

06

## Распределение кластеров, сформированных $sp^2$ - и $sp^3$ -связями, в углеродной алмазоподобной тонкой пленке

© В.А. Плотников, С.В. Макаров, О.О. Еремееenkova, А.А. Шуткин

Алтайский государственный университет,  
656049 Барнаул, Россия  
e-mail: plotnikov@phys.asu.ru

Поступило в Редакцию 2 мая 2020 г.  
В окончательной редакции 18 октября 2020 г.  
Принято к публикации 19 октября 202 г.

Представлены экспериментальные исследования углеродных тонких пленок, полученных конденсацией на металлическую подложку углерода из парогазовой фазы. Испарение графитовых мишеней осуществляли расфокусированным лазерным излучением. С помощью электронной просвечивающей микроскопии, сканирующей зондовой микроскопии и спектров комбинационного рассеяния показано, что структура углеродной пленки состоит из крупных алмазных непроводящих фрагментов с  $sp^3$ -связями, по границам которых локализованы токовые области с  $sp^2$ -связями.

**Ключевые слова:** тонкая углеродная пленка,  $sp^2$ -,  $sp^3$ -связи, алмазные, графитовые кластеры, лазерное излучение.

DOI: 10.21883/JTF.2021.04.50624.157-20

### Введение

Разнообразие структур и уникальные свойства тонких углеродных алмазоподобных пленок (diamond-like carbon films) можно объяснить особенностями межатомных связей атомов углерода. Наиболее распространенными химическими связями в аморфных и кристаллических углеродных пленках являются  $sp^3$ - и  $sp^2$ -связи, являющиеся результатом гибридизации электронных орбиталей. Такие пленки состоят из тетраэдрического аморфного углерода, так называемого ta-C (tetrahedral amorphous carbon) [1], в котором доминируют алмазные  $sp^3$ -связи [2,3].

Согласно кластерной модели алмазоподобных углеродных пленок [4,5], основными структурными составляющими являются кластеры графита, в которых атомы углерода с  $sp^2$ -связями организованы в пластины, состоящие из гексагональных колец, связанные  $\pi$ -связями в стопки-кластеры графита. Эти кластеры, связанные  $sp^3$ -связями, погружены в матрицу из атомов углерода. Соотношение между атомами углерода с  $sp^2$ -связями, которые формируют графитовые кластеры, и атомами углерода с  $sp^3$ -связями в матрице контролируют электрические и механические свойства. Из этой модели вытекает неоднородность структуры пленки — чередование областей с  $sp^2$ - и  $sp^3$ -связями.

Данные электронной микроскопии и электронограммы однозначно свидетельствуют о присутствии кристаллической решетки алмаза, хотя и имеющей измененные межплоскостные расстояния [6,7]. Электронные рефлексы (кольца на электронограммах) сильно размыты. Но именно размытие колец на электронограмме от пленки с алмазоподобной структурой, описанное в работе [8], и обусловлено кластерами, содержащими около 80%

$sp^3$ -связей. В этой связи можно предположить, что в исследуемых пленках размер областей, формирующих дифракционное кольцо, существенно мал, около 1 nm (2.5 nm согласно [6]). В то же время рефлексы графита на электронограммах отсутствуют.

Напротив, анализ спектров комбинационного рассеяния свидетельствует о наличии как линии  $D$ , соответствующей разупорядоченному графиту, так и линия  $G$  от бездефектного кристаллического графита [6]. Эти данные позволяют считать, что графитовые пластинки, состоящие из гексагональных колец, разориентированы друг относительно друга и не образуют гексагональную решетку. Так как уширенная полоса  $D$  в алмазоподобных пленках характеризует наличие  $sp^3$ -связей, по отношению интенсивностей пиков  $I_D/I_G$  можно определить долю алмазных связей в углеродной пленке [9]. Таким образом, в отличие от структур алмазоподобных углеродных пленок, описанных в работах [4,5], структурное состояние пленки, описанное в работе [6], следующее: в основном структура пленки представляет собой алмазные кластеры, сформированные  $sp^3$ -связями атомов углерода, объединенные в целостную структуру  $sp^2$ - и  $sp^3$ -связями.

