

05;11;12

## Влияние термического отжига на спектральные свойства электролитически осажденных углеродных пленок

© В.П. Дымонт, М.П. Самцов, Е.М. Некрашевич

Институт физики твердого тела и полупроводников АН Белоруссии,  
220072 Минск, Белоруссия  
E-mail: ryzkov@ifftp.bas-net.by

(Поступило в Редакцию 7 апреля 1999 г.)

Изучено влияние термического отжига на свойства углеродных пленок, осажденных на никелевых электродах электрохимическим методом. Показано, что отжиг при температуре 300°C приводит к образованию наноразмерных кластеров алмаза. При увеличении температуры отжига размеры алмазных кластеров уменьшаются. При температуре отжига 900°C весь углерод взаимодействует с никелем, образуя карбид никеля.

### Введение

Ряд свойств алмазоподобных углеродных пленок (прозрачность в видимом и инфракрасном диапазоне, химическая стойкость, высокая твердость и теплопроводность) делают их перспективным материалом для использования в различных областях производства. Характеристики алмазоподобных углеродных пленок в значительной степени зависят от способов и условий их получения. Ранее нами разработан новый способ получения алмазоподобных углеродных пленок с использованием электролитического процесса. Описание этого метода, а также некоторые свойства полученных покрытий приведены в работах [1,2]. В данной работе приводятся результаты исследований электролитически нанесенных, отожженных при различных температурах пленок методами комбинационного рассеяния света, инфракрасного поглощения и оже-спектроскопии.

### Методики получения образцов и измерений

Пленки получены электролитическим методом на никелевых электродах при низкой ( $-40^{\circ}\text{C}$ ) температуре. В качестве электролита использовали раствор ацетилена в жидком аммиаке. Электролиз проводили при напряжении 10 V в течение 15 h. Более подробно методика получения пленок описана в [2]. При таких условиях были получены достаточно толстые ( $1-2\ \mu\text{m}$ ), гладкие, светло-коричневые, высокоомные пленки. Были исследованы свойства свежеприготовленных пленок и пленок, отожженных при 300, 600, 900°C. Отжиг пленок проводили в течение 1 h в кварцевых ампулах, откаченных до давления не более  $10^{-4}$  Pa. Спектры комбинационного рассеяния света в диапазоне  $1000-1800\ \text{cm}^{-1}$  регистрировали при комнатной температуре на спектрометре RAMALOG-44 (длина волны возбуждения падающего излучения  $\lambda = 514.5\ \text{nm}$ ). Инфракрасные спектры в геометрии на отражение снимали на спектрофотометре PERKIN-ELMER 180 при комнатной температуре в

диапазоне  $1000-4000\ \text{cm}^{-1}$ . Оже-спектры получены с помощью спектрометра PERKIN-ELMER PHI-660.

### Экспериментальные результаты

Вакуумный отжиг углеродных пленок приводит к визуально наблюдаемым изменениям поверхности. Так, пленка, отожженная при 300°C, меняет цвет со светло-коричневого на темный, почти черный, оставаясь при этом сплошной. Отжиг при 600°C приводит к более значительному потемнению пленки: она становится черной, глянцево-блестящей. После отжига при 900°C пленка становится прозрачной. Для всех образцов зарегистрированы спектры комбинационного рассеяния света (КР), инфракрасные спектры (ИК) и спектры оже-электронов.

а) Свежеприготовленная пленка. КР спектр свежеприготовленной пленки приведен на рис. 1. В области частот  $1200-1700\ \text{cm}^{-1}$  наблюдается широкий асимметричный пик. В спектре ИК поглощения этой же пленки наблюдаются две широкие полосы поглощения с центрами приблизительно при  $1580$  и  $1350\ \text{cm}^{-1}$ . ИК спектр приведен на рис. 2. На рис. 3 приведен оже-спектр пленки. На этом спектре кроме углеродного наблюдаются пики, соответствующие азоту, кислороду и никелю.

б) Пленка, отожженная при 300°C. КР спектр этой пленки приведен на рис. 4. В целом он аналогичен спектру предыдущего образца. Наблюдается лишь некоторое увеличение интенсивности рассеяния в области более низких частот. ИК спектр отожженной пленки мало отличается от ИК спектра свежеприготовленной. Также не обнаруживается существенных различий и в оже-спектрах этих образцов.

