## 03,08,11

# Зависимость удельного электросопротивления на переменном токе слоев алмазоподобного углерода в наноструктуре In/DLC//Si/In от толщины DLC

© И.А. Зур<sup>1</sup>, В.Ю. Леоненко<sup>1</sup>, А.К. Федотов<sup>1</sup>, Е.Е. Шманай<sup>1</sup>, А.А. Харченко<sup>1</sup>, Н.И. Горбачук<sup>2</sup>, Е.А. Ермакова<sup>2</sup>, С.С. Титова<sup>3</sup>, О.А. Чувенкова<sup>3</sup>, С.Ю. Турищев<sup>3</sup>, Ю.А. Федотова<sup>1</sup>, С.А. Мовчан<sup>4</sup>

 <sup>1</sup> Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь
 <sup>2</sup> Физический факультет Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь
 <sup>3</sup> Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
 <sup>4</sup> Объединеный институт ядерных исследований, Дубна, Россия
 E-mail: zur.ilya01@gmail.com
 Поступила в Редакцию 29 ноября 2024 г.

Поступила в Редакцию 29 ноября 2024 г. В окончательной редакции 4 января 2025 г. Принята к публикации 14 января 2025 г.

> Посредством анализа спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии наноразмерных DLCпокрытий подтверждено увеличение количества атомов углерода с  $sp^2$ -гибридизацией электронных орбиталей от 8 до 21% при увеличении толщины от 22 до 46 nm. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии зафиксировано незначительное окисление и азотирование поверхности DLC. Предложена эквивалентная электрическая схема для описания частотных зависимостей импеданса слоя DLC и потенциального барьера на границе DLC//Si. Установлено, что удельное электросопротивление DLC в квазистатическом пределе уменьшается от 1000 до 1  $\Omega \cdot$  m при росте толщины от 22 до 71 nm. Зафиксировано, что импеданс структуры In/DLC//Si/In может уменьшаться до 20 раз при варьировании напряжения смещения в диапазоне -4 - +4 V относительно подложки Si.

> Ключевые слова: DLC-покрытие, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, импедансная спектроскопия, эквивалентная схема, зонная диаграмма, удельная электропроводность.

DOI: 10.61011/FTT.2025.02.59977.324

### 1. Введение

DLC (Diamond-like carbon) — метастабильная форма углерода, теплофизические [1], оптические [2] и электрофизические [3,4] свойства которой определяются отношением количества атомов с *sp*<sup>2</sup>- и *sp*<sup>3</sup>-гибридизацией электронных орбиталей. DLC-покрытия нашли применение в широком спектре задач промышленности: износостойкие покрытия [5], просветляющая оптика [6] и биосовместимые покрытия [7,8]. Не так давно область их потенциального применения расширилась — CERN (European Organization for Nuclear Research) и ОИЯИ (Объединенный институт ядерных исследований) ведут исследования по использованию DLC-покрытий в качестве резистивных слоев на электродах газоразрядных детекторов [9]. В рамках этих исследований изучена радиационная стойкость [10] и эрозионная стабильность [11] DLC-покрытий. В работе [3] показано, что удельное сопротивление на постоянном токе DLCпокрытия коррелирует с изменением структуры при увеличении толщины.

Резистивное покрытие коллекторного электрода детектора выполняет роль распределенного тонкопленочного резистора, который ограничивает ток искрового разряда. Закономерно предположить, что эффективность такого покрытия будет во многом определяться такими физическими свойствами, как удельная электропроводность на постоянном и переменном токе и диэлектрическая проницаемость [12].

В связи с этим, безусловную актуальность представляет установление корреляции между толщиной, структурой и электрическими свойствами на постоянном и переменном токе DLC-покрытий. Решение обозначенной задачи кроется в комбинации методов исследования структуры и электрических свойств покрытий. Сложность такого подхода, однако, заключается в разделении получаемой информации о свойствах подложки и непосредственно покрытия. Например, осаждение DLCпокрытия на диэлектрические подложки из полимера или стеклотекстолита исключает применение спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и инфракрасной спектроскопии для исследования структуры. Использование кремниевой подложки решает эту проблему, однако, приводит к шунтированию подложкой исследуемого DLC-покрытия, обладающего значительно большим удельным и абсолютным электросопротивлением. В таком случае корректно измерять электросопротивление не в продольной, а в поперечной конфигурации, что в свою очередь приводит к необходимости учета барьерных эффектов на границе DLC//Si, возникающих вследствие изгиба энергетических зон.

Настоящая работа посвящена исследованию импедансных характеристик структуры In/DLC//Si/In и непосредственно DLC слоев. Целью настоящего исследования является установление корреляции между структурой DLC-покрытий и их удельным сопротивлением на постоянном и переменном токе.

# 2. Экспериментальные методики и оборудование

Образцы слоев DLC осаждались на подложки из кремния Si марки КДБ-8 по методике, подробно изложенной в работе [3]. Толщина слоев DLC оценивалась посредством анализа контраста изображений сканирующей электронной микроскопии, полученных на микроскопе HITACHI S-4800.

Исследования физико-химического состояния поверхности образцов были проведены неразрушающим методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием анализатора энергий электронов SPECS Phoibos 150 модуля ЭСХА сверхвысоковакуумной экспериментальной станции НАНОФЭС синхротрона "Курчатов" Национального исследовательского центра "Курчатовский институт" (Москва, Россия) [13]. Использовалось монохроматизированное Al $K_{\alpha}$ излучение рентгеновской трубки (1486.61 eV). Глубина информативного слоя составила от 2 до 3 nm [14] при разрешении не хуже 0.1 eV. Для нормализации и калибровки спектров был использован стандартный подход, основанный на независимой регистрации сигнала от чистой золотой фольги (Au4f). Для идентификации спектральных линий использованы известные базы данных, из которых выбраны актуальные и наиболее точные спектры [14-16].

Измерения частотных зависимостей импеданса Z(v) структуры In/DLC//Si/In на основе образцов DLC-покрытий различной толщины проводились на установке LCR Agilent E4980A в диапазоне частот зондирующего напряжения от 20 Hz до 2 MHz при амплитуде зондирующего синусоидального напряжения не превышающей 40 mV. Поперечное напряжение смещения варьировалось в диапазоне от -4 до +4 V и прикладывалось между индиевыми контактами на поверхности DLC-покрытия и кремниевой подложки, соответственно. Все измерения проводились при комнатной температуре в воздушной атмосфере. Анализ полученных зависимостей Z(v) осуществлялся в программном обеспечении AfterMath Pine Reseash Instrumentation.

# 3. Результаты и обсуждение

# 3.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия DLC-покрытий

На рис. 1, а представлены обзорные РФЭС спектры DLC-покрытий толщиной 22 и 46 nm в диапазоне энергий связи от 0 до 1200 eV. По мере снижения интенсивности наблюдаются спектральные линии углерода C1s (~ 285 eV), кислорода O1s (~ 531 eV), натрия Na1s (~ 1072 eV) и азота N1s (~ 398 eV), а также Оже-линии KLL Na (~ 508 eV), KLL O (~ 984 eV).

Спектральные линии элементов Na и N характеризуются существенно меньшей интенсивностью относительно линий элементов С и О. Линия натрия, вероятно, обусловлена остаточными загрязнениями. В качестве причины наличия в спектре линий кислорода и азота может рассматриваться незначительное окисление и азотирование поверхностного слоя DLC-покрытия.

Спектральные линии C1s для DLC-покрытий толщиной 22 и 46 nm, зарегистрированные с высоким разрешением наилучшим образом описываются набором компонент, представленных на рис. 1, b, и 1, c и включающих сигнал от атомов углерода с  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизацией электронных орбиталей. Возможные состояния атомов углерода для полученных значений энергий связи компонент разложения приведены в табл. 1. Отметим, что полученный вид спектральных линий C1s характерен для образцов обеих толщин.

Возможные значения энергии связи электронов (см. табл. 1) соответствуют химическим связям С–О, С=О и С–N и подтверждают выдвинутое ранее предположение о реконструкции поверхности DLC. Полученные энергии связи электронов  $\approx 284.4 \text{ eV}$  и  $\approx 285.3 \text{ eV}$  для  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизаций электронных орбиталей атомов углерода, соответственно, и энергетическое расстояние между ними демонстрируют высокую степень согласия с литературными данными, представленными в табл. 1.

На рис. 2 приведен результат оценки содержания атомов углерода с  $sp^2$ -гибридизацией электронных орбиталей  $n(C_sp^2)$ , которая проведена по соотношению площадей компонент разложения линии углерода C1s (см. рис. 1). Отметим, что зависимость содержания  $n(C_sp^2)$  от толщины DLC-покрытия d (см. рис. 2) коррелирует с аналогичной зависимостью, полученной ранее для исследуемой серии образцов в работе [3] посредством анализа спектров комбинационного рассеяния света. В качестве возможного объяснения тенденции увеличения количества атомов углерода с  $sp^2$ гибридизацией по мере увеличения толщины DLC покрытия можно предположить следующее.

В работах [20,21] обсуждаются результаты моделирования процесса роста DLC покрытия на подложке стали и алмаза методом молекулярной динамики. Результаты обеих работ свидетельствуют о формировании



**Рис. 1.** Обзорные спектры РФЭС DLC-покрытий толщиной 22 и 46 nm (*a*) и C1*s* спектры РФЭС высокого разрешения DLC-покрытия толщиной 22 nm (*b*) и 46 nm (*c*). Значения энергий связи компонент спектров приведены на рисунке и в табл. 1.

**Таблица 1.** Результаты разложения спектральных линий с учетом  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизаций электронных орбиталей атомов углерода

Толщина, nm	27	46	Литературные данные
Энергия С1 <i>s</i> компоненты, eV	С-С <i>sp</i> <sup>2</sup> 284.4	С-С <i>sp</i> <sup>2</sup> 284.4	$284.4\pm0.1[16{-}18]$
	С-С <i>sp</i> <sup>3</sup> 285.3	C-C sp <sup>3</sup> 285.2	$285.2\pm0.1[16{-}18]$
	286.5	286.4	$\begin{array}{c} 286.3(sp^2 \text{ C}-\text{N}) \ [13]\\ 286.4 \pm 0.3 \ (\text{C}-\text{O}) \ [17,18]\\ 285.6-286.9 \ (\text{C}-\text{OH}) \ [16] \end{array}$
	287.7	287.6	287.5 ( <i>sp</i> <sup>3</sup> C–N) [13] 286.5–287.9 (C=O) [16]
	289.1	288.9	288.4–289.8 (C–OOH) [16] 288.6–289.0 (O–C=O) [19]



**Рис. 2.** Зависимость  $n(C_s p^2)$  от толщины DLC-покрытия *d*.

слоя из смеси атомов подложки и осаждаемого углерода (буферного слоя) толщиной  $\approx 1.5-2.0$  nm. Это приводит к тому, что слой чистого DLC формируется не на исходной подложке, а на буферном слое. Следствием является неравномерное распределение внутренних напряжений вдоль толщины покрытия. В области буферного слоя преимущественно содержатся атомы с  $sp^3$ -гибридизацией и доминируют напряжения сжатия, достигающие –10 GPa. По мере удаления от буферного слоя доля атомов углерода с  $sp^2$ -гибридизацией увеличивается, механические напряжения меняют знак и достигают 9 GPa.

Таким образом, по мере роста DLC покрытия уменьшается вклад потенциального рельефа подложки Si и буферного слоя SiC в формирование непосредственно слоя DLC, что увеличивает вероятность локализации C в конфигурации, соответствующей менее напряженной структуре. Такого рода минимизация внутренних напряжений в системе может быть достигнута посредством увеличения количества атомов углерода с *sp*<sup>2</sup>-гибридизацией электронных орбиталей.

# 3.2. Импедансная спектроскопия структуры In/DLC//Si/In

Фотография и схематическое изображение исследуемой структуры In/DLC//Si/In представлено на рис. 3, а и 3, b, соответственно. Первый слой структуры представляет собой DLC-покрытие с электронным типом проводимости [3,4], второй слой состоит из кремниевой подложки с дырочной проводимостью [22]. Ширина запрещенной зоны  $E_g$  у DLC-покрытий варьируется в диапазоне от 2 до 3 eV [18,23], для p-Si величина Eg равна 1.1 eV [24]. Принимая во внимание различие типа и концентрации носителей заряда, а также работ выхода в вакуум ( $\varphi_{\text{DLC}}$  и  $\varphi_{\text{Si}}$ ) в DLC и Si, можно предположить возникновение энергетического барьера на границе DLC//Si вследствие выравнивания уровня Ферми E<sub>F</sub> системы в равновесном состоянии (в отсутствие внешнего электрического поля). Схематическое изображение зонной диаграммы в равновесном состоянии структуры с указанием общего для системы  $E_{\rm F}$ ,  $\varphi_{\rm DLC}$  и  $\varphi_{\rm Si}$  для DLC и Si представлено на рис. 3, *с*.

Суммарный импеданс  $Z(\nu)$  структуры определяется суммой импедансов ее компонент (импеданса  $Z_{DLC}(\nu)$  непосредственно слоя DLC, импеданса  $Z_{Barrier}(\nu)$  барьера на границе DLC//Si и импеданса  $Z_{Si+cont}(\nu)$  подложки с электрическими контактами):

$$Z(\nu) = Z' + iZ'' = Z_{\text{Si+cont}}(\nu) + Z_{\text{DLC}}(\nu) + Z_{\text{Barrier}}(\nu),$$
(1)

где Z' и Z'' — вещественная и мнимая составляющие модуля импеданса Z, соответственно.

На рис. 4, *a* и 4, *b*, представлены частотные зависимости модуля импеданса Z(v) и угла сдвига фаз  $\varphi(v)$  структуры In/DLC//Si/In на основе слоев DLC толщиной 22, 46 и 71 nm. Видно, что в пределе низких частот  $(v \rightarrow 0)$  модуль импеданса стремится к постоянному



Рис. 3. Фотография (a), схематическое изображение (b) и зонная диаграмма (c) структуры In/DLC//Si/In.



**Рис. 4.** Частотные зависимости модуля импеданса Z(v) (*a*) и угла сдвига фаз  $\varphi(v)$  (*b*) структуры In/DLC//Si/In на основе DLC слоев толщиной 22, 46 и 71 nm, полученные при T = 293 K.

значению  $R_0$  и определяется суммой активных частей  $Z_{DLC}(\nu)$  и  $Z_{Barrier}(\nu)$ 

$$Z(\nu \to 0) = R_0 = \operatorname{Re}(Z_{\text{Si+cont}}) + \operatorname{Re}(Z_{\text{DLC}}) + \operatorname{Re}(Z_{\text{Barrier}}).$$
(2)

Вместе с тем,  $\varphi(\nu \to 0)$  принимает близкие к нулю значения, что в совокупности указывает на отсутствие вклада в полный импеданс структуры емкостной составляющей.

При увеличении толщины DLC-покрытия, частота  $v_{DC}$ , при которой отклик системы на зондирующее напряжение аналогичен отклику на постоянный ток, смещается в область больших значений. Как видно из рис. 4, *a*, отклонение *Z* от  $R_0$  наблюдается при частоте 75 Hz для образца с DLC-покрытием толщиной 22 nm и при  $v_{DC} = 13$  kHz для образца с d = 71 nm. Частотная зависимость полного импеданса структуры Z(v), однако, не дает информации об электрических свойствах непосредственно DLC слоя.

Из рис. 5, *а* следует, что на зависимостях  $-Z''(\nu)$  выделяются два резонанса (максимума): низкочастотный ( $\nu_{res}^{(I)}$  от 0.5 до 68 kHz) и высокочастотный ( $\nu_{res}^{(II)}$  от 80 до 480 kHz), которые соответствуют слагаемому барьера и слоя DLC в соотношении (1). При этом, чем больше толщина слоя DLC, тем большие значения принимают частоты  $\nu_{DC}$ ,  $\nu_{res}^{(I)}$  и  $\nu_{res}^{(II)}$ .

Основываясь на зонной диаграмме (см. рис. 3, c) и зависимостях -Z''(v) структуры In/DLC//Si/In, закономерно предположить наличие в эквивалентной схеме (ЭС) двух последовательно включенных R/CPE-контуров (см. рис. 5, b). Эти контуры описывают Z' и Z'' составляющие импеданса энергетического барьера на границе DLC//Si и, собственно, DLC-покрытия. Электрическое сопротивление контактов и кремниевой подложки определяется резистивным элементом  $R_0$ . Определив параметры ЭС (см. рис. 5, b) можно получить



**Рис. 5.** Частотная зависимость мнимой составляющей импеданса -Z''(a) и эквивалентная схема (b) структуры In/DLC//Si/In.

зависимость импеданса  $Z_{\text{DLC}}$  и его удельного электросопротивления  $\rho$  от толщины d.

Использование элемента постоянной фазы *СРЕ* в эквивалентной схеме позволяет учесть влияние морфологии границы DLC//Si на геометрическую емкость [25]. Критерий согласия  $\chi^2$  для аппроксимации зависимостей



Рис. 6. (a-c) — Частотные зависимости полного импеданса структуры In/DLC//Si/In  $Z_{full}(v)$ , и вкладов в импеданс подконтуров  $Z_{Barrier}(v)$  и  $Z_{DLC}$  для DLC-слоев толщиной 22 (a), 46 (b) и 71 (c) nm; d — зависимость  $Z_{Barrier}$  и  $Z_{DLC}$  от толщины d при v = 20 Hz.

 $Z(\nu)$  эквивалентной схемой с элементом *СРЕ* приблизительно равен 0.003, против  $\chi^2 \approx 0.683$  для схемы с конденсатором

$$Z(CPE) = \frac{1}{\omega C^{\alpha}},\tag{3}$$

где  $\alpha = 1$  описывает частотную зависимость импеданса конденсатора емкостью *C*,  $\alpha \in 0.8-1.0$  соответствует так называемому "фрактальному конденсатору" [25].

На рис. 6, *a*-*c* представлены частотные зависимости полного импеданса  $Z_{\text{full}}(v)$  структуры In/DLC//Si/In, импеданса подконтура барьера  $Z_{\text{Barrier}}(v)$  и подконтура DLC-слоя  $Z_{\text{DLC}}(v)$ . При частотах зондирующего напряжения  $v < v_{\text{DC}}$  для образцов DLC-покрытия толщиной 22 и 46 nm импеданс  $Z_{\text{DLC}}$  значительно превышает  $Z_{\text{Barrier}}$  и только для образца с d = 71 nm  $Z_{\text{DLC}} < Z_{\text{Barrier}}$ .

На вставке рис. 6, a изображены годографы импеданса -Z'' vs Z' структуры In/DLC//Si/In, которые представляют собой пару перекрывающихся полуокружностей, что указывает на близкие времена релаксации заряда у DLC и барьера DLC//Si. Центры полуокружностей находятся в области низких и высоких частот, что на кривых Z(v) (см. рис. 5, *a*) соответствует первому  $v_{res}^{(I)}$  и второму  $v_{res}^{(II)}$  резонансу *R*/*CPE*-контуров, описывающих барьер и DLC-покрытие.

Как видно из рис. 6, *d*, и импеданс DLC-покрытия, и импеданс барьера уменьшаются с ростом *d*. При этом  $Z_{\text{Barrier}}(v)$  стремится к некоторому постоянному значению. Частотные зависимости  $Z''_{\text{DLC}}$  и  $Z'_{\text{DLC}}$  приведены в приложении.

В табл. 2 приведены значения параметров компонент эквивалентной схемы структуры In/DLC//Si/In, полученные на основе годографов.

Структура In/DLC//Si/In ассиметрична по типу и концентрации носителей заряда. Это закономерно приводит к предположению о зависимости ее импеданса (Z<sub>full</sub>) от полярности и амплитуды поперечного напряжения



**Рис. 7.** Зависимость удельного электросопротивления слоя DLC от толщины *d*. На вставке приведены частотные зависимости полного импеданса DLC-покрытия толщиной 22, 46 и 71 nm.

Таблица 2. Значения параметров эквивалентной схемы структуры In/DLC//Si/In

Параметр	Толщина			
Параметр	22 nm	46 nm	71 nm	
$CPE_1$ , nF	41.2	1.2	6.7	
$\alpha_1$	0.94	0.97	0.83	
CPE2, nF	0.4	124.0	16.1	
$\alpha_2$	0.89	0.88	1	
R <sub>0</sub> , Ω	9.93	78.23	0.1	
$R_1, \Omega$	12 190	472.5	249.8	
<i>R</i> <sub>2</sub> , Ω	31 750	860.3	166.6	

смещения  $U_{\text{bias}}$ . Условимся считать структуру прямосмещенной, если напряжение  $U_{\text{bias}} > 0 \text{ V}$  прикладывается к кремниевой подложке (и  $U_{\text{bias}} < 0 \text{ V}$  прикладывается к DLC-слою, соответственно) и обратносмещенной, когда  $U_{\text{bias}} < 0 \text{ V}$  прикладывается к кремниевой подложке.

#### 3.3. Зависимость параметров структуры In/DLC//Si/In от напряжения смещения

Из рис. 8, a-c, видно, что увеличение  $U_{\text{bias}}$  в обратносмещенной схеме сопровождается ростом  $Z_{\text{full}}$  при  $v < v_{\text{DC}}$ . При этом на кривых Z(v) постепенно пропадает один резонанс и на годографах импеданса (см. рис. 8, d-f) выделяется только одна полуокружность. Можно предложить, что происходит увеличение импеданса барьера  $Z_{\text{Barrier}}$  и вклад  $Z_{\text{DLC}}$  становится несущественным. Увеличение  $U_{\text{bias}}$  в прямом направлении, напротив, приводит к подавлению барьера и, как следствие, уменьшению  $Z_{\text{full}}$ .

На рис. 9 представлена зависимость полного импеданса  $Z_{\text{full}}$  от амплитуды прикладываемого к структуре напряжения смещения  $U_{\text{bias}}$  при частоте зондирующего напряжения  $\nu = 100$  Hz. В зависимости от полярности  $U_{\text{bias}}$  импеданс  $Z_{\text{full}}$  характеризуется двумя предельными значениями: минимальный импеданс  $Z_{\text{min}}$  при прямом смещении и максимальный  $Z_{\text{max}}$  в обратном, что в целом аналогично поведению p-n-перехода в открытом и закрытом состоянии.

Для образцов на основе слоев DLC толщиной 46 и 71 nm кривые  $Z(U_{\rm bias})$  для структуры In/DLC//Si/In при  $\nu = 100$  Hz могут быть аппроксимированы функцией вида (4), в табл. 3 представлены параметры аппроксимации

$$Z(U_{\text{bias}}) = Z_{\min} + A \left[ \frac{p}{1 + e^{(U_{\text{bias}} - U_1)/k_1}} + \frac{1 - p}{1 + e^{(U_{\text{bias}} - U_2)/k_2}} \right],$$
(4)

где  $Z_{\min}$  — предельное значение импеданса структуры в "открытом" состоянии,  $A = Z_{\max} - Z_{\min}$  — разница

d, nm	22	46	71
$Z_{ m min}, \Omega  \left( U_{ m bias} = -4  { m V}  ight)$	9811	$94 \pm 11$	$410\pm 6$
$Z_{ m max}, \Omega  \left( U_{ m bias} = +4  { m V}  ight)$	14787	$1816\pm22$	$2914\pm12$
$U_1, \mathrm{V}$	-	$0.075\pm0.005$	$-0.005 \pm 0.004$
$U_2, V$	—	$0.83\pm0.16$	$0.49\pm0.04$
$k_1, V$	-	$-0.07\pm0.01$	$-0.10\pm0.005$
$k_2, V$	-	$-0.93\pm0.09$	$-0.82\pm0.03$
p	_	$0.67\pm0.02$	$0.59\pm0.01$

Таблица 3. Параметры аппроксимации функцией вида (4) кривых  $Z(U_{\text{bias}})$  образцов на основе слоев DLC толщиной 22, 46 и 71 nm



**Рис. 8.** Частотная зависимость полного импеданса  $Z_{\text{full}}(a-c)$  и годографы импеданса (d-f) структуры In/DLC//Si/In на основе слоев DLC толщиной 22, 46 и 71 nm, соответственно.

между предельными значениями импеданса структуры в "прямосмещенном" и "обратносмещенном" состояниях, p — вклад первой и второй подсистемы в общий импеданс,  $U_1$  и  $U_2$  — напряжения смещения, при которых достигается 0.5A для первой и второй подсистем,

соответственно,  $k_1$  и  $k_2$  — параметры, определяющие крутизну кривой.

Для структуры со слоем DLC толщиной 22 nm начиная с  $|U_{\rm bias}| > 1.5 \, {\rm V} \, Z_{\rm full}$  имеет тенденцию к уменьшению в независимости от полярности напряжения смещения.



**Рис. 9.** Зависимость полного импеданса  $Z_{\text{full}}$  структуры от напряжения смещения  $U_{\text{bias}}$  при частоте зондирующего напряжения 100 Hz для структур со слоем DLC толщиной 22 (*a*), 46 (*b*) и 71 nm (*c*).

Такое отличное от образцов толщиной 46 и 71 nm поведение можно интерпретировать как следствие инжекции электронов из индиевых электродов или кремниевой подложки.

Зависимость удельного электросопротивления DLCпокрытия  $\rho$  от толщины d (устранен вклад Z<sub>Barrier</sub>) при частотах зондирующего напряжения от 20 Hz до 100 кHz (рис. 7) коррелирует с аналогичной зависимостью, полученной в работе [3].

При увеличении напряжения смещения в положительном направлении ( $U_{\text{bias}} > 0$  В прикладывается к Si) увеличивается размер области пространственного заряда вблизи интерфейса DLC//Si и, как следствие, компонента  $Z_{\text{Barrier}}$  в соотношении (1) вносит основной вклад в полный импеданс структуры. Соответственно, из схемы замещения можно исключить один R/CPEконтур, описывающий импеданс DLC-покрытия, так как  $Z_{\text{Barrier}} \gg Z_{\text{DLC}}$ .

При приложении к DLC отрицательного напряжения  $(U_{\rm bias} < 0 \, {\rm V})$  наоборот происходит уменьшение полного

импеданса структуры относительно  $Z(U_{\text{bias}} = 0 \text{ V})$ , что объясняется подавлением барьера и инжекцией неравновесных носителей заряда из индиевого электрода или кремниевой подложки в объем DLC-слоя [3]. ЭС при такой схеме включения остается неизменной.

### 4. Заключение

Посредством анализа данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) наноразмерных DLC-покрытий подтверждено увеличение количества атомов углерода с  $sp^2$ -гибридизацией электронных орбиталей от 8 до 21% при увеличении толщины от 22 до 46 nm. Обнаружено, что атомы углерода поверхностного слоя DLC образуют химические связи С–О, C=O и C–N, что указывает на незначительное окисление и азотирование DLC в процессе реконструкции после открытия вакуумной камеры.

Изучение полного импеданса, его мнимой и действительной частей в структуре In/DLC//Si/In в области частот от 20 Hz до 2 MHz позволило сформировать ее электрическую эквивалентную схему. Предложенная ЭС состоит из двух последовательно включенных *R/СРЕ*-контуров и последовательного сопротивления и позволяет факторизовать вклады в полный импеданс структуры потенциального барьера интерфейсе DLC//Si и непосредственно слоя DLC. Вид ЭС проявляется в форме годографов, которые состоят из двух неразрешенных полуокружностей, параметры которых зависят от толщины слоя DLC и напряжения смещения. Анализ параметров компонент эквивалентной схемы структуры позволяет заключить, что увеличение толщины слоя DLC от 22 до 71 nm приводит к уменьшению удельного электросопротивления от 1000 до 1 Ω · т в квазистатическом пределе.

Отклик импеданса структуры In/DLC//Si/In на напряжение смещения аналогичен поведению *p*-*n*-перехода в прямосмещенном и обратносмещенном состоянии. Это объясняется формированием потенциального барьера на интерфейсе DLC//Si вследствие различия в типе и концентрации носителей заряда в DLC-слое и Si-подложке. В соответствии с этим, импеданс структуры In/DLC//Si/In может изменяться в 20 раз в зависимости от полярности и амплитуды напряжения смещения, которое управляет параметрами области пространственного заряда на интерфейсе DLC//Si.

Из полученных результатов можно заключить, что удельное электросопротивление слоя DLC в широкой области частот электрического поля однозначно определяется концентрацией атомов углерода с  $sp^2$ -гибридизацией электронных орбиталей. Контролируя полярность и амплитуду внешнего напряжения смещения, можно управлять параметрами структуры In/DLC//Si/In. Полученные результаты могут быть полезны при создании GEM-детекторов с резистивным покрытием коллекторного электрода.



**Рис. А1.** Частотная зависимость полного импеданса  $Z_{DLC}(\nu)$ , мнимой Z'' и вещественной Z' составляющий импеданса DLC-слоев толщиной 22 (*a*), 46 (*b*) и 71 nm (*c*).

#### Благодарности

Работа частично финансировалась в рамках государственной программы научных исследований ГПНИ "Фотоника и электроника для инноваций", 2021–2025 годы, "Микро- и наноэлектроника") № г.р. 20212560. Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения № 075-15-2021-1351. Авторы выражают благодарности старшему преподавателю кафедры физики твердого тела и нанотехнологий А.В. Ларькина за обсуждение полученных результатов.

#### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, договор Ф23М-099.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- M. Shamsa, W. Liu, A. Balandin, C. Casiraghi, W. Milne, A. Ferrari. Appl. Phys. Lett. 89, 161921 (2006).
- [2] F. Stock, F. Antoni, F. Le Normand, D. Muller, M. Abdesselam, N. Boubiche, I. Komissarov. Appl. Phys. A 123, 590 (2017).
- [3] И.А. Зур, Е.Е. Шманай, Ю.А. Федотова, А.А. Харченко, С.А. Мовчан. ФТТ 65, 49 (2023).
- [4] A. Grill, V. Patel, S. Cohen. Diam. Relat. Mater. 3, 281 (1994).
- [5] http://www.dlc.ru/oblasti-primeneniya/detali-i-mehanizmy/.
- [6] C.R. Lin, D.H. Wei, C.K. Chang, W.H. Liao. Phys. Procedia 18, 46 (2011).
- [7] П.А. Августовский. Инновационные технологии и образование. — 2022. — С. 288–291.
- [8] Y. Deng. https://proleantech.com/ru/dlc-coating-comprehensive-guide/.
- [9] J. Metcalfe, I. Mejia, J. Murphy, M. Quevedo, L. Smith, J. Alvarado, B. Gnade, H. Takai. arXiv:1411.1794 [Hep-Ex, Physics:Physics] (2014).
- [10] А.А. Харченко, И.А. Зур, Ю.А. Федотова, Химия высоких энергий 56, 378 (2022).
- [11] I. Zur, Y. Shmanay, J. Fedotova, G. Remnev, S. Movchan, V. Uglov, Diam. Relat. Mater. 142, 110802 (2024).
- [12] I.A. Zur, A.S. Fedotov, A.A. Kharchanka, Y.E. Shmanay, J.A. Fedotova, S.A. Movchan. Nonlinear Phenomena in complex systems. 26, 4, 393–400 (2023).
- [13] Y.S. Zou, Q.M. Wang, H. Du, G.H. Song, J.Q. Xiao, J. Gong, C. Sun, L.S. Wen. Appl. Surf. Sci. 241, 295 (2005).
- [14] C.K. Park, S.M. Chang, H.S. Uhm, S.H. Seo, J.S. Park. Thin Solid Films 420–421, 235 (2002).
- [15] N. Dwivedi, S. Kumar, H.K. Malik, Govind, C.M.S. Rauthan, O.S. Panwar, Applied Surface Science 257, 6804 (2011).
- [16] B. Lesiak, N. Rangam, P. Jiricek, I. Gordeev, J. Tóth, L. Kövér, M. Mohai, P. Borowicz, Front. Chem. 7 (2019).

- [17] P. Mérel, M. Tabbal, M. Chaker, S. Moisa, J. Margot. Appl. Surf. Sci. 136, 105 (1998).
- [18] H. Sheng, W. Xiong, S. Zheng, C. Chen, S. He, Q. Cheng. Carbon Lett. **31**, 929 (2021).
- [19] F. Xiao, W. Li, L. Fang, D. Wang. J. Hazard. Mater., 308, 11 (2016).
- [20] W. Xiaoqiang, Z. Xu, H. Xiangyi, T. Yingjian, W. Haojie, F. Haoran, L. Huimin. Sci. Rep. 14 (2024).
- [21] N. Kametani, M. Nakamura, K. Yashiro, T. Takaki. Comput. Mater. Sci. 209, 111420 (2022).
- [22] https://russkijmetall.ru/redkozemelnyy-metall-i-dr/kremniymetallicheskiy/kremniy-kristallicheskiy/kremniy-monokristallicheskiy/plastiny-kremniya-monokristallicheskogo-kef/.
- [23] A. Evtukh, V.G. Litovchenko, M. Strikha, A. Kurchak, O. Yilmazoglu, H. Hartnagel. Ukr. J. Phys. 62, 526 (2017).
- [24] L. Hao, Y. Liu, W. Gao, Z. Han, Q. Xue, H. Zeng, Z. Wu, J. Zhu, W. Zhang, J. Appl. Phys. 117, 114502 (2015).
- [25] Ю.В. Емельянова, М.В. Морозова, З.А. Михайловская, Е.С. Буянова. Импедансная спектроскопия: теория и применение (Издательство Уральского университета, Екатеринбург, 2017).

Редактор А.Н. Смирнов