В настоящей работе представлены результаты исследования структурного состояния углеродных алмазоподобных пленок, сформированных конденсацией на металлизированные подложки углерода из парогазовой фазы, полученной прямым испарением графитовых мишеней расфокусированным лазерным излучением. Исследование структурного состояния осуществлено просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения и сканирующей зондовой микроскопией в режиме туннельного тока, что позволило установить

распределение атомов углерода с  $sp^2$ - и  $sp^3$ -связями в алмазоподобных тонких пленках.

## 1. Методика экспериментов

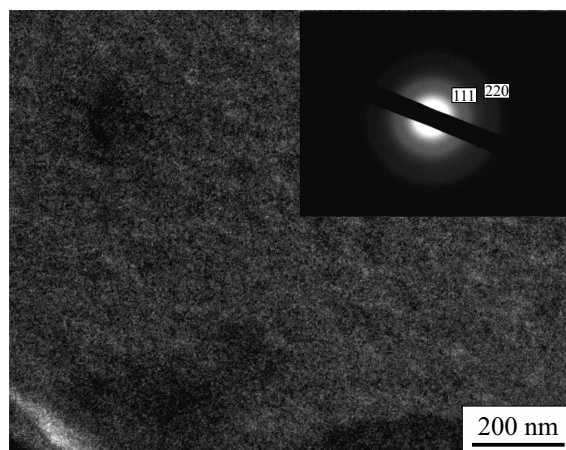
Для получения алмазоподобной углеродной пленки применялся способ прямого испарения графитовой мишени при воздействии лазерного излучения с длиной волны 1064 nm от неодимового лазера NTS300 с последующей конденсацией углерода на аморфную подложку из силикатного стекла. Прямое испарение графитовой мишени возможно, если расфокусировать лазерный пучок. Лазерное излучение вводилось в камеру вакуумной установки (остаточное давление не хуже  $10^{-5}$  Torr), где располагались графитовые мишени и подложки из силикатного стекла. На графитовой мишени диаметром 5 mm и толщиной около 2 mm расфокусированный лазерный пучок, энергия которого составляла около 3.5 J, создавал пятно диаметром около 3 mm. Время экспозиции составляло около 5 min. На подложки из силикатного стекла предварительно наносилась металлическая пленка меди для создания проводящего электрода. Полученный поток испаряемого углерода осаждался на подложки, которые располагались по окружности диаметром около 20 cm на расстоянии примерно 10 cm от мишени и под углом около  $30^\circ$  к оси парогазового факела, формируя углеродную пленку. Толщина пленок в экспериментах составляла 100–300 nm.

Структурное состояние было изучено в Материаловедческом центре коллективного пользования при Томском государственном университете с помощью просвечивающего электронного микроскопа Philips CM-30. Структура поверхности и проводимость пленки была изучена с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver Next в режиме туннельного тока с последующим фурье-анализом структуры, проведенным инструментами программы обработки изображений „Image Analysis 9.0“.

## 2. Экспериментальные результаты

Просвечивающая электронная микроскопия (дифракция электронов) однозначно свидетельствует, что кристаллическая структура алмазоподобной углеродной пленки представляет собой сильно искаженную кристаллическую решетку алмаза. Дифракция электронов (вставка на рис. 1) представляет собой сильно уширенные дифракционные максимумы (кольца).

