

Структура пленок аморфного гидрированного углерода, легированного медью

© Т.Н. Василевская, С.Г. Ястребов*, Н.С. Андреев, И.А. Дроздова, Т.К. Звонарева*, В.Н. Филипович

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук,
199155 Санкт-Петербург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 18 ноября 1998 г.
В окончательной редакции 2 марта 1999 г.)

Представлены результаты исследования наноструктуры пленок $a=C:H:Cu$ методами рентгеновского малоуглового рассеяния, рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии и спектроскопии в видимой и ультрафиолетовой областях.

Установлено, что введение 9–16 at.% Cu не только декорирует исходные углеродные фрагменты пленок, но и формирует достаточно протяженные (до $4 \mu m$) образования из вытянутых в линию эллипсов, декорированных медью. При концентрациях меди 14–16 at.% Cu эти линейные кластеры представляют собой медные нанотрубки, сердцевина которых состоит из исходных вытянутых в линию эллипсов. Именно эти проводящие медные образования являются основной причиной резкого увеличения проводимости при содержании 12–16 at.% Cu в пленках $a-C:H$.

Аморфный гидрированный (гидрогенизированный) углерод $a-C:H$ является материалом, обладающим такими уникальными свойствами как оптическая прозрачность в видимом и ИК диапазонах, химическая и радиационная стойкость, высокое электрическое сопротивление и износоустойчивость. Указанные характеристики материала проявляются благодаря особенностям строения его структуры, содержащей наноразмерные блоки (нанокластеры) двух основных аллотропных модификаций углерода — графита и алмаза [1]. Вводя в материал легирующие добавки, можно существенным образом модифицировать наноструктуру и тем самым варьировать электрофизические и спектральные свойства $a-C:H$. Известно, что при введении в материал металлов, не образующих карбиды, формируются среды, содержащие кластеры на основе металла. Проводимость таких сред варьируется в широких пределах — от проводимости диэлектрической матрицы до проводимости объемного металла. Наряду с большим разнообразием экспериментальных данных по различным композиционным материалам [2] это подтверждается данными работы [3], в которой получена нелинейная зависимость электропроводности $a-C:H$, легированного медью от концентрации меди, а для состава, соответствующего максимуму электропроводности, обнаружены признаки высокотемпературной сверхпроводимости при азотных температурах. В последующих работах было показано, что медь формирует в $a-C:H:Cu$ нанокластеры проводников двух типов, различающиеся как физико-химическими характеристиками, так и формой. Имеются в виду графитоподобные кластеры, легированные медью по механизму образования интеркалятоподобной фазы (размеры кластеров 1.5–2 nm) и медные нанокластеры с размерами от единицы до десятков nm [4]. С такими средами, содержащими нанометровые кластеры проводников, связываются надежды на их применение для создания приборов одноэлектроники [5].

Очевидно, что на пути к этой цели необходимо исследовать не только свойства отдельных наноразмерных кластеров, входящих в $a-C:H:Cu$, но и особенности их геометрии, а также свойства сетей протекания электрического тока в мезо-микроскопических масштабах. В настоящее время существует ряд работ, посвященных исследованию структуры таких пленок рентгеноструктурными методами, в частности с помощью рентгеновского рассеяния при малых углах отражения [6,7]. Отметим, что эти результаты о свойствах рассеивателей в $a-C:H:Cu$ могут рассматриваться лишь как предварительные.

Для восполнения отмеченного пробела в настоящей работе используются взаимодополняющие методы рентгенофазового анализа (РФА) и рентгеновского малоуглового рассеяния (РМУ) для исследования свойств материала. Кроме того, для увеличения достоверности результатов приводятся данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и устанавливается корреляция между структурными характеристиками вещества и высокочастотной (оптической) электропроводностью с целью выявления поверхностных и геометрических характеристик нанокластеров меди на физико-химические свойства пленок $a-C:H:Cu$.

1. Экспериментальная часть

РМУ исследование проводилось на излучении CuK_{α} ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) в интервале изменения модуля волновых векторов $s = 4\pi(\sin \theta)/\lambda$ от 0.0083 до 0.65 \AA^{-1} . При углах рассеяния 2θ от 0.1 до 10° применение метода РМУ позволяет получать информацию о неоднородностях с линейными размерами от 1 до 75 nm [8–10]. Экспериментальные кривые получены при использовании рентгеновской малоугловой установки с коллимационной системой по Кратки. Введены коллимационные поправки на высоту и ширину пучка. Значения интенсив-

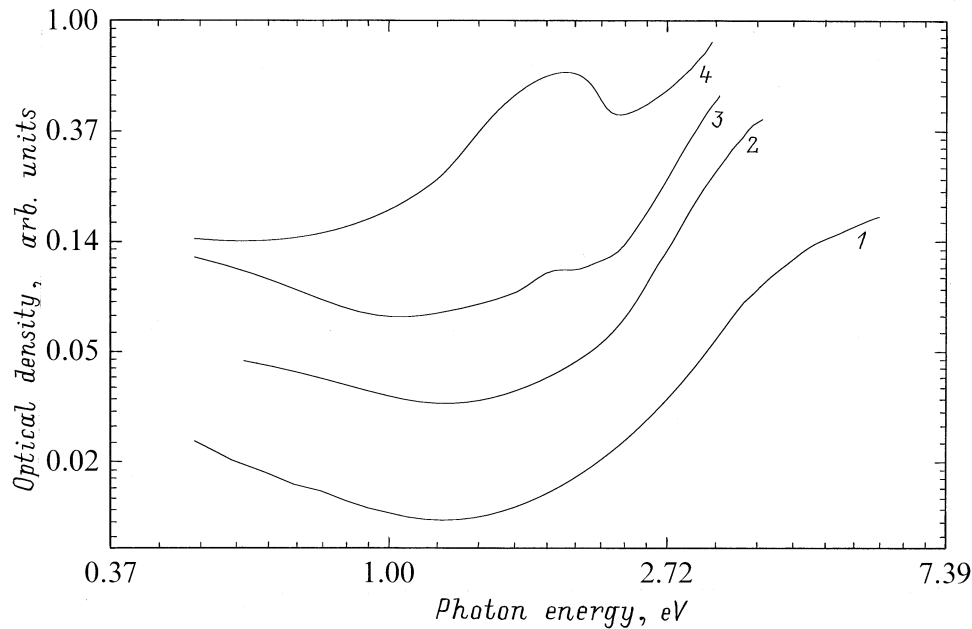


Рис. 1. Спектральная зависимость оптической плотности аморфного гидрированного углерода, легированного медью с концентрацией, at.% Cu: 1 — 0, 2 — 9, 3 — 14, 4 — 24.

ности выражены в абсолютных электронных единицах. В качестве эталона использовалось особо чистое кварцевое стекло, для которого интенсивность рассеяния тепловыми флуктуациями плотности $I_p(0)$ равна 0.552 e.u./\AA^3 . Измерения интенсивности РМУ осуществлялись с точностью $\pm 1\%$.

РФА осуществлялся на дифрактометре "Phillips" при $\text{CuK}\alpha$ излучении в интервале углов рассеяния 2θ от 5 до 180° . ПЭМ и электронография осуществлялись на ЭМ-100. Спектры пропускания образцов $a\text{-C:H:Cu}$ исследовались с помощью спектрофотометра Хитачи-U3410.

1.1. Методика получения пленок $a\text{-C:H}$ и $a\text{-C:H:Cu}$. Для получения пленок $a\text{-C:H}$, легированных медью, применялось ионно-плазменное сораспыление пиролитической графитовой и медной мишеней в атмосфере аргон-водородной (4:1) плазмы [11]. Начальная температура подложки до осаждения пленки составила 200°C . Скорости роста слоев составляли 250–350 nm/h. Состав и толщины слоев контролировались методом вторичной ионной масс-спектропии и эллипсометрии.

В данной работе исследовались исходные пленки $a\text{-C:H}$ без меди и пленки $a\text{-C:H:Cu}$ с содержанием меди 9, 12, 14, 15, 16, 17, 18 и 24 at.% Cu. Толщина пленок составляла от 2 до $4.5 \mu\text{m}$ для исследования методами РФА и РМУ, а для ПЭМ и оптики 30–100 nm. Для изучения структуры пленок методом РМУ были приготовлены плоскопараллельные полированные пластинки из монокристаллического Si толщиной $100 \mu\text{m}$, на которые наносились пленки $a\text{-C:H}$ и $a\text{-C:H:Cu}$. Выбор Si подложки был обусловлен отсутствием (кроме фонового) рассеяния кремнием в области углов исследования методом РМУ.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Спектроскопические данные о возбуждении поверхностных плазменных колебаний. На рис. 1 представлена типичная картина оптической плотности пленки аморфного $a\text{-C:H:Cu}$. Для нелегированного образца зависимость оптической плотности от частоты претерпевает характерное для аморфного материала размытие в высокочастотной области спектра. Аппроксимация формулой Тауца зависимости края поглощения от длины волны дает значение энергии запрещенной зоны порядка 2–2.1 eV. Из рис. 1 следует также, что с ростом концентрации меди край поглощения модифицируется полосой поглощения, что приводит при росте концентрации к увеличению наклона рассматриваемой зависимости в высокочастотной области спектра. Это явление сопровождается появлением с ростом концентрации меди другой заметной полосы поглощения, лежащей в центральной части спектра. Отсутствие полос поглощения в промежуточной области спектра свидетельствует о формировании оптических свойств аморфного гидрированного углерода, легированного медью, двумя типами наноразмерных частиц и об отсутствии в образце оптически активных металлических частиц с размерами, превышающими длину волны использовавшегося при измерениях излучения. Анализ экспериментальных данных с помощью формализма лорентцевых осцилляторов [12] показывает, что формирование полосы поглощения, центр которой находится вблизи 2 eV (1.8 eV), может быть приписано возбуждению поверхностного плазмона в сферических частицах (формфактор 1/3), а изменение поглощения в области хвоста в высокочастотной области спектра (полоса поглощения с максимумом вблизи 3.5 eV) может

быть приписано возбуждению поверхностных плазмон в несферических проводящих включениях, таких как двумерные образования или их агрегаты (формфакторы $1/2$, $1/2$, 0 , соответствующие возбуждению поверхностного плазмона в вытянутых цилиндрических частицах при направлении электрического поля электромагнитной волны поперек оси цилиндра). Отметим, что поскольку последние значения резонансных частот близки к частоте поверхностного плазмона меди (3.5 eV) [13], то это также позволяет приписать наличие таких резонансов возбуждению поверхностного плазмона в плоских проводящих наноразмерных включениях на основе меди (формфакторы $1, 0$). С использованием теории ограничения длины свободного пробега электрона размерами кластера [12] удается определить средние размеры медьсодержащих кластеров различной формы из положения на спектре максимумов поглощения. Для определения размеров использовалось значение диэлектрической проницаемости матрицы $\epsilon_m = 4.62$, определенное эллипсометрически для нелегированной пленки при энергии 1.96 eV . Параметры массивной меди $\omega_p = 1.35 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$, $\tau_{\text{inf}} = 6.9 \cdot 10^{-15} \text{ s}$ и $l_{\text{inf}} = 11 \text{ nm}$ брались из работы [14]. Получено, что времена релаксации для несферических проводящих частиц изменяются в широких пределах от $3.4\text{--}4.0 \cdot 10^{-16} \text{ s}$ для энергии $3.5\text{--}3.6 \text{ eV}$ до величины, близкой к времени релаксации массивной меди, а соответствующие им геометрические размеры — $(0.57\text{--}0.72 \text{ nm})\text{--}10 \text{ nm}$. Для частиц сферической формы также сохраняется аналогичная ситуация: время релаксации для частоты резонанса — $3 \cdot 10^{-16} \text{ s}$ и размер частиц — $0.52\text{--}10 \text{ nm}$.

2.2. Данные метода РФА и электронографии. Рентгенограммы пленок с медью выявляют широкие дифракционные максимумы, которые соответствуют межплоскостным расстояниям $2.08, 1.808, 1.278, 1.090 \text{ \AA}$. Этот набор позволяет установить, что в исследуемых пленках присутствует в некотором количестве металлическая медь (ASTM N4–836), относящаяся к кубической сингонии. По полуширине рефлексов дифрактограммы ($\sim 1.5^\circ$) оценка средних размеров кристаллов Cu по первому и второму пикам дает значения $6, 5, 6.4 \text{ nm}$ при содержании меди $9, 14$ и 24 at.\% Cu соответственно. Следовательно, магнетронное сораспыление медной и графитовой мишеней приводит к образованию медных нанокластеров, внедренных в а-С:Н. Их размеры $5\text{--}6 \text{ nm}$ мало меняются с ростом концентрации меди, что хорошо коррелирует с оптическими данными, приведенными выше, и с работой [4]. Однако, судя по увеличению интенсивности первого пика ($158:293:1449$), их количество значительно возрастает с увеличением концентрации меди. (Следует отметить, что в нашем случае толщина исследуемых пленок весьма далека от оптимальной толщины, необходимой для прецизионного количественного РФА).

Изучение исходных пленок без меди методом электронографии позволило зафиксировать только два размытых рефлекса, характерные для аморфизированного графита с плотностью 2.265 g/cm^3 [15]. В работе [12] на основе

анализа электронографических данных в отличие от настоящего исследования было продемонстрировано присутствие в этих исходных пленках некоторого количества нанокристаллических алмазоподобных и графитоподобных образований.

2.3. Интегральные характеристики метода РМУ. Оценка интегральных характеристик, таких как корреляционная длина

$$l_{\text{cor}} = 2 \int_0^{\infty} \gamma(r) dr$$

$$= \pi \left(\int_0^{\infty} sI(s) ds \right) / \left(\int_0^{\infty} s^2 I(s) ds \right)$$

и радиус инерции рассеивающих частиц

$$R_g^2 = \left(\int_0^L p(r)r^2 dr \right) / \left(2 \int_0^L p(r) dr \right)$$

(где $\gamma(r)$ корреляционная функция, $p(r) = r^2\gamma(r)$, L — максимальное расстояние в частице) для пленок с содержанием $0\text{--}24 \text{ at.\% Cu}$, позволяет сделать вывод, что интегральные размеры рассеивающих частиц практически неизменны. На рис. 2, а представлены концентрационные зависимости интегрального радиуса инерции R_g и корреляционной длины l_{cor} .

Корреляционная длина сначала меняется незначительно. Только для 24 at.\% эта величина немного больше соответствующего радиуса инерции. Это может свидетельствовать как о том, что рассеивающие частицы существенно неоднородны и далеки от сферичности (для однородной сферы с таким радиусом инерции корреляционная длина должна быть почти в 2 раза больше), так и о значительной полидисперсности рассеивающих частиц.

Приближенная оценка удельной поверхности раздела по соотношению Порода $S_{sp} = 4\omega/l_{\text{cor}}$ представлена на рис. 2, б. В пленке, не содержащей медь, удельная поверхность раздела составляет $4.5 \text{ m}^2/\text{cm}^3$. В легированных медью пленках величина S_{sp} на порядок больше и составляет от 40 до $76 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, увеличиваясь пропорционально содержанию меди. Такие высокие значения удельной поверхности обычно наблюдаются только в объектах, имеющих кластеры, образованные из наноразмерных частиц [10]. Однако морфология поверхности раздела, форма и геометрические параметры частиц, образующие эту поверхность, изменяются значительно в зависимости от содержания меди в пленках.

2.4. Распределение частиц по размерам. В большинстве методов определения функции распределения рассеивателей по размерам постулируется определенная форма (и внутренняя структура) рассеивателей. В нашем случае, что следует из анализа оптических данных, в материале присутствуют рассеиватели разной формы, а именно плоские частицы, сфери-

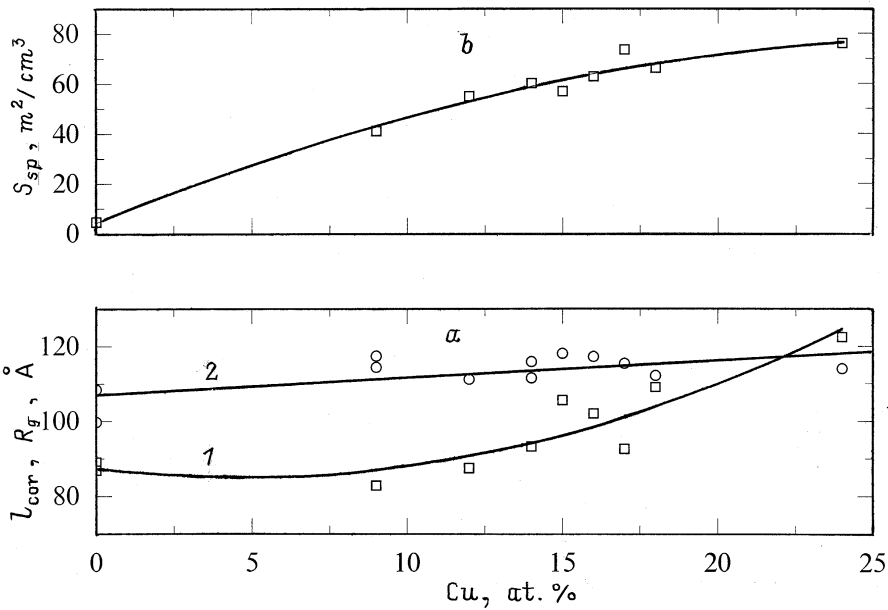


Рис. 2. Концентрационные зависимости: *a* — корреляционная длина l_{cor} (1) и интегральный радиус инерции R_g (2); *b* — удельная поверхность раздела S_{sp} .

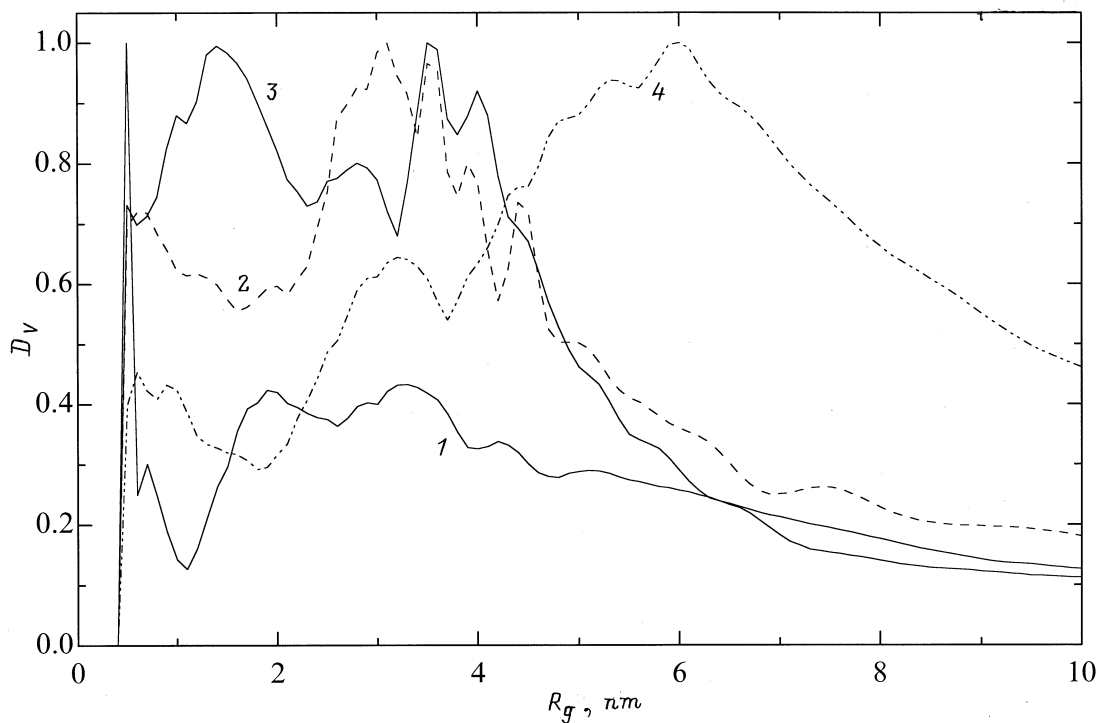


Рис. 3. Функция распределения рассеивателей для различных концентраций меди, ат. % Cu: 1 — 0, 2 — 9, 3 — 14, 4 — 24. (Оценка полидисперсности для глобулярных частиц по Плавнику [16,17]. R_g — радиус инерции частицы).

ческие медные частицы и их агрегаты. Для полидисперсных систем в [16,17] предложен метод приближенной оценки функции распределения размеров рассеивателей по радиусам инерции. На рис. 3 изображена функция распределения рассеивателей, содержащихся в a -C:H:Cu. Это распределение неплохо коррелирует

с данными, полученными как из обработки оптических спектров, так и методами РФА и ПЭМ. Наличие максимума на функции распределения для размера 0.5 nm можно связать с рассеянием рентгеновского излучения на графитоподобной составляющей скелета a -C:H.

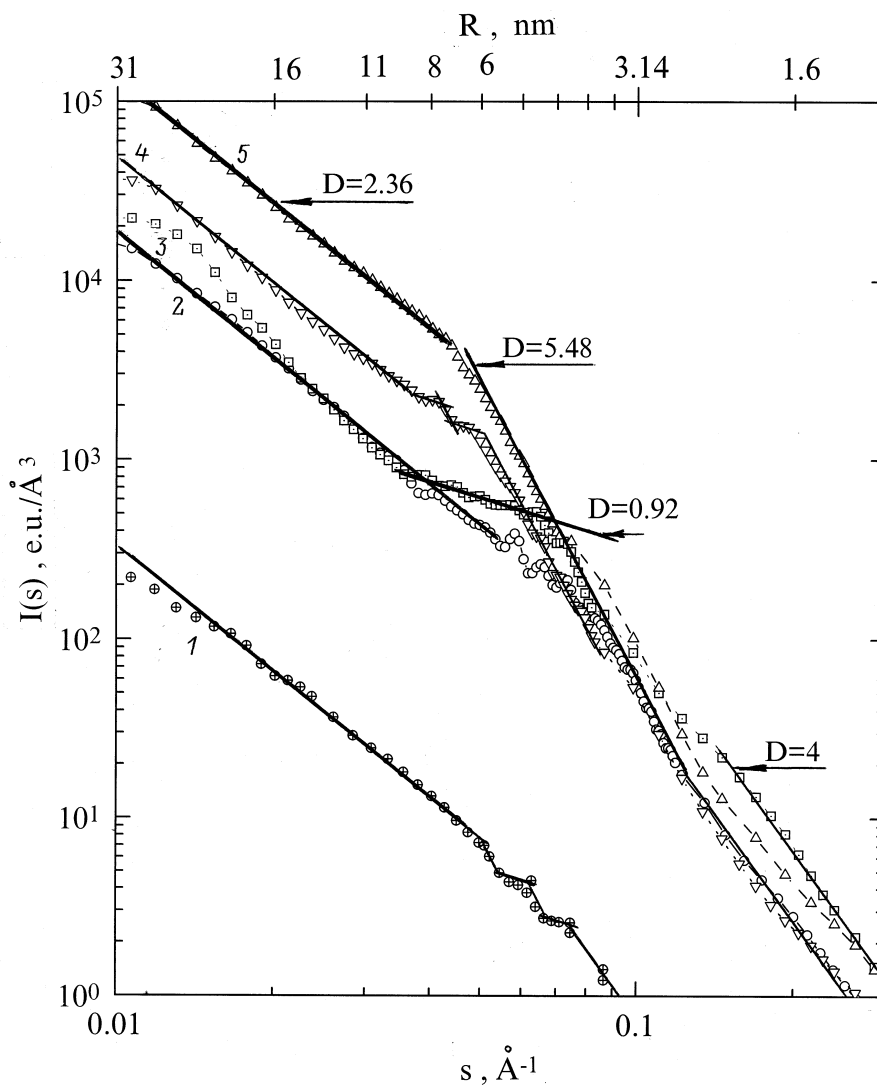


Рис. 4. Зависимость интенсивности рассеяния $I(s)$ от волнового вектора s в двойных логарифмических координатах (нижняя ось s , верхняя ось $R = \pi/s$) при различных концентрациях меди, at.% Cu: 1 — 0, 2 — 9, 3 — 14, 4 — 18, 5 — 24. Указаны значения фрактальной размерности D .

Из рисунка видно, что введение 9 at.% Cu в основном декорирует особенности исходной, нелегированной пленки. Медь проявляется в сильно диспергированном состоянии (видна серия максимумов, соответствующих размерам, меньшим 5 nm). Введение 14 at.% Cu приводит к появлению интенсивного максимума при 1.5 nm. Кроме этого, наблюдается тенденция к коагуляции (или кристаллизации), что проявляется в уменьшении пика при 2.8 nm и увеличении пика при 4 nm. Отметим, что величина ординаты для 6 nm больше при 9 at.% Cu, что коррелирует с данными РФА.

Присутствие на зависимости широкого максимума, соответствующего для 24 at.% Cu значению 6 nm, свидетельствует о преимущественном переходе меди из сильно диспергированного состояния, в котором она находится при малых концентрациях, в кристаллическое состояние с размерами 5–7 nm при 24 at.%.

2.5. Фрактальные размерности и ПЭМ. Метод РМУ представляет уникальную возможность для определения фрактальной размерности агрегатов (распределение массы в пространстве) [10,18], которая может быть оценена из наклона графика $I(s)$ от s в логарифмических координатах, так как $I(s) = As^{-D}$. Рассмотрим зависимость $\log[I(s)]$ от $\log[s]$, где D — фрактальная размерность (рис. 4). Для удобства восприятия на рисунке сверху приведена ось, соответствующая разрешению прямого пространства $R = \pi/s$. На рисунке отчетливо выделяются четыре характерных участка в единицах R . Первый — до 9.5 nm, второй — 9.5–4 nm, третий — 4–2.6 nm, четвертый — менее 3 nm, дающий информацию о рассеянии поверхностью самых мелких частиц, из которых и состоят агрегаты. Отметим, что основные особенности на кривых симбатны с участками на зависимости интенсивности рассеяния для нелеги-

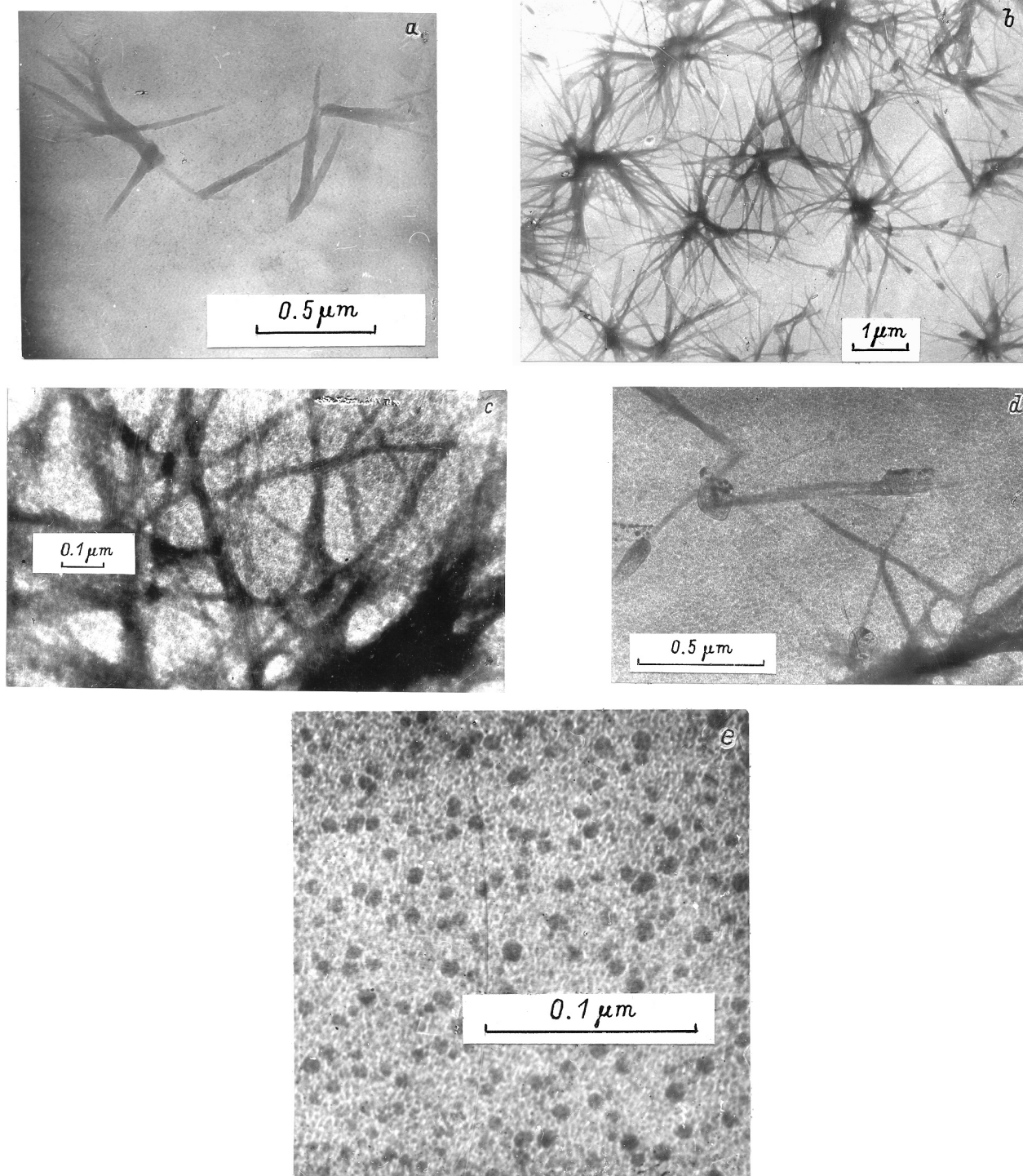


Рис. 5. ПЭМ снимки аморфного гидрированного углерода, легированного медью: *a* — нелегированный образец (увеличение 60.000); *b* — 9 и 14 at.% Cu (увеличение 12.000); общий план для 14 at.%: видны образования на концах лучей; для 9 at.% таких образований на концах лучей нет; *c* — 9 at.% Cu (увеличение 120.000); структура усов разрешается, видны отдельные цепочки эллипсов; *d* — 14 at.% Cu (увеличение 60.000); отдельный фрагмент; структура усов не разрешается; хорошо видны начальные кристаллические образования на концах трубки; *e* — 24 at.% Cu (увеличение 480.000); радиально симметричные нанокластеры на фоне отдельных сферических образований.

рованного образца, в то время как для легированных образцов происходит лишь значительное увеличение интенсивности рассеяния от 250 до 10^5 е.л./ \AA^3 при введении до 24 at.% Cu.

Сравнивая зависимости для не содержащей медь пленки и пленки, содержащей 9 at.% Cu, можно отметить абсолютное совпадение фрактальных значений практически во всем диапазоне s . Основные отличия в ходе кривых проявляются в интервале от 9.5 до 4 nm. Там, где у нелегированной пленки намечаются "ступеньки", для пленки с 9 at.% Cu наблюдаются три четких осцилляции с периодом 0.007\AA^{-1} . Если на ПЭМ снимках исходных пленок видны только редкие прямолинейные образования шириной 10 nm и длиной до $1 \mu\text{m}$ (рис. 5, *a*), то на снимках (рис. 5, *b*) пленок с концентрацией 9 at.% Cu наблюдается большое количество усов и многолучевых звезд. Как правило, у звезд наблюдается 5–6 лучей. При увеличении 120.000 (рис. 5, *c*) можно увидеть, что структура лучей неоднородна. Они представляют собой цепочки выстроенных в линию вытянутых эллипсов или ромбов, соприкасающихся ребрами. В центре ромбов просматривается светлое углеродное ядро. Среднее расстояние между этими ядрами (45 nm) соответствует упомянутому периоду осцилляций.

Легко видеть, что увеличение содержания меди до 14 at.% приводит к качественно новым особенностям в интервале от 8.6 до 4.9 nm. На зависимости в указанном интервале наблюдается наклон с $D = 0.92$. Осцилляции на зависимости немного сглаживаются, что, по-видимому, свидетельствует о том, что при этой концентрации формируется более толстый слой меди, декорирующий эти цепочки, чем для случая концентрации 9 at.% Cu. Действительно, на ПЭМ снимках с 14 at.% Cu внутренняя структура усов уже практически не разрешается, так как они покрыты сплошным слоем меди. Ширина усов тоже практически не изменяется. Кроме этого, в малых углах появляется участок с размерностью $D = 3.78$, что, по-видимому, можно связать с кристаллизацией меди в более крупные ограниченные частицы, которые наблюдаются на концах лучей (рис. 5, *d*). Пространство между эллипсами заполняется медью, шероховатости сглаживаются и образуются металлические проводящие трубки, внутри которых находятся углеродные ядра. Вероятно, именно многочисленным образованиям таких трубок приводят к значительному увеличению проводимости этих пленок и к открывающимся возможностям применения этих пленок в электронике.

При 18 at.% Cu участок с размерностью $D = 0.92$ значительно уменьшается, и при приближении к 24 at.% Cu вообще не наблюдается.

При 24 at.% Cu, как видно из рисунка, общая форма зависимости на первом и третьем участках симбатна исходной. Однако в центре наблюдается протяженный (7.3–2.1 nm) участок с размерностью $D = 5.48$. Это хорошо коррелирует как со средним размером кристаллической фазы, равным 6.4 nm по данным РФА, так и с широким максимумом при 6–10 nm на функции

распределения частиц по размерам. Эти кластеры равномерно расположены в объеме, что хорошо согласуется со стандартной фрактальной размерностью $D = 2.36$. Действительно, из ПЭМ снимков видно (рис. 5, *f*), что на общем фоне из мелких сферических частиц в 3 nm имеется большое количество более плотных практически сферических кластеров диаметром 11 nm. Эти кластеры образованы из центральной сферы, радиально окруженной пятью-шестью сферами.

Приведенные данные свидетельствуют в пользу интеркаляционной гипотезы легирования $a\text{-C:H}$ медью при относительно малых ее концентрациях и о коагуляции меди в капли при высоких. Сворачивание меди в капли способствует разрушению каналов протекания электрического тока и уменьшению электропроводности, а также модификации описанных выше оптических свойств за счет поглощения света поверхностными плазмонами в сферических и несферических медных нанокластерах.

2.6. Анализ функций $f(r)$ и $p(r)$. Функция $\gamma(r)$, а также получаемая из нее функция $p(r)$ связаны как с геометрией формы частицы (они количественно описывают набор отрезков, соединяющих элементы объема частицы), так и с распределением внутрочастичных неоднородностей. Так для однородного шара радиуса R функция $p(r)$ достигает максимума при r_m , причем $r_m/2R = 0.525$. При $r > 2R = L$ функция $p(r) = 0$. Значение r_m/L может служить одним из критериев анизотропии формы частицы. В случае сплюснутых частиц удобно использовать функцию $f(r) = r\gamma(r)$, так как в случае ламелярных частиц число расстояний в плоскости равно $2\pi r\gamma(r) = 2\pi p(r)/r$ [19].

