

02

## Влияние неравновесных условий синтеза на структуру и оптические свойства аморфных углеродных пленок

© А.П. Рягузов<sup>1</sup>, Р.Р. Немкаева<sup>1,2</sup>, О.И. Юхновец<sup>1</sup>, Н.Р. Гусейнов<sup>1</sup>, С.Л. Михайлова<sup>3</sup>, Ф. Бекмурат<sup>3</sup>, А.Р. Асембаева<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup> Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, 050040 Алматы, Казахстан

<sup>2</sup> Лаборатория инженерного профиля, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, 050040 Алматы, Казахстан

<sup>3</sup> Кафедра физики твердого тела и нелинейной физики, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, 050040 Алматы, Казахстан

<sup>4</sup> Казахский национальный технический университет им. Сатпаева, 050040 Алматы, Казахстан

e-mail: ryaguzov\_a@mail.ru

Поступила в редакцию 29.01.2019 г.

В окончательной редакции 29.01.2019 г.

Принята к публикации 09.04.2019 г.

Аморфные углеродные (а-С) тонкие пленки синтезированы неравновесным методом ионно-плазменного распыления графитовой мишени в атмосфере аргона при постоянном значении тока плазмы. Методом рамановской спектроскопии проведены исследования локальной структуры углеродных пленок. Используя нормальное распределение в разложении рамановских спектров, выявили, что при температурах синтеза менее 150°С появляется пик в области частоты 1260 см<sup>-1</sup>, характерный для фоновой плотности состояний с  $sp^3$ -гибридизацией связей. Кроме этого, показано влияние размеров наноструктур из  $sp^2$ -узлов на оптическую ширину запрещенной зоны и их корреляцию с результатами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) в а-С-пленках.

**Ключевые слова:** углеродные пленки, синтез, оптические свойства.

DOI: 10.21883/OS.2019.08.48037.33-19

### Введение

Существуют различные аллотропные формы углерода как в кристаллическом, так и в неупорядоченном состояниях [1]. Разнообразие аллотропных форм углерода определяется пространственным расположением  $sp^1$ -,  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизированных связей. Степень гибридизации и ориентации химической связи влияет на распределение плотности энергетических состояний  $\pi$ - и  $\sigma$ -электронов, что и является причиной отличия электронных свойств вещества.

Последние три десятилетия особое внимание уделяется изучению тонких аморфных алмазоподобных углеродных (DLC) пленок [2–7]. Существует много способов синтеза DLC-пленок в качестве покрытий, обладающих лучшими антифрикционными, прочностными и химически инертными свойствами [8–10]. Условия конденсации атомов определяют формирование атомной структуры пленок. В отличие от многих других методов синтеза магнетронный ионно-плазменный метод позволяет в широких пределах кинетических и термодинамических параметров синтеза выращивать аморфные DLC-пленки с заданной структурной модификацией. Неравновесные условия конденсации атомов углерода позволяют создавать различные кластерные структуры из  $sp^2$ - и

$sp^3$ -узлов в аморфной углеродной матрице, и, таким образом, появляется возможность формировать наногетероморфные углеродные пленки с разными электронными свойствами.

Для корректировки условий синтеза и стабилизации процесса роста а-С-пленок использовали магнетрон с электромагнитом. Использование электромагнита позволяет регулировать плотность силовых линий магнитного поля на поверхности мишени, и это, как следствие, дает возможность корректировать ток плазмы и напряжение на катоде. Появление возможности контроля состояния плазмы позволяет фиксировать процесс распыления и конденсации и формирование структуры углеродных пленок в процессе синтеза. Таким образом, появляется возможность получать аморфные DLC-пленки с заданной структурной конфигурацией из  $sp^2$ - и  $sp^3$ -узлов.

Для оценки соотношения  $sp^2/sp^3$ -узлов и выявления размеров кластерных образований из  $sp^2$ -узлов использовали рамановскую спектроскопию (RS). RS можно отнести к относительно щадящим методам исследования локальной атомной структуры. Используя накопленный материал спектральных данных по RS, можно проводить оценку процентного соотношения  $sp^2/sp^3$ -связей как, например, в работах [11–14]. В рамановских спектрах а-С-пленок полуширина основного G-пика, отношение

интенсивностей пиков  $I(D)/I(G)$ , положение  $G$ -пика и его дисперсия [12] характеризуются вибрационными модами молекулярных групп из  $sp^2$ -узлов. Это связано с сечением рассеяния  $sp^2$ -узлов в видимом диапазоне возбуждающего излучения, которое в 50–250 раз больше, чем у  $sp^3$ -узлов, и характеризуется резонансными переходами между  $\pi$ - $\pi^*$ -состояниями [12,15,16]. Энергия видимого излучения гораздо меньше, чем возбуждение более глубоко лежащих  $\sigma$ -состояний. Тем не менее, RS-исследования структуры аморфных алмазоподобных углеродных пленок могут быть полезны в определении формирования  $sp^3$ -узлов в DLC-пленках.

Одним из важных критериев оценки результатов RS является оптическая ширина запрещенной зоны. Рассчитанная из спектров пропускания и отражения оптическая ширина запрещенной зоны относится к структурно-чувствительным параметрам, и поэтому может являться определенной оценкой соотношения  $sp^2/sp^3$ -гибридизированных связей [1,12]. Это связано с отличием в энергетическом состоянии  $\pi$ - и  $\sigma$ -электронов, формирующих зонную структуру. Энергетические состояния  $\pi$ - и  $\sigma$ -электронов определяются конфигурацией связей между ближайшими соседями  $sp^2$ - и  $sp^3$ -узлов [17].