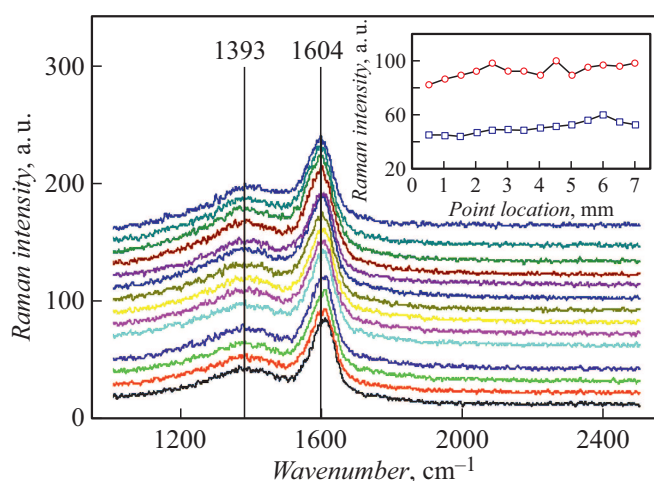
Расшифровка электронограмм показала, что кольца (дифракционные максимумы) соответствуют дифракции от плоскостей (111) и (220) решетки алмаза. Межплоскостные расстояния имеют значения  $d_{111} = 0.207$  nm,  $d_{220} = 0.119$  nm. Полученные значения межплоскостных расстояний отличаются от табличных значений для монокристалла алмаза ( $d_{111} = 0.205$  nm и  $d_{220} = 0.125$  nm).



**Рис. 1.** Светлопольное электронно-микроскопическое изображение участка пленки и электронограмма этого участка (вставка).

В случае пленки межплоскостное расстояние  $d_{111}$  оказывается больше, а  $d_{220}$  — меньше по сравнению со значениями для монокристалла. Такое искажение решетки является характерным для алмазоподобных тонких пленок. Например, значения межплоскостных расстояний в тонких углеродных пленках, полученных лазерным испарением и конденсацией углерода в работе [10], равны соответственно  $d_{111} = 0.208$  nm,  $d_{220} = 0.117$  nm, а в работе [11] — значение  $d_{111} = 0.207$  nm. Можно предположить, что межатомные расстояния не изменяются и длина связи C–C остается постоянной, но изменяются углы между связями, как это имеет место в углеродных нанотрубках и фуллеренах [12,13].

Другой важной особенностью электронограмм (как уже было отмечено) является сильное уширение колец. Если размер кристаллов алмаза составляет 4–7 nm, то наблюдаются хотя и уширенные, но достаточно четкие рефлексы [14,15]. В этой связи можно предположить, что в исследуемых пленках размер областей, формирующих дифракционное кольцо, существенно меньше, около 1 nm. Такие же размытия колец на электронограмме от пленки с алмазоподобной структурой описаны в работе [8]. Именно такая структура соответствует так называемому ta-C аморфному алмазу [16]. Таким образом, структуру углеродной алмазоподобной пленки можно рассматривать как смесь нанокристаллов алмаза размером около 1 nm, сформированными атомами углерода с  $sp^3$ -связями, и областей углерода с  $sp^2$ -связями, но структурно не выраженными. Электронная микроскопия и дифракция электронов позволяет нам однозначно трактовать структурное состояние углеродной пленки как алмазоподобное. Рефлексов же от гексагональной кристаллической решетки графита не обнаружено. Возник вопрос: какое место в структуре пленки занимает углерод с  $sp^2$ -связями? Ответ дают спектры комбинационного рассеяния света (КРС).



**Рис. 2.** Спектры КРС, полученные при возбуждении 325 нм в 14 точках вдоль алмазоподобной тонкой пленки. Во вставке: интенсивность КРС в линиях 1393 и 1610  $\text{cm}^{-1}$  в зависимости от координаты.

Спектры КРС были измерены в 14 точках, расположенных равномерно с интервалом 5 мм вдоль прямой, параллельной длинному ребру стеклянной подложки, размер которой  $75 \times 25$  мм. Эти спектры приведены на рис. 2. На вставке рис. 2 показано распределение интенсивности КРС в линиях 1393 и 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Как следует из приведенных на рис. 2 данных, спектр КРС свидетельствует о равномерном распределении углеродных неискаженных и искаженных  $sp^2$ -связей по поверхности алмазоподобной пленки (линия  $G$  и линия  $D$  в спектре). Уширение линии  $D$  в алмазоподобных ta-C (тетраэдрический аморфный углерод) пленках свидетельствует о наличии  $sp^3$ -связей [9].

### 3. Обсуждение

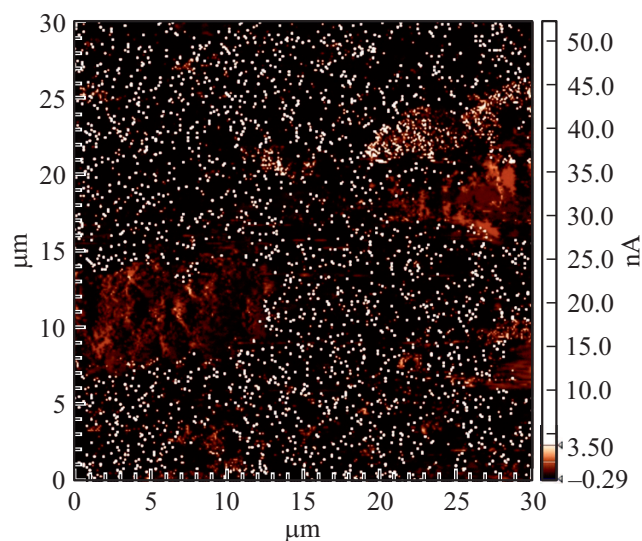
Согласно сложившимся представлениям, линия КРС около 1585  $\text{cm}^{-1}$  относится к оптической моде растяжения симметрии  $E_{2g}$  ( $G$ -моде) для хорошо упорядоченного, бездефектного кристаллического графита, которая в данном случае смещена к 1600  $\text{cm}^{-1}$  из-за разупорядочения в графите [17]. Для природного кристаллического графита ширина полосы на уровне полувысоты составляет около 13  $\text{cm}^{-1}$ . Уширение до значений 60–80  $\text{cm}^{-1}$  объясняется обычно присутствием стекловидного графита.

Линия около 1355  $\text{cm}^{-1}$  ( $D$ -мода, disorder peak) впервые описана в работе Tuinstra & Koenig [18] и связана с фононом около границы  $k$ -зоны. Эта мода отсутствует в совершенном (идеальном) графите и появляется при его разупорядочении. Положение линии варьируется в диапазоне 1310–1450  $\text{cm}^{-1}$ , диапазон ширины составляет 80–400  $\text{cm}^{-1}$ . Интенсивность пика  $D$  меняется в зависимости от количества ароматических колец в графитоподобных кластерах. Хотя спектры КРС не являются

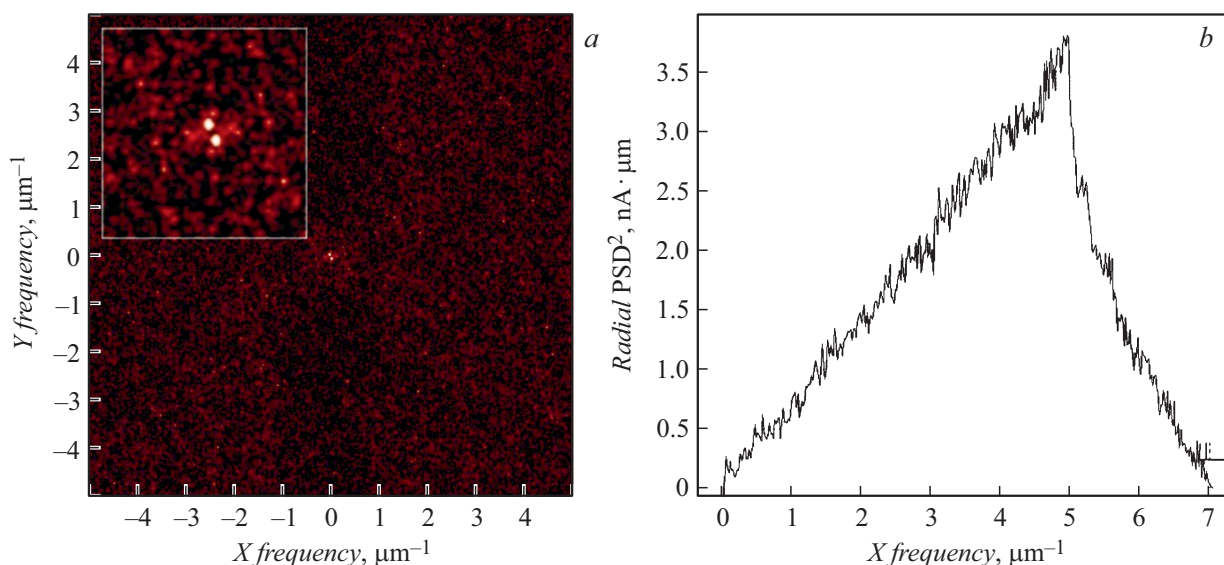
мерой вклада  $sp^3$ - или  $sp^2$ -связей, некоторые параметры в этих спектрах (например, положение пика  $G$  или отношение  $I_D/I_G$ ) позволяют получить такую информацию. Неоднозначность обусловлена тем, что интегральная интенсивность  $D$ -полосы в алмазоподобных пленках складывается из интенсивности  $D$ -линии разупорядоченного графита с максимумом около 1355  $\text{cm}^{-1}$  и уширенной алмазной линии с максимумом (для случая детонационного наноалмаза) около 1322  $\text{cm}^{-1}$ .