Для анализа формы и размеров агрегатов из рассеивателей, которые мы оценили выше, рассмотрим функцию $f(r)$ (рис. 6). Отметим, что ордината линии I на рис. 6 увеличена в 5 раз по сравнению с исходной (линия $1a$), а ордината для 24 at.% уменьшена в 50 раз (линия 4).

Анализ поведения функции $f(r)$ для исходной пленки и его сравнение с известными литературными данными [19], а также выполненный расчет позволяют сделать вывод о том, что агрегаты из наночастиц, присутствующих в $a\text{-C:H}$, близки по форме к сплюснутому трехосному эллипсоиду с осями $a : b : c = 3.6 : 10.7 : 29.2 \text{ nm}$ [20]. Даже предварительный расчет для рассеяния на агрегате в форме плоского диска диаметром 29.2 nm и толщиной 3.6 nm демонстрирует удовлетворительное соответствие между экспериментальными (кривая I) и расчетными данными (кривая 5).

Из рисунка также следует, что введение 9 и 14 at.% Cu практически не влияет на положение первого максимума (3.4 и 3.2 nm), однако появляется второй максимум зависимости $f(r)$ приблизительно при 8.8 и 11.2 nm соответственно. Причем, как показывает расчет, максимальное расстояние в частице, оцененное по хвосту функции $f(32 \text{ nm}) = 0$, увеличилось по сравнению с нелегированным образцом на 3 nm. Это увеличение расстояния до 32 nm означает, что введение уже 9 at.% Cu

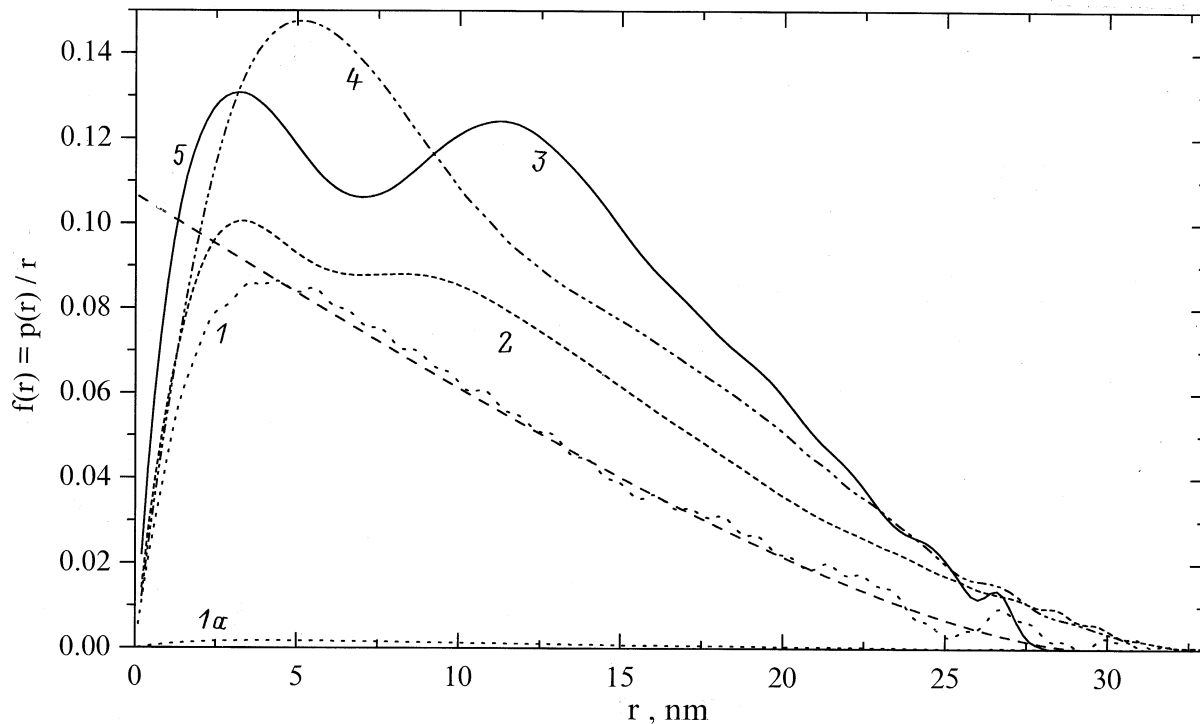


Рис. 6. Функция $f(r) = p(r)/r$ для аморфного гидрированного углерода, легированного медью с концентрацией, at.% Cu: 1a — 0 (исходная зависимость), 1 — 0 (ордината увеличена в 50 раз), 2 — 9, 3 — 14, 4 — 24 (ордината уменьшена в 50 раз), 5 — (расчет для плоского диска диаметром 29.2 nm, толщиной 3.6 nm).

приводит к образованию у агрегата внешней медьсодержащей оболочки толщиной 1.5 nm.

Возникновение второго максимума на зависимости $f(r)$ для 9 и 14 at.% Cu соответствует нарастанию медного слоя по двум плоскостям эллипса сначала до 2.7 nm, а потом до 3.8 nm с обеих сторон.

Для 24 at.% Cu форма зависимости $f(r)$ позволяет заключить, что частицы приобретают форму вытянутого эллипса вращения с осями 11:11:33 nm. Максимум $f(r)$ такого эллипса должен находиться при 5.5 nm, что и видно на рисунке.

Анализ отношения r_m/L функции $p(r)$ для 0, 9, 14 и 24 at.% Cu приводит к последовательности 0.3, 0.4, 0.48, 0.5 соответственно, что дает нам основание для предположения о том, что частицы все более округляются, обрастая оболочкой по плоскостям. Это приближает их форму к сфере, так как для однородной сферы $r_m/L = 0.525$ [20].

Нельзя также исключить, что такие особенности в строении агрегата существуют уже для нелегированной пленки, а с увеличением концентрации меди происходит лишь их декорирование (например, по интеркаляционному механизму) атомарной медью или более крупными медными нанокластерами. С дальнейшим увеличением концентрации меди до 24 at.% функция $f(r)$ снова приобретает вид, характерный для рассеяния однородным эллипсоидом вращения [20].

Таким образом, медь, являясь карбидообразующим материалом, переходя в матрицу аморфного гидрированного углерода, занимает в ней позиции, обладающие минимальной энергией, т.е. в процессе формирования пленки происходит упорядочение, приводящее как к абсорбции единичных атомов меди фрагментами графитоподобных структур с типичными размерами (радиусом корреляции) порядка единицы нанометров [9], так и при отсутствии незанятых фрагментов в ближайшем окружении термализующихся медных атомов к формированию нанокристаллов меди. В процессе абсорбции атомов меди матрицей, наноразмерные графитоподобные агрегаты, содержащие абсорбированные атомы меди, пространственно повторяют геометрические особенности более крупных структурных элементов, содержащихся в исходной матрице. Эти образования визуализированы нами с помощью ПЭМ и исследованы с помощью РМУ. Механизм формирования нанокластеров обоих типов приводит как к увеличению поверхности межфазного разрыва, так и к увеличению удельной поверхности ансамблей нанокластеров, содержащих медь. Последнее в свою очередь приводит к резкому увеличению сечения рассеяния рентгеновских лучей как массивными медными нанокластерами, так и графитоподобными кластерами, содержащими абсорбированную медь, а также к возбуждению специфических для рассматриваемых объектов колебаний поверхностных плазменных волн,

локализованных на нанометровых масштабах и детектируемых спектроскопически. Взаимодействие поверхностных слоев приводит к изменению и взаимозависимости состояний формирующихся в процессе синтеза материала нанофаз, что приводит к перестройке структуры сети медьсодержащих кластеров и к существенной модификации как высокочастотных, так и низкочастотных свойств слоев при концентрации легирующей добавки, соответствующей порогу протекания.

В заключение сформулируем следующие выводы.

Обнаружена корреляция между спектральными, электрическими и структурными свойствами a -C:H:Cu.

Результаты проведенного исследования оптических свойств аморфного гидрированного углерода, легированного медью, свидетельствуют о существовании двух типов оптически активных проводящих наноразмерных включений на основе меди — сферических капель и "плоских" — цилиндрических медьсодержащих кластеров. Существование в исследованном материале медных структур с характерными размерами, близкими к размерам, полученным из анализа оптических данных, подтверждается данными РФА и РМУ.

В пленках сформирована развитая поверхность раздела, образованная в основном наночастицами размером 0.5 nm, что следует как из анализа функции распределения частиц по размерам, так и из анализа кривых интенсивности РМУ.

При введении в a -C:H медь декорирует возникающие там в процессе синтеза углеродные образования (агрегаты). Медь также входит в агрегаты в виде нанокластеров с характерными размерами в несколько нанометров.

Работа выполнена в рамках Российской научно-технической программы "Фуллерены и атомные кластеры" и при финансовой поддержке РФФИ (проект № 97-03-32273а).

Список литературы

- [1] J.C. Angus, C.C. Hayman. *Science* **241**, 8, 913 (1988).
- [2] C. Laurent, E. Kay. *J. Appl. Phys.* **65**, 4, 1717 (1989).
- [3] N.E. Bazieva, S.G. Yastrebov, V.F. Masterov, A.V. Prichodko. *Mol. Mat.* **4**, 143 (1994).
- [4] V.I. Ivanov-Omskii, A.V. Tolmatchev, S.G. Yastrebov. *Phil. Mag.* **V73**, 4, 715 (1996).
- [5] Е.С. Солдатов, В.В. Ханин, А.С. Трифонов. *УФН* **168**, 2, 217 (1998).
- [6] В.И. Иванов-Омский, В.И. Сиклицкий, С.Я. Ястребов. *ФТТ* **40**, 3, 185 (1998).
- [7] M.V. Baidakova, V.I. Ivanov-Omskii, A.A. Suvorova, A.A. Sitnikova, V.I. Siklitsky, A.V. Tolmatchev, S.G. Yastrebov. In: *Proc. of the Inter. Symposium "Nanostructures: Physics and Technology: 97"*. St. Petersburg (1997). P. 383.
- [8] Д.И. Свєргун, Л.Ф. Фейгин. *Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние*. Наука, М. (1986). 280 с.
- [9] Т.Н. Василевская, Р.И. Захарченя. *Неорган. материалы* **31**, 4, 754 (1995).
- [10] Т.Н. Василевская, Р.И. Захарченя. *ФТТ* **38**, 10, 3129 (1996).
- [11] В.И. Иванов-Омский, А.Б. Лодыгин, С.Г. Ястребов. *ФТТ* **37**, 6, 1693 (1995).
- [12] V.I. Ivanov-Omskii, V.I. Siklitsky, A.A. Sitnikova, A.A. Suvorova, A.V. Tolmatchev, T.K. Zvonariova, S.G. Yastrebov. *Phil. Mag.* **V76**, 6, 973 (1997).
- [13] К. Борен, Д. Хафмен. *Поглощение и рассеяние света малыми частицами*. Мир, М. (1986). 660 с.
- [14] P.V. Johnson, R.W. Christy. *Phys. Rev.* **V6**, 12, 4370 (1972).
- [15] Р. Хейденрайх. *Основы просвечивающей электронной микроскопии*. Мир, М. (1966). 466 с.
- [16] Г.М. Плавник. *Кристаллография* **24**, 737 (1979).
- [17] Г.М. Плавник. *Кристаллография* **29**, 210 (1984).
- [18] Р. Жюльен. *УФН* **157**, 2, 339 (1989).
- [19] A. Guinier. *Small-angle scattering of X-rays*. J. Wiley, N.Y. (1955). 268 p.
- [20] O. Glatter. *J. Appl. Cryst.* **12**, 166 (1979).