерода проводилась на основе анализа соотношения I_D/I_G и смещения положения пика G [2; 3]. На рисунке 1 показаны Раман-спектры пленок, сформированных электронно-лучевым испарением и после термообработки ($800\text{ }^\circ\text{C} - 20$ сек.) в интервале рамановского сдвига от 1100 до 1800 см^{-1} . Полученные спектры показывают, что в образцах присутствуют характерные пики (D , G -пики), указывающие на формирование графитосодержащих включений в пленках углерода. Как видно из рисунка 1, после термообработки при $800\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается превалирование интенсивности G -пика над D -пиком. При этом имеет место сдвиг полосы G в сторону больших частот при температуре отжига $800\text{ }^\circ\text{C}$, что указывает на увеличение sp^2 -гибридизованно связанного углерода.

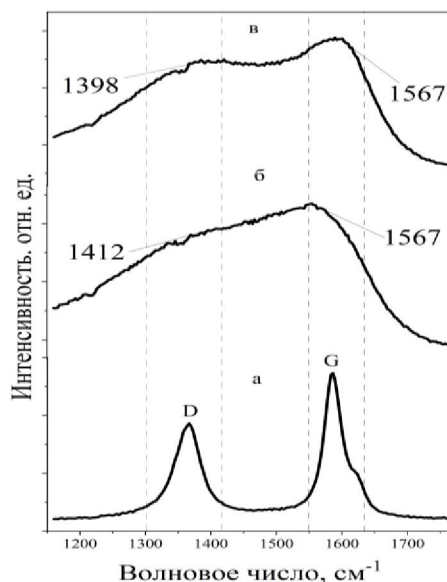


Рисунок 1 – Рамановский спектр исходного графита (а) и графитоподобных пленок углерода после осаждения (б) и термической обработки (в)

Отношение интегральных интенсивностей основных пиков (I_D/I_G) из спектров КРС позволяют оценить латеральные размеры sp^2 -нанокластеров графита. На рисунке 2 показано разложение спектров КРС углеродных пленок до и после вакуумной термообработки на два отдельных гауссиана.

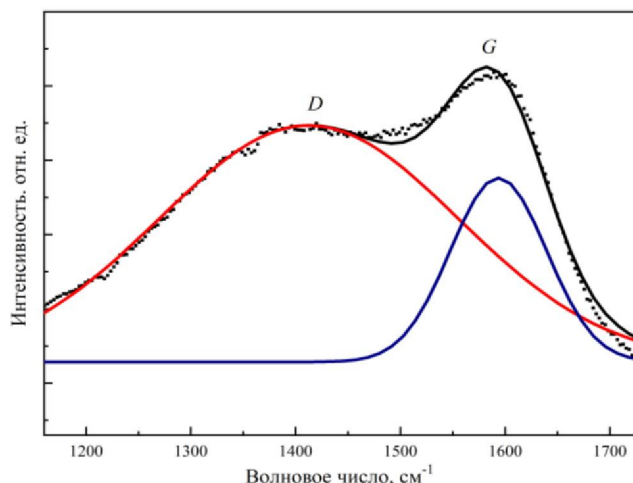


Рисунок 2 – Рамановский спектр графитоподобных плёнок углерода после осаждения и термической обработки и их разложение на два гауссиана

Полученные количественные показатели гауссианов такие как отношение амплитуд, положение максимумов и полуширина спектров приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты разложения рамановских спектров углеродных пленок на гауссианы для пиков D и G и оценки размеров областей графитоподобных кластеров (l)

Тип пленки	Пик D , см^{-1}		Пик G , см^{-1}		I_D/I_G	l , нм
	ν	ПШПВ	ν	ПШПВ		
После осаждения	1398	286	1567	121	0,892	13,4
После отжига	1412	285	1594	91	0,886	13,5

Примечание: ПШПВ – полная ширина пика на половине высоты.

Результаты свидетельствуют, что после отжига отношение пиков I_D/I_G уменьшается.

Результаты отношений D и G -пиков из таблицы 1 позволили определить l по формуле (1) [4]:

$$l(\text{nm}) = \frac{2,4 \times 10^{-10} \times \lambda^4}{I_D/I_G}, \quad (1)$$

где I_D/I_G – отношение пиков интенсивностей D и G соответственно, λ – длина волны лазерного излучения источника (473 нм). В таблице 1 приведены полученные значения латеральных размеров (l) sp^2 – нанокластеров (доменов) графита, которые для подложки со слоем SiO_2 были равны 13,5 нм.

Таким образом, результаты исследований методом рамановской спектроскопии показали, что после вакуумного осаждения образуется аморфная пленка графитоподобного углерода. После вакуумного отжига с температурой 800 °С в графитоподобной пленке углерода на подложке со слоем SiO_2 формировались нанокластеры графита размерами 13,5 нм.

Список литературы

1. Chu, P. K. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films / P. K. Chu, L. Li // Materials chemistry and physics. – 2006. – Т. 96, № 2-3. – С. 253–277.
2. Ferrari, A. C. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon / A. C. Ferrari, J. Robertson // Physical review B. – 2001. – Т. 64, № 7. – С. 075414.
3. Raman spectrum of graphene and graphene layers / A. C. Ferrari [et al.] // Physical review letters. – 2006. – Т. 97, № 18. – С. 187401.
4. General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy / L. G. Cançado [et al.] // Applied physics letters. – 2006. – Т. 88, № 16. – С. 163106.

Carbon films obtained by electron-beam evaporation were studied by Raman spectroscopy. The formation of graphite-like nanoclusters in a diamond-like matrix was established. Based on the analysis of the D and G peaks intensity ratio using the formula proposed for nanocrystalline graphite, the lateral dimensions of sp^2 -clusters were estimated and amounted to 13.5 nm.

Коваленко Данила Андреевич, НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, kavalenka.d.a@gmail.com.

Аль-Махдави Мустафа Сабих Халил, кафедра защиты информации Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, musdito@yandex.by.

Горбачев Дмитрий Владимирович, кафедра ИСиТ, Институт информационных технологий Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, d.gorbachev@bsuir.by.

Научный руководитель – *Врублевский Игорь Альфонсович*, кандидат технических наук, доцент, НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, vrublevsky@bsuir.edu.by.