Согласно данным электронной микроскопии, характерной особенностью структуры тонких углеродных пленок является отсутствие четко выраженных границ между зернами, что свидетельствует в пользу аморфного состояния. Однако электронограммы однозначно свидетельствуют о присутствии кристаллической решетки алмаза, хотя и имеющей измененные межплоскостные расстояния. Рефлексы графита на электронограммах отсутствуют.

Напротив, анализ спектра КРС свидетельствует о наличии как линии  $D$ , соответствующей разупорядоченному графиту, так и линии  $G$  от бездефектного кристаллического графита. Казалось бы, результаты двух методов исследования структурного состояния алмазоподобных пленок противоречат друг другу. Однако противоречивая ситуация разрешима. Известно, что высокая симметрия решетки алмаза определяет простоту колебательного спектра. В спектре КРС алмаза присутствует одно трижды вырожденное фундаментальное колебание, которое для структурно совершенной алмазной решетки при 300 К имеет максимум около  $1332.5 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$  [19]. При переходе же к нанокристаллическому алмазу ширина данного пика увеличивается, а в тетрагональных и аморфных пленках этот пик не проявляется совсем [19]. Положение максиму-



**Рис. 3.** Распределение токовых каналов по поверхности алмазоподобной пленки. Видны два крупных непроводящих фрагмента.



**Рис. 4.** Фурье-образ (a) и функция радиального распределения (b), свидетельствующие о периодичности в распределении токовых каналов по поверхности алмазоподобной пленки.

мов этих полос существенно зависит от конфигурации  $sp^2$ -углерода [17] и размеров зерен графита.

Для идентификации объектов (графитовых или алмазных кластеров), сформированных тем или другим типом связей, провели сканирование поверхности пленки в режиме туннельного тока. На рис. 3 показано распределение токовых каналов, зафиксированных проводящим зондом.

Из данных рис. 3 следует, что токовые каналы сконцентрированы в своеобразные ансамбли, внутри которых расположены непроводящие области. Естественно предположить, что токовые каналы представляют собой графитовые структуры, сформированные за счет  $sp^2$ -связей, а непроводящие области — алмазные кластеры или совокупность алмазных кластеров, сформированных за счет  $sp^3$ -связей. Отметим, что токовые каналы фактически представляют собой точечные объекты на поверхности пленки.

Особенности распределения проводящих каналов и непроводящих областей, полученные с помощью фурье-анализа структуры поверхности пленки, приведены на рис. 4. Две точки фурье-образа, сконцентрированные в обратном пространстве (рис. 4, a), свидетельствуют о некоторой периодичности в распределении токовых каналов по поверхности пленки, однако большой разброс точек с меньшей интенсивностью характеризует большую дисперсию параметра периодичности. Максимум функции радиального распределения (рис. 4, b) составляет около  $4.954 \mu\text{m}^{-1}$ , т. е. параметр периодичности соответственно равен примерно 201 nm.

Полученные данные свидетельствуют о том, что атомы углерода с  $sp^2$ -связями образуют проводящие области лишь „точечно“, где точки — это проводящие каналы в структуре алмазоподобной пленки. Очевидно,

что в этих локализованных областях сформирована сильно искаженная графитовая решетка [5,8]. Большая часть пленки занята крупными фрагментами со средним размером около 200 nm, представляющими собой совокупность алмазных кластеров. Такая структура не является аналогом поликристаллической структуры. В поликристаллической структуре кристаллиты отделены друг от друга границами раздела. В нашем случае таких границ нет, переход от одного кластера к другому — плавный за счет  $sp^2$ - и  $sp^3$ -связей [6]. Такой плавный переход структуры одного кластера в структуру другого кластера может быть обусловлен аморфным состоянием углеродной пленки в промежутках между ними [20,21]. Полученные результаты косвенно согласуются с экспериментальными исследованиями методами нейтронной, рентгеновской и электронной дифракции. Этими методами были получены важные структурные данные о ближайших межатомных расстояниях, угловых направлениях связей и координационном числе, характеризующие атомную конфигурацию углерода в алмазоподобных пленках [22].

Данные по статистическому анализу распределения структурных объектов по размерам на площади  $7 \times 7 \mu\text{m}$  приведены на рис. 5. Из этих данных следует, что алмазоподобная пленка представляет собой плотный островковый конгломерат, причем максимум распределения островков по размерам составляет  $179 \pm 0.1 \text{ nm}$ , т. е. в пределах разброса данных соответствует полученному выше параметру периодичности.

Понятно, почему нет электронных рефлексов решетки графита [6,7]. Его доля в структуре алмазоподобных пленок, определенная по соотношению площадей токовых каналов к анализируемой площади поверхности, ничтожна по сравнению с объемом алмазных кластеров

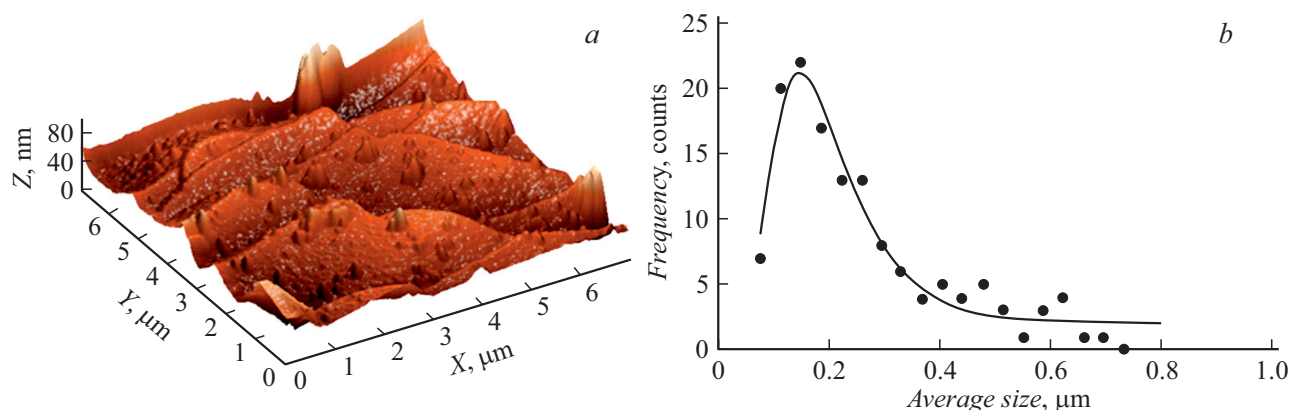


Рис. 5. Островковая структура алмазоподобной пленки на медном подслое (а), распределение островков по размерам (b).

и составляет примерно 2.63%. Таким образом, согласно проведенным исследованиям, основными структурными составляющими являются алмазные кластеры, из которых сформированы алмазные зерна, а графитовые кластеры играют второстепенную роль и находятся на периферии алмазных зерен. Такие углеродные пленки можно определить как алмазографитовые, основные свойства которых определяют алмазные кластеры.

## Заключение

Установлено, что в алмазоподобных пленках, сформированных конденсацией углерода из парогазовой фазы, полученной прямым испарением графитовых мишеней расфокусированным лазерным излучением, области с  $sp^2$ -связями, представляющие собой графитовые кластеры, локализованы точечно по границам фрагментов (алмазных кластеров), сформированных атомами углерода за счет  $sp^3$ -связей. Сами фрагменты (алмазные зерна), представляют собой сложные структуры, состоящие из кластеров с искаженной алмазной решеткой. Такие пленки могут быть определены как алмазографитовые.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

[1] M.G. Beghi, A.C. Ferrari, K.B.K. Teo, J. Robertson, C.E. Bottani, A. Libassi, B.K. Tanner. *Appl. Phys. Lett.*, **81** (20), 3804 (2002).  
 [2] K.W.R. Gilkes, P.H. Gaskell, J. Robertson. *Phys. Rev. B*, **51** (18), 12303 (1995).  
 [3] B.K. Tay, D. Sheeja, S.P. Lau, X. Shi, B.C. Seet, Y.C. Yeo. *Surf. Coat. Technol.*, **130**, 248 (2000).  
 [4] J. Robertson, E.P. O'Reilly. *Phys. Rev.*, **35** (66), 2946 (1987).  
 [5] J. Robertson. *Mater. Sci. Eng. R.*, **37**, 129 (2002).  
 [6] V.A. Plotnikov, B.F. Dem'yanov, A.P. Yeliseyev, S.V. Makarov, A.I. Zyryanova. *Diamond Relat. Mater.*, **91**, 225 (2019).

[7] В.А. Плотников, Б.Ф. Демьянов, С.В. Макаров, А.И. Зырянова. *Письма в ЖТФ*, **45** (7), 52 (2019). V.A. Plotnikov, B.F. Dem'yanov, S.V. Makarov, A.I. Zyryanova. *Tech. Phys. Lett.*, **45** (4), 359 (2019). DOI: 10.1134/S1063785019040126  
 [8] V.N. Inkin, G.G. Kirpilenko, A.A. Dementjev, K.I. Maslakov. *Diamond Relat. Mater.*, **9**, 715 (2000).  
 [9] N. Dwivedi, S. Kumar, H.K. Malik. *J. Appl. Phys.*, **112**, 023518 (2012).  
 [10] D.L. Pappas, K.L. Saenger, J. Bruley, W. Krakow, J.J. Cuomo, T. Gu, R.W. Collins. *J. Appl. Phys.*, **71** (11), 5675 (1992).  
 [11] С.А. Петров. *Вестн. БГУ. Сер. 1*, **1**, 43 (2012).  
 [12] В.А. Плотников, Б.Ф. Демьянов, К.В. Соломатин, С.В. Макаров, В.И. Ярцев. *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*, **10** (1), 50 (2013).  
 [13] М.Д. Старостенков, И.В. Лощина, Б.Ф. Демьянов. *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*, **2** (1), 62 (2005).  
 [14] A. Hoffman, A. Heiman, H.P. Strunk, S.H. Christiansen. *J. Appl. Phys.*, **91** (5), 3336 (2002).  
 [15] В.А. Плотников, Б.Ф. Демьянов, С.В. Макаров. *Письма в ЖТФ*, **35** (20), 10 (2009).  
 [16] M.G. Beghi, A.C. Ferrari, K.B.K. Teo, J. Robertson, C.E. Bottani, A. Libassi, B.K. Tanner. *Appl. Phys. Lett.*, **81** (20), 3804 (2002).  
 [17] S. Bhargava, H.D. Bist, S. Sahli, M. Aslam, H.B. Tripathi. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 1706 (1995).  
 [18] F. Tuinstra, J.L. Koenig. *J. Chem. Phys.*, **53**, 1126 (1970).  
 [19] J.R. Hardy, S.D. Smith. *Philos Mag.*, **6**, 1163 (1961).  
 [20] P.H. Gaskell, A. Saeed, P. Chieux, D.R. McKenzie. *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 1286 (1991).  
 [21] P.H. Gaskell, A. Saeed, P. Chieux, D.R. McKenzie. *Philos. Mag. B*, **66**, 155 (1992).  
 [22] D.R. McKenzie, D. Muller, B. Pailthorpe. *Diamond Relat. Mater.*, **1**, 51 (1991).