Проведены исследования влияния температуры подложки, давления газа и удельной мощности разряда на структуру и оптические свойства. Результаты исследований коррелируют со значениями соотношения  $sp^2/sp^3$ -узлов, определенными из спектров XPS.

Выяснение влияния условий синтеза на формирование атомной структуры и соотношение  $sp^2/sp^3$ -узлов является основной задачей в исследовании электронных свойств наногетероморфных углеродных сред. Особенно это важно для формирования тонких структур в нанотехнологических процессах. Знание зависимости структуры и свойств от условий синтеза а-С-пленок позволит расширить понимание природы их формирования и возможности управления электронными процессами в новых устройствах нанoeлектроники.

## Описание эксперимента

Для синтеза углеродных пленок был использован охлаждаемый магнетрон с несбалансированной плазмой и регулируемой по величине индукцией ( $B$ ) магнитного поля. Подаваемое напряжение ( $U$ ) от источника постоянного тока и электрон-ионный ток ( $I$ ) в плазме разряда дополнительно корректировались изменением  $B$  в процессе синтеза пленок.  $B$  менялась в пределах 25–40 мТ. Устойчивость ионно-плазменного разряда и стабильность процесса плазменного распыления определяются отношением  $E/p$ , где  $E$  — напряженность электрического поля между анодом и катодом магнетрона,  $p$  — давление газа Ar в камере синтеза пленок. Корректировка индукции  $B$  магнитного поля позволяет

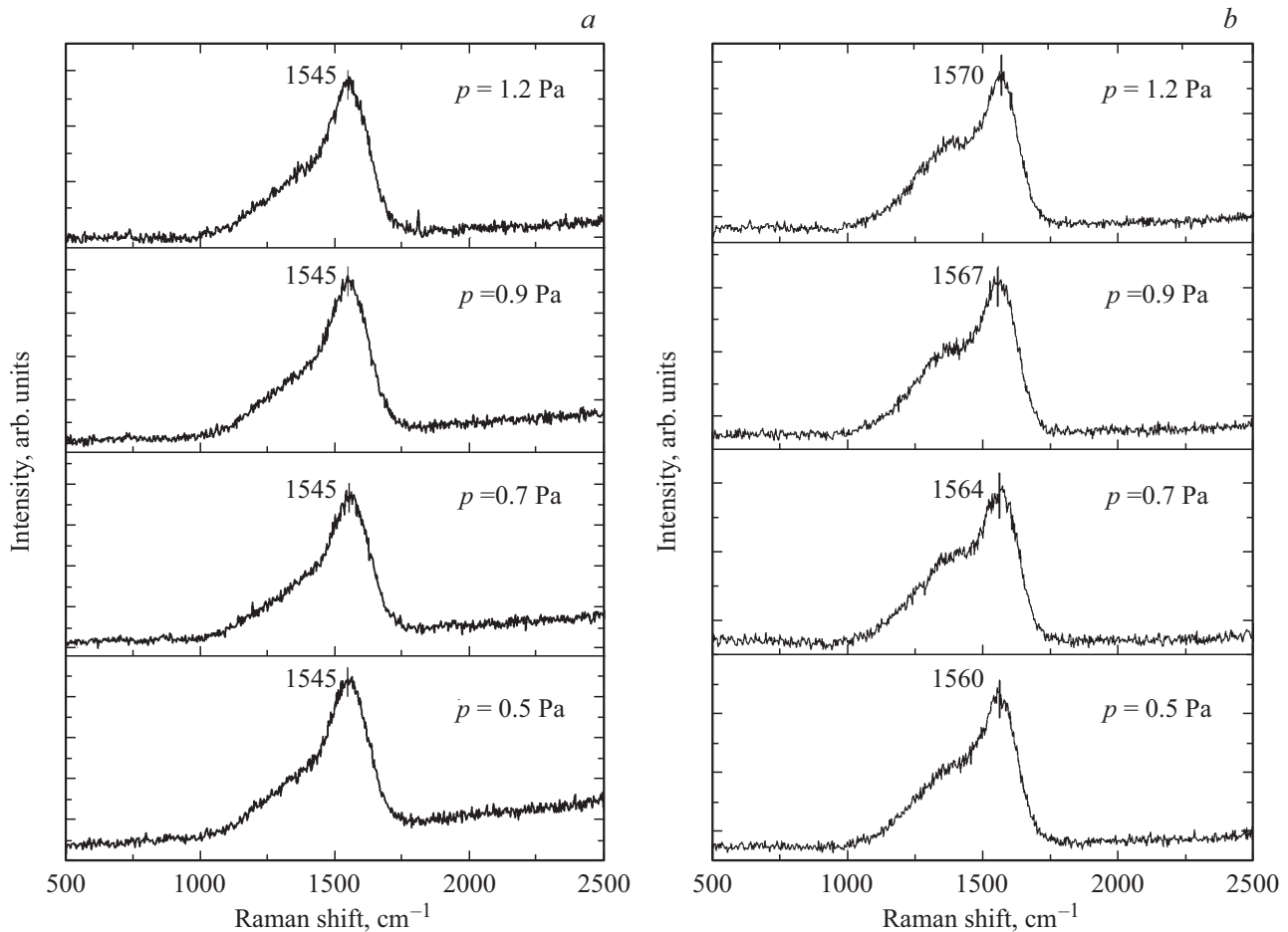
при определенных условиях синтеза ