

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 539.21+539.234+539.264

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.005

ЛАЗЕРНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК

Насрат Азизулах¹, Азими Нелаб², Владимир Александрович Плотников^{3†},
Сергей Викторович Макаров⁴

^{1,2} Серепульский университет, Афганистан

^{3,4} Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, 656049, Барнаул, Россия

¹ nasrataziullah@gmail.com

² nasrataziullah@gmail.com

³ plotnikov@phys.asu.ru[†], <https://orcid.org/0000-0001-7051-1082>

⁴ makarov@phys.asu.ru

Аннотация. Лазерный метод прямого испарения углеродных мишеней в интервале энергий лазерного излучения 4–6 Дж позволяет получить парогазовую фазу углерода с преимущественной sp^3 -гибридизацией электронов. В ходе конденсации такого углерода на аморфную подложку из силикатного стекла осуществляется поатомная сборка тетрагональных алмазоподобных кластеров в виде двумерной пленки, в которой концентрация графитоподобных кластеров, сформированных углеродом за счет sp^2 -связей, существенно ниже. То есть структура такой пленки представляет собой композиционный материал, в котором свойства композита будут зависеть от соотношения алмазоподобной и графитоподобной фаз. Проведенные исследования структурного состояния углеродных алмазоподобных пленок подтверждают наличие как алмазоподобных, так и графитоподобных кластеров размером не более 1 нм. Электронная микроскопия надежно фиксирует тетрагональные (алмазоподобные) кластеры. Дифракция электронов свидетельствует, что кристаллографические параметры – межплоскостные расстояния плоскостей (111) и (220) $d_{111}=0,207$ нм, $d_{220}=0,119$ нм примерно соответствуют алмазным, равными соответственно для крупнокристаллического алмаза $d_{111}=0,205$ нм и $d_{220}=0,125$ нм. Если электронная микроскопия не позволяет зафиксировать графитоподобные кластеры в структуре пленки, то Раман-спектроскопия, фиксирующая G-пик около 1600 см^{-1} и D-пик, так называемая D-мода из-за разупорядочения в графите (disorder peak). Линия около 1393 см^{-1} в спектрах комбинационного рассеяния света, идентифицирует наличие графитоподобных кластеров с разупорядоченной укладкой графеновых плоскостей.

Ключевые слова: углеродные пленки, алмазоподобные кластеры, графитоподобные кластеры, sp^2 -, sp^3 -гибридизация, Раман-спектроскопия.

Для цитирования: Насрат Азизулах, Азими Нелаб, Плотников В.А., Макаров С.В. Лазерный метод получения углеродных алмазоподобных тонких пленок // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 4. С. 463–469. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.005.

Original article

LASER METHOD FOR PRODUCING CARBON DIAMOND-LIKE THIN FILMS

Nasrat Azizullah¹, Azimi Nelab², Vladimir A. Plotnikov^{3†}, Sergey V. Makarov⁴

^{1,2} Serepul University, Afghanistan

^{3,4} Altai State University, Lenin Pr., 61, Barnaul, 656049, Russia

¹ nasrataziullah@gmail.com

² nasrataziullah@gmail.com

³ plotnikov@phys.asu.ru[†], <https://orcid.org/0000-0001-7051-1082>

⁴ makarov@phys.asu.ru

Abstract. The laser method of direct evaporation of carbon targets in the range of laser radiation energies of 4-6 J makes it possible to obtain a vapor-gas phase of carbon with predominant sp^3 -hybridization of electrons. During the condensation of such carbon onto an amorphous silicate glass substrate, tetragonal diamond-like clusters are assembled in the form of a two-dimensional film, in which the concentration of graphite-like clusters formed by carbon due to sp^2 -bonds is significantly lower. That is, the structure of such a film is a composite material in which the properties of the composite will depend on the ratio of diamond-like and graphite-like phases. The conducted studies of the structural state of carbon diamond-like films confirm the presence of both diamond-like and graphite-like clusters with a size of no more than 1 nm. Electron microscopy reliably captures tetragonal (diamond-like) clusters. Electron diffraction indicates that the crystallographic parameters – the interplane distances of the planes (111) and (220) $d_{111} = 0.207$ nm, $d_{220} = 0.119$ nm approximately correspond to diamond, equal respectively for large-crystal diamond $d_{111} = 0.205$ nm and $d_{220} = 0.125$ nm. If electron microscopy does not allow to fix graphite-like clusters in the film structure, then Raman-spectroscopy, which fixes a G-peak of about 1600 cm^{-1} and a D-peak, the so-called D-mode due to disordering in graphite (disorder peak). A line about 1393 cm^{-1} in the Raman scattering spectra identifies the presence of graphite-like clusters with disordered stacking of graphene planes.

Keywords: carbon films, diamond-like clusters, graphite-like clusters, sp^2 , sp^3 -hybridization, Raman-spectroscopy.

For citation: Nasrat Azizullah, Azimi Nelab, Plotnikov, V. A. & Makarov, S. V. (2022). Laser method for producing carbon diamond-like thin films. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 4(19), 463–469. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.005.

Введение

Среди уникальных свойств алмазных материалов можно выделить высокую твердость, которая у некоторых типов алмазов может достигать 80-130 ГПа [1], и высокую теплопроводность, достигающую у монокристаллов алмаза 2200 Вт/(мК) [2]. Эти свойства повторяются в алмазоподобных тонких пленках. Особенности свойств углеродных пленок можно объяснить характером межатомных связей между атомами углерода [3]. Наиболее распространенные химические связи в углероде определяются sp^2 - и sp^3 -гибридизацией электронов. По преимущественному типу связи углеродные пленки могут быть классифицированы как алмазоподобные (diamond-like carbon) или графитоподобные (graphite-like carbon).

Известно [4], что одним из распространенных методов получения алмазоподобных тонких пленок является выращивание пленок алмаза путем парофазного химического осаждения (chemical vapour deposition, CVD), известный со второй половины 20 века. Обычно выращивание алмазных пленок методом CVD осуществляется в реакторе, в котором углерод, поступающий к растущей поверхности алмаза, получают из смеси метана с водородом, активируемой, например, СВЧ-плазмой. CVD-метод получения алмазных пленок является низкопроизводительным процессом. Процесс формирования пленки идет через инкубационную стадию формирования центров кристаллизации алмазной фазы (нуклеацию), причем время ин-

кубационного периода может измеряться часами [5]. Лазерный метод получения пленок относится к высокопроизводительным методам [6].

Экспериментальное получение алмазоподобных пленок наиболее эффективно происходит в процессе поэтапной сборки, например, при конденсации углерода после лазерного испарения углеродной мишени [7]. В этом случае имеется высокая вероятность формирования структур с максимальным числом тетрагональных групп атомов. Оказалось, что механизм образования этих связей (sp^3 -связей) зависит от энергии атомов углерода, осаждаемых на подложку. Доля алмазных sp^3 -связей тем больше, чем больше энергия ионов углерода. Известно, что величина необходимой энергии составляет около 100 эВ. Именно лазерное испарение дает преимущественно sp^3 -связи при конденсации атомов углерода на подложки что обеспечивает получение до 80 % sp^3 -связей в углеродном конденсате [3].

Исследования структурных и фазовых состояний алмазных и алмазоподобных пленок особенно актуально в настоящее время в связи с потребностью современной электроники в новых материалах с уникальными физико-механическими свойствами, которым можно отнести прочность, аномально высокую теплопроводность, полупроводниковые свойства и др. Алмазные и алмазоподобные углеродные пленки, являющиеся носителями этих свойств, очень перспективны в различных практических приложениях. В данной работе рассмотрена

схема лазерного испарения углеродных мишеней и структурное состояние полученных углеродных алмазоподобных тонких пленок.

Экспериментальная установка для получения парогазовой фазы углерода в вакуумном объеме

Установлено, что лазерное испарение мишеней из высокочистого графита, позволяет получить парогазовую фазу углерода с параметрами, обеспечивающими формирование углеродной алмазоподобной пленки с преимущественным содержанием sp^3 -связей. Как уже было показано выше высокая концентрация sp^3 -связей обеспечена высокой энергетикой углерода парогазовой фазы в отличие от, ставшего уже классическим, CVD-метода получения алмазных пленок.

Установка, включающая вакуумную систему ВУП-4 и твердотельный лазер NTS 300, позволяет в широком диапазоне энергий, длительностей и частот лазерных импульсов манипулировать процессами диспергирования и испарения мишеней из высокочистого графита (рис.1). Установка позволяет воздействовать лазерными импульсами на мишени как сфокусированным, так и расфокусированным лазерным излучением.



Рис.1. Экспериментальная установка для получения тонких углеродных пленок, состоящая из вакуумной установки и мощного твердотельного лазера NTS 300

Fig.1. Experimental setup for producing thin carbon films, consisting of a vacuum setup and a high-power NTS 300 solid-state laser

Расфокусированный лазерный пучок вводился в вакуумную камеру (остаточное давление не хуже 10^{-5} торр), где располагались графитовые мишени и подложки из силикатного стекла (рис.2). На графитовой мишени диаметром 5 мм и толщиной около 2 мм расфокусированный лазерный пучок, энергию которого меняли в интервале 4,0-6,0 Дж, создавал пятно диаметром около 3 мм. Время экспозиции составляло около 5 минут. Полученный поток испаряемого углерода осаждался на стеклянные подложки, которые располагались на расстоянии примерно 10 см от мишени и под углом около 30 градусов к оси паро-газового факела, формируя углеродную пленку.

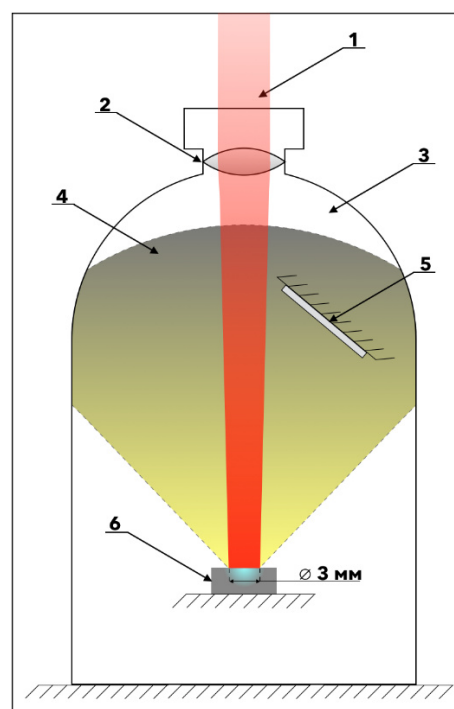


Рис.2. Схема получения алмазной пленки методом прямого испарения углеродных мишеней расфокусированным лазерным лучом: 1 – лазерный пучок; 2 – фокусирующая линза; 3 – вакуумный объем; 4 – углеродная паро-газовая фаза; 5 – стеклянная подложка; 6 – мишень из высокочистого графита

Fig.2. Scheme of obtaining a diamond film by direct evaporation of carbon targets by a defocused laser beam: 1 – laser beam; 2 – focusing lens; 3 – vacuum volume; 4 – carbon vapor-gas phase; 5 – glass substrate; 6 – high-purity graphite target

Полученная алмазоподобная углеродная пленка показана на рис.3. Пленка прозрачна, ее толщина около 400 нм, о чем свидетельствует оптический спектр первого порядка, хорошо видимый на поверхности.

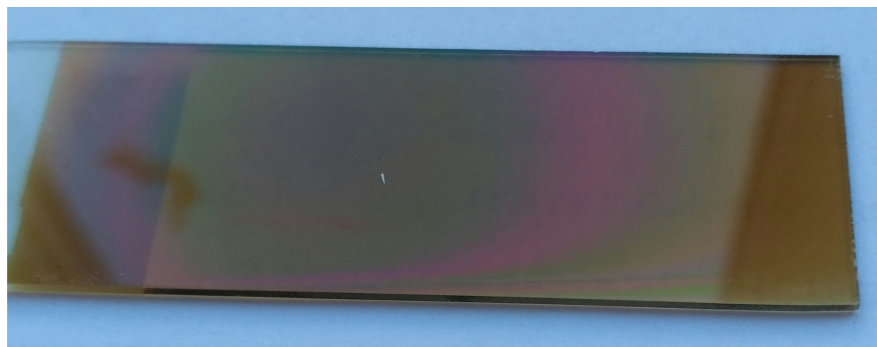


Рис.3. Алмазоподобная аморфная углеродная пленка, нанесенная на подложку из силикатного стекла, полученная лазерным испарением углеродной мишени. Размеры площади, покрытой пленкой $75 \times 26 \text{ мм}^2$

Fig.3. Diamond-like amorphous carbon film deposited on a silicate glass substrate, obtained by laser evaporation of a carbon target. Dimensions of the area covered with film $75 \times 26 \text{ mm}^2$

Структурные исследования и обсуждение результатов

Исследования структуры углеродного конденсата проведены с помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии и анализа спектров комбинационного рассеяния света (Раман-спектроскопии).

Электронная микроскопия. Установлено, что при получении тонкопленочного углерод-

ного конденсата основная структурная составляющая, идентифицируемая дифракцией электронов, является алмазоподобной. Термин алмазоподобность определен, исходя из структуры электронных рефлексов, которые представлены на рис.4 как кольцевые, сильно уширенные, а их положение отвечает параметрам алмазной решетки.

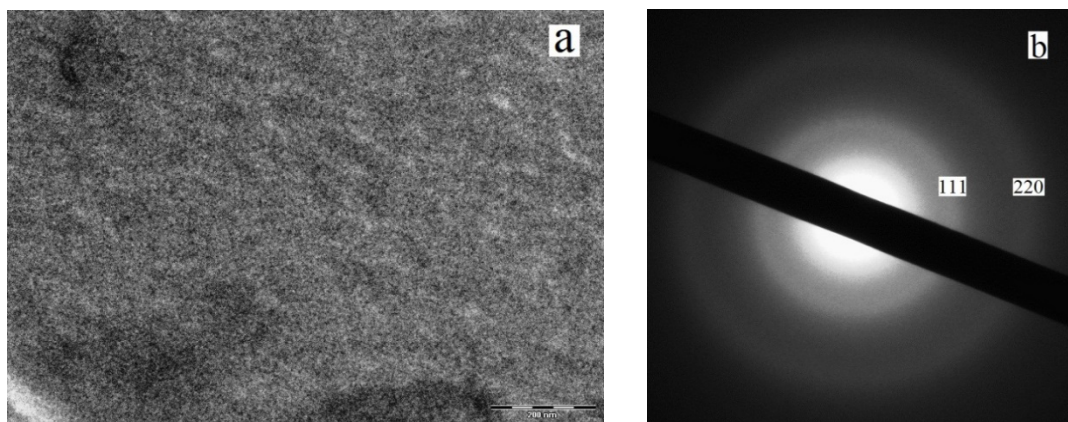


Рис.4. Светлопольное электронномикроскопическое изображение участка пленки (а), электронограмма от участка (б)

Fig.4. Bright-field electron microscope image of a section of the film (a), electron diffraction pattern from the section (b)

Расшифровка электронограмм (рис.2) показала, что материал пленки имеет решетку алмаза, кольца соответствуют дифракции от плоскостей (111) и (220). Межплоскостные расстояния имеют значения соответственно $d_{111}=0,207 \text{ нм}$, $d_{220}=0,119 \text{ нм}$. При сравнении с межплоскостными расстояниями для крупнокристаллического алмаза $d_{111}=0,205 \text{ нм}$ и $d_{220}=0,125 \text{ нм}$ видно, что полученные величины отличаются от табличных значений. В пленке межплоскостное

расстояние d_{111} больше, а d_{220} меньше величин для равновесной решетки. Такое искажение решетки является характерным для алмазоподобных тонких пленок. Например, в работе [8] исследованы тонкие углеродные пленки, полученные лазерным напылением, где получены значения межплоскостных расстояний, равные $d_{111}=0,208 \text{ нм}$, $d_{220}=0,117 \text{ нм}$. В других исследованиях получены близкие значения межплоскостных расстояний, например в [9]

$d_{111}=0,207$ нм. Эти данные позволяют считать, что, скорее всего, межатомные расстояния не изменяются, длина связи С-С остается постоянной, но изменяются углы между связями, как это имеет место в углеродных нанотрубках и фуллеренах [10, 11]. Это приводит к искажению решетки и уменьшению одних межплоскостных расстояний и увеличению других.

Важной особенностью электронограмм является сильное уширение колец. Это свидетельствует о малом размере зерен. Размеры кристаллов алмаза 4-7 нм дают уширенные, но достаточно четкие рефлексы [12, 13], поэтому можно предположить, что в исследуемой пленке размер областей, формирующих дифракционное кольцо существенно меньше, около 1 нм.

Раман-спектроскопия. Раман-спектры (спектры комбинационного рассеяния света) полученных углеродных алмазоподобных пленок приведены на рис.5. Хорошо наблюдается так называемая G-мода, характерная для упорядоченного, бесдефектного кристаллического графита, которая в данном случае смещена к 1600 см^{-1} из-за разупорядочения в графите [14, 15]. Линия около 1393 см^{-1} , так называемая D-мода (disorder peak), связана с разупорядоченными sp^2 -гибридизованными углеродными фазами или нанокристаллическим дефектным графитом [16]. Интенсивность пика D меняется в зависимости от количества ароматических колец в графито-подобных кластерах.

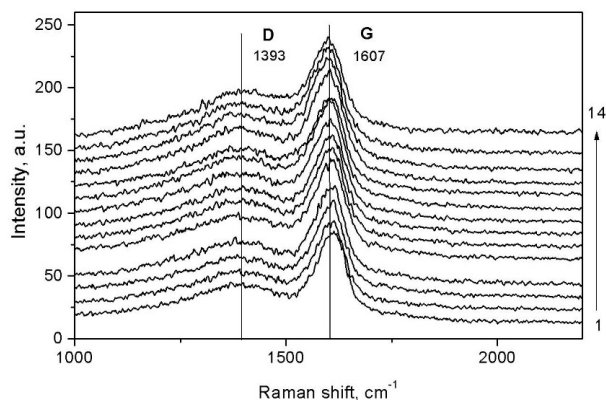


Рис.5. Раман-спектры, полученные при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 325 нм комбинационных спектров в 14 точках вдоль углеродной алмазо-подобной тонкой пленки. Положение линий 1393 см^{-1} и 1610 см^{-1} соответствуют так называемым D- и G-модам графита

Fig.5. Raman spectra obtained by excitation by laser radiation with a wavelength of 325 nm of Raman spectra at 14 points along a carbon diamond-like thin film. The position of the lines 1393 см^{-1} and 1610 см^{-1} correspond to the so-called D- and G-modes of graphite

В нашем случае D-пик аномально уширен и расположен примерно в интервале $1000\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ с максимумом около 1393 см^{-1} (рис.5). Это может свидетельствовать о значительном искажении связей с sp^2 -типом гибридизации. Аномальное уширение D пика может быть связано и с искажением положения графеновых плоскостей друг относительно друга в графитоподобных кластерах по сравнению с их положением в идеальном кристалле графита. В этом же интервале лежит алмазный пик с максимумом 1322 см^{-1} . Таким образом, в структуре алмазоподобной пленки присутствуют не только алмазные (тетрагональные) кластеры, но и графитоподобные кластеры. Концентрация графитоподобных кластеров значительно ниже концентрации алмазоподобных кластеров.

Заключение

Лазерный метод получения углеродных алмазоподобных тонких пленок позволяет эффективно получать алмазоподобные пленки в интервале энергий лазерного излучения 4-6 Дж. В этом диапазоне энергий были получены углеродные алмазоподобные пленки с преобладанием алмазных кластеров. Концентрация графитоподобных кластеров существенно ниже. Структурное состояние такой пленки представляет собой композиционный материал.

Список литературы

1. Sumiya H., Toda N., Satoh S. Mechanical Properties of Synthetic Type IIa Diamond Crystal // *Diamond & Related Materials*. 1997. V. 6, N 12. P. 1841–1846.
2. Olson J.R., Pohl R.O., Vandersande J.W., Zoltan A., Anthony T.R., Banholzer W.F. Thermal conductivity of diamond between 170 and 1200 K and the isotope effect // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 47, N 22. P. 14850–14856.
3. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // *Mater. Sci. Eng.* 2002. V. 37. P. 129–281.
4. Хмельницкий Р.А. Перспективы выращивания монокристаллического алмаза большого размера // *Успехи физических наук*. 2015. Т. 185. № 2. С. 143–159.
5. Stacey A., Aharonovich I., Praver S., Butler J.E. Controlled synthesis of high quality micro/nanodiamonds by microwave plasma chemical vapor deposition // *Diamond & Related Materials*. 2009. V. 18. P. 51–55.
6. Макаров Г.Н. Применение лазеров в нанотехнологии: получение наночастиц и

наноструктур методом лазерной абляции и лазерной нанолитографии // Успехи физических наук. 2013. Т. 183, № 7. С. 673–718.

7. Демьянов Б.Ф., Плотников В.А., Ярцев В.И., Соломатин К.В. Алмазоподобная структура аморфных углеродных пленок // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2016. Т. 13, № 4. С. 437–443.

8. Pappas D.L., Saenger K.L., Bruley J., Krakow W., Cuomo J.J., Gu T., Collins R.W. Pulsed laser deposition of diamond-like carbon films // J. Appl. Phys. 1992. V. 71, N 11. P. 5675–5684.

9. Петров С.А. О механизме зарождения вюрцитной фазы графита в пленках, осажденных в вакууме из лазерно-эрозионной плазмы // Вестник БГУ. Сер. 1. 2012. № 1. С. 43–45.

10. Плотников В.А., Демьянов Б.Ф., Соломатин К.В., Макаров С.В., Ярцев В.И. Атомная структура углеродных нанопленок, полученных конденсацией из паровой фазы // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2013. Т. 10, № 1. С. 50–55.

11. Старостенков М.Д., Лощина И.В., Демьянов Б.Ф. Исследование углеродных наноструктур с использованием потенциала Терцоффа // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2005. Т. 2, № 1. С. 62–67.

12. Hoffman A., Heiman A., Strunk H.P., Christiansen S.H. Microstructure and phase composition evolution of nano-crystalline carbon films: Dependence on deposition temperature // Journal of Applied Physics. 2002. V. 91, N 5. P. 3336–3344.

13. Плотников В.А., Демьянов Б.Ф., Макаров С.В. Влияние синтеза интерметаллических соединений на процессы роста и консолидации нанокристаллов детонационного алмаза // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35, № 20. С. 10–18.

14. Bhargava S., Bist H.D., Sahli S., Aslam M., Tripathi H.B. Diamond polytypes in the chemical vapor deposited diamond films // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. P. 1706–1709.

15. Tuinstra F., Koenig J.L. Raman spectrum of graphite // J. Chem. Phys. 1970. P. 1126–1130.

16. Zaitsev A.M. Optical properties of diamond. Data handbook. Springer, Berlin, 2001. 502 p.

Информация об авторах

Насрат Азизулах – научный сотрудник Серпульского университета.

Азими Нелаб – научный сотрудник Серпульского университета.

В. А. Плотников – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики Алтайского государственного университета.

С. В. Макаров – доктор физико-математических наук, декан Алтайского государственного университета.

References

1. Sumiya, H., Toda, N. & Satoh, S. (1997). Mechanical Properties of Synthetic Type IIa Diamond Crystal. *Diamond & Related Materials*, 6(12), 1841–1846.