в) Пленка, отожженная при 600°C. В спектре комбинационного рассеяния этой пленки (рис. 5) наблюдается дальнейшее увеличение относительной интенсивности полосы рассеяния в области  $1350\ \text{cm}^{-1}$ . Оже- и ИК спектры исследованных образцов практически не изменяются.

г) Пленка, отожженная при 900°C. Спектральные свойства пленки, отожженные при этой темпе-

ратуре, существенно изменяются. В КР спектре в диапазоне ( $1000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ ) исчезают полосы рассеяния. Существенно изменяется и оже-спектр (рис. 6). Не наблюдается линии, обусловленной присутствием азота, и, кроме того, существенно изменяется форма низкоэнергетической области углеродного пика (вставка на рис. 6).

## Обсуждение

Для двух известных кристаллических форм углерода — графита ( $sp^2$ -гибридизация) и алмаза ( $sp^3$ -гибридизация) спектры комбинационного рассеяния света обстоятельно рассмотрены в работе [3]. Для монокристаллического и поликристаллического алмаза наблюдается

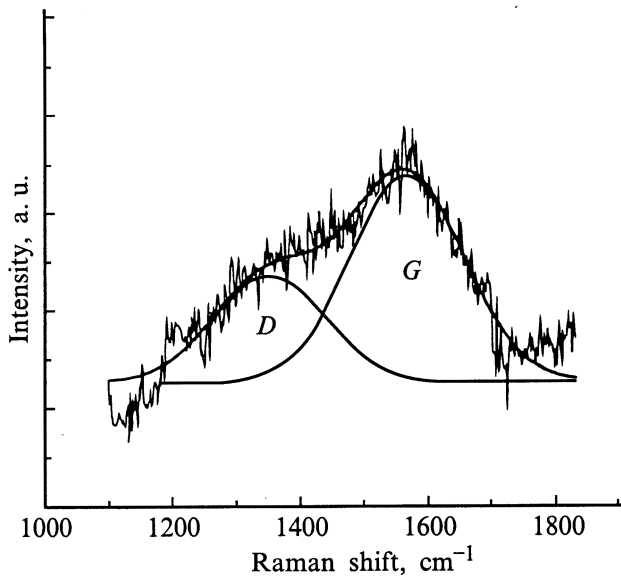


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния свежеприготовленной пленки.

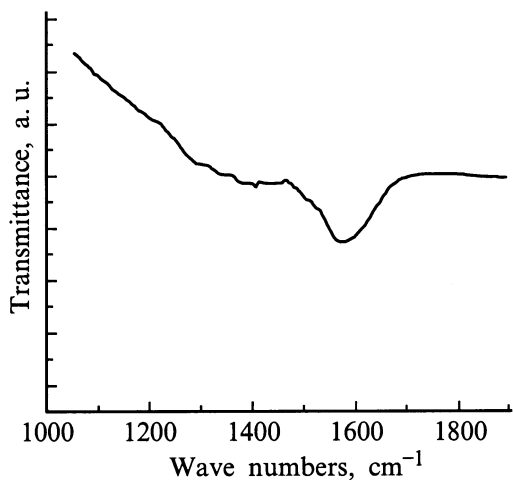


Рис. 2. Спектр инфракрасного поглощения свежеприготовленной пленки.

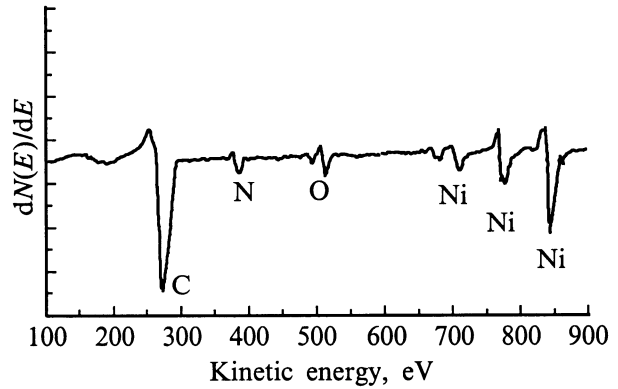


Рис. 3. Оже-спектр свежеприготовленной пленки.

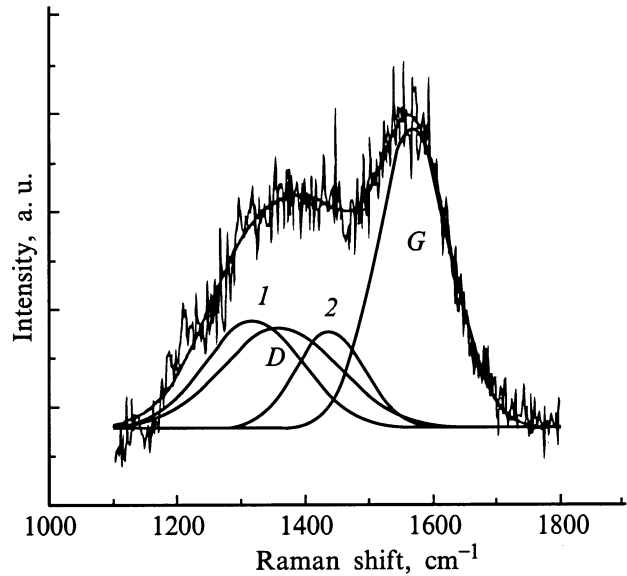


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния пленки, отожженной при  $300^\circ\text{C}$ .

только один пик на частоте при  $1332\text{ cm}^{-1}$ . Спектр монокристаллического графита также состоит из линии при  $1590\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ . Для поликристаллического графита спектр комбинационного рассеяния представляет собой две полосы.  $G$ -линия (линия графита) локализована в области  $1600\text{ cm}^{-1}$  и  $D$ -линия (линия разупорядоченного графита) локализована в окрестности  $1355\text{ cm}^{-1}$ . Наличие кристаллитов графита малых размеров приводит к нарушению правил отбора и появлению в спектре рассеяния  $D$ -линии. Отношение интегральных интенсивностей  $D$ - и  $G$ -линий ( $I_D/I_G$ ) обратно пропорционально размерам кристаллитов [3]. Спектры комбинационного рассеяния углеродных пленок, в которых присутствует  $sp^2$ -гибридизированный углерод, подобны спектрам мелкокристаллического графита [4]. Отсутствие в КР спектре линии алмаза даже в том случае, когда наличие алмазной фазы показывает рентгенографический анализ,

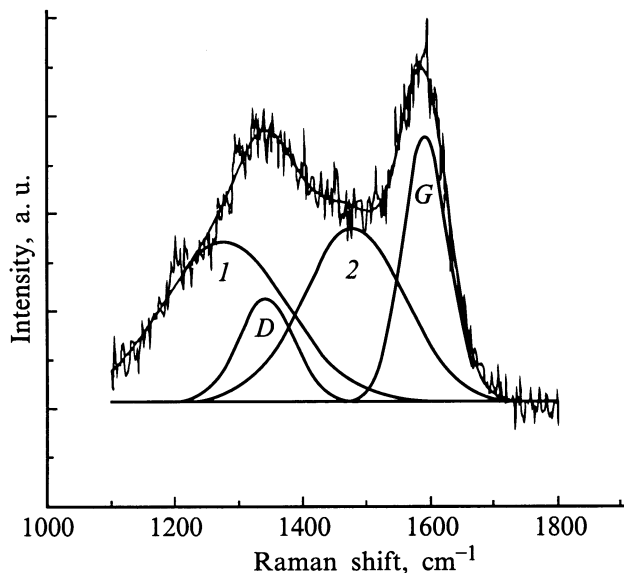


Рис. 5. То же, что и на рис. 4, при 600°C.

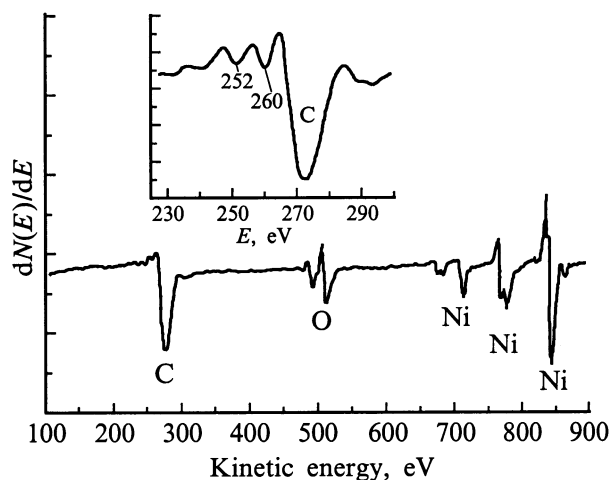


Рис. 6. Оже-спектр пленки, отожженной при 900°C.

как правило, объясняется тем, что эффективность комбинационного рассеяния для алмаза в 55 раз ниже по сравнению с графитом. Поэтому о количестве углерода с  $sp^3$ -гибридизацией судят по косвенным признакам. Так, положение  $G$ -линии в спектре позволяет судить о соотношении  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизованного углерода в образце [5]. В профиль КР линии углеродной пленки могут вносить вклад и другие колебания, обусловленные  $sp^3$ -гибридизованным углеродом. Так, в спектре могут присутствовать: линия, соответствующая разупорядоченному  $sp^3$ -связанному углероду при  $1140\text{ cm}^{-1}$ ; линия, соответствующая искаженному  $sp^3$ -связанному углероду при  $1488\text{ cm}^{-1}$ ; линия, соответствующая гексагональной модификации алмаза — лонсдейлиту при  $1305\text{ cm}^{-1}$  [6].

Таким образом, КР спектры углеродных пленок можно представлять в виде суммы кривых Гаусса, подгоночны-

ми параметрами при этом будут являться положение пиков, их интегральная интенсивность и полуширина. Сопоставляя полученные данные с литературными, можно судить о типах химических связей соединений, присутствующих в изучаемых пленках, их относительном содержании, а также о степени совершенства кристаллической структуры.

Экспериментально полученные спектры аппроксимировали в общем случае четырьмя кривыми Гаусса, предполагая, что две из них связаны с  $sp^2$ -гибридизованным, а две с  $sp^3$ -гибридизованным углеродом. Спектр пленки до термообработки наилучшим образом описывается двумя кривыми Гаусса с центрами при  $1352\text{ cm}^{-1}$  ( $D$ -линия) и  $1568\text{ cm}^{-1}$  ( $G$ -линия). Это смещение  $G$ -линии в сторону более низких волновых чисел от асимптотической для графита величины  $1600\text{ cm}^{-1}$  может быть обусловлено наличием  $sp^3$ -гибридизованного углерода. Согласно [7], положение  $G$ -линии при  $1568\text{ cm}^{-1}$  соответствует содержанию в пленке около 70%  $sp^3$ -связанного углерода. Отношение интегральных интенсивностей  $D$ - и  $G$ -линий равно 0.5. Такое значение характерно для пленок гидрогенизированного аморфного углерода (оно обычно лежит в области 0.3–3.0), а его изменение связано с изменением числа и(или) размеров графитовых кластеров. Полуширина  $D$ - и  $G$ -линий равна  $180\text{ cm}^{-1}$ . Эта величина также характерна для углеродных пленок с малыми графитовыми кластерами.

Наличие в ИК спектре поглощения полос в области  $1350\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  позволяет предположить, что часть атомов углерода замещена азотом. Этот вывод сделан на основании того, что в ИК области колебания, обусловленные  $sp^2$ -связанным углеродом, в чистом углеродном материале неактивны. Замещение части углерода на азот снимает этот запрет [8]. Присутствие азота в пленке подтверждается и наличием азотной линии в оже-спектре. К сожалению, количественно определить содержание азота в пленке по имеющимся данным не представляется возможным. Можно лишь предположить, что содержание азота не превышает 5–10 at.%.

Вероятнее всего, при комнатной температуре пленка представляет собой малые, легированные азотом графитовые кластеры, которые равномерно распределены в матрице аморфного гидрогенизированного углерода.

После отжига при  $300^\circ\text{C}$   $D$ - и  $G$ -компоненты спектра комбинационного рассеяния сужаются и смещаются в направлении асимптотических для графита положений (рис. 4), что свидетельствует о структурном упорядочении  $sp^2$ -гибридизованных форм углерода. Количество и размеры графитовых кластеров при этом существенно не изменяются, так как отношение интегральных интенсивностей  $I_D/I_G$  остается примерно равным 0.5. Кроме того, в спектре пленки появляются компоненты, связанные с  $sp^3$ -гибридизованным углеродом. Это — широкая линия с центром при  $1320\text{ cm}^{-1}$  (кривая 1 на рис. 4, 5), которую можно отнести к мелкодисперсному алмазу, и линия с центром при  $1440\text{ cm}^{-1}$  (кривая 2

на рис. 4, 5), связанная с искаженным  $sp^3$ -гибридизированным углеродом [6]. Образование алмазной фазы углерода в пленках при атмосферном давлении не противоречит представлениям об устойчивости аллотропных модификаций углерода (графита и алмаза) в ультрадисперсном состоянии. Например, согласно оценкам, приведенным в [10], кластеры углерода размером  $\leq 10$  nm при комнатной температуре и нормальном давлении стабильны в алмазной модификации, в то время как для объемного материала устойчивой фазой в этих условиях является графит.

КР спектр пленки, отожженной при  $600^\circ\text{C}$ , также описан четырьмя кривыми Гаусса (рис. 5). Линии с центрами при  $1350\text{ cm}^{-1}$  ( $D$ ) и  $1593\text{ cm}^{-1}$  ( $G$ ) можно отнести к поликристаллическому графиту, линию с центром при  $1480\text{ cm}^{-1}$  (кривая 2) — к искаженному  $sp^3$ -гибридизированному углероду, а линию  $1280\text{ cm}^{-1}$  (кривая 1) — к мелкодисперсному алмазу. Отношение  $I_D/I_G$  и при этой температуре остается равным 0.5. Полуширины линий  $D$  и  $G$  значительно уменьшаются: линия  $D$  имеет полуширину  $90\text{ cm}^{-1}$ , линия  $G$  —  $70\text{ cm}^{-1}$ . Кроме того, положение  $G$ -линии близко к асимптотическому значению для графита. Это свидетельствует о совершенствовании структуры существующих кластеров графита. Наблюдаемое смещение положения "алмазной" линии (кривая 1) в сторону более низких волновых чисел и одновременное увеличение интегральной интенсивности и полуширины линии, отнесенной к искаженному  $sp^3$ -связанному углероду (кривая 2), свидетельствуют об уменьшении размеров кластеров алмаза с ростом температуры.

При отжиге пленки при температуре  $900^\circ\text{C}$  происходит, вероятнее всего, взаимодействие углерода с мелкодисперсным никелем, присутствующим в объеме пленки. В результате этого взаимодействия образуется карбид никеля. Оже-спектр такой пленки на вставке к рис. 6 хорошо совпадает с оже-спектром чистого карбида никеля.

## Заключение

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что пленка, не подвергнутая термической обработке, представляет собой наноразмерные кластеры графита, равномерно распределенные в матрице аморфного гидрогенизированного углерода, причем часть атомов углерода замещена атомами азота. Установлено, что в пленке присутствуют в довольно больших количествах никель и некоторое количество кислорода. Таким образом, электролитическим методом при данных условиях получены пленки достаточно сложного состава с содержанием углерода 70–80 at.%. Анализ спектров комбинационного рассеяния позволяет предположить, что после отжига при  $300^\circ\text{C}$  наряду с увеличением степени порядка в графитовых кластерах в пленке возникают наноразмерные кластеры алмаза. При дальнейшем увеличении темпера-

туры отжига происходит совершенствование кристаллической структуры графитовых и уменьшение размеров алмазных кластеров. При температурах более  $600^\circ\text{C}$  начинается взаимодействие углерода с находящимся в объеме пленки никелем. В результате этого взаимодействия весь углерод реагирует с никелем, образуя карбид никеля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь.

Один из авторов выражает благодарность за финансовую поддержку Министерству образования Республики Беларусь.

## Список литературы

- [1] Новиков В.П., Дымонт В.П. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 7. Вып. 22. С. 39–43.
- [2] Novikov V.P., Dymont V.P. // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 70. N 2. P. 200–202.
- [3] Tuinstra F., Koenig J.L. // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 53. N 3. P. 1126–1130.
- [4] Андреев В.Д., Начальная Т.А., Созин Ю.И., Семенич В.А. // Техника средство связи. Сер. Технология производства и оборудование. М., 1991. Вып. 4. С. 18–30.
- [5] Dillon R.O., Woollam J.A., Katkanat V. // Phys. Rev. B. 1984. Vol. 29. N 6. P. 3482–3489.
- [6] Nistor L.C., Landuyt J.V., Ralchenko V.G. et al. // Diam. Relat. Mater. 1997. N 6. P. 159–168.
- [7] Praver S., Nugent K.W., Lifshitz Y. et al. // Diam. Relat. Mater. 1996. N 5. P. 433–438.
- [8] Kaufman J.H., Metin S., Saperstein // Phys. Rev. B. 1989. Vol. 39. N 18. P. 13053–13060.
- [9] Lacerda M.M., Franceschini D.F., Freire F.L. et al. // J. Vacuum Sci. Technol. A. 1997. Vol. 15. N 4. P. 651–658.
- [10] Gamarnik M.Y. // Nanostructured Materials. 1996. Vol. 7. N 6. P. 651–658.