2. Olson, J. R., Pohl, R. O., Vandersande, J. W., Zoltan, A., Anthony, T. R. & Banholzer, W. F. (1993). Thermal conductivity of diamond between 170 and 1200 K and the isotope effect. *Phys. Rev. B*, 47(22), 14850–14856.

3. Robertson, J. (2002). Diamond-like amorphous carbon. *Mater. Sci. Eng.*, 37, 129–281.

4. Khmel'nitskiy, R. A. (2015). Perspektivy vyrashchivaniya monokristallicheskogo almaza bol'shogo razmera. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 185(2), 143–159. (In Russ.).

5. Stacey, A., Aharonovich, I., Praver, S. & Butler, J. E. (2009). Controlled synthesis of high quality micro/nanodiamonds by microwave plasma chemical vapor deposition. *Diamond & Related Materials*, 18, 51–55.

6. Makarov, G. N. (2013). Primeneniye lazerov v nanotekhnologii: polucheniye nanochastits i nanostuktur metodom lazernoy ablyatsii i lazernoy nanolitografii. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 183(7), 673–718. (In Russ.).

7. Dem'yanov, B. F., Plotnikov, V. A., Yartsev, V. I. & Solomatin, K. V. (2016). Almazopodobnaya struktura amorfnykh uglerodnykh plenok. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 13(4), 437–443. (In Russ.).

8. Pappas, D. L., Saenger, K. L., Bruley, J., Krakow, W., Cuomo, J. J., Gu, T. & Collins, R. W. (1992). Pulsed laser deposition of diamond-like carbon films. *J. Appl. Phys.*, 71(11), 5675–5684.

9. Petrov, S. A. (2012). O mekhanizme zarozhdeniya vurtsitnoy fazy grafita v plenках, osazhdennykh v vakuume iz lazerno-erozionnoy plazmy. *Vestnik BGU. Ser. 1*, (1), 43–45. (In Russ.).

10. Plotnikov, V. A., Dem'yanov, B. F., Solomatin, K. V., Makarov, S. V. & Yartsev, V. I.

- (2013). Atomnaya struktura uglerodnykh nanoplonok, poluchennykh kondensatsiyey iz parovoy fazy. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 10(1), 50–55. (In Russ.).
11. Starostenkov, M. D., Loshchina, I. V. & Dem'yanov, B. F. (2005). Issledovaniye uglerodnykh nanostruktur s ispol'zovaniyem potentsiala Tertsoffa. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 2(1), 62–67. (In Russ.).
12. Hoffman, A., Heiman, A., Strunk, H. P. & Christiansen, S. H. (2002). Microstructure and phase composition evolution of nano-crystalline carbon films: Dependence on deposition temperature. *Journal of Applied Physics*, 91(5), 3336–3344.
13. Plotnikov, V. A., Dem'yanov, B. F. & Makarov, S. V. (2009). Vliyaniye sinteza intermetallicheskih soyedineniy na protsessy rosta i konsolidatsii nanokristallov detonatsionnogo almaza. *Pis'ma v ZHTF*, 35(20), 10–18. (In Russ.).
14. Bhargava, S., Bist, H. D., Sahli, S., Aslam, M. & Tripathi, H. B. (1995). Diamond polytypes in the chemical vapor deposited diamond films. *Appl. Phys. Lett.*, 67, 1706–1709.
15. Tuinstra, F. & Koenig, J. L. (1970). Raman spectrum of graphite. *J. Chem. Phys.*, 1126–1130.
16. Zaitsev, A. M. (2001). Optical properties of diamond. Data handbook. Springer, Berlin. P. 502.

Information about the authors

Nasrat Azizullah – Researcher, Serepul University.

Azimi Nelab – Researcher, Serepul University.

V. A. Plotnikov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of the Department of General and Experimental Physics, Altai State University.

S. V. Makarov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Dean, Altai State University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 15.11.2022; одобрена после рецензирования 25.11.2022; принята к публикации 29.11.2022.

The article was received by the editorial board on 15 Nov. 22; approved after reviewing 25 Nov. 22; accepted for publication 29 Nov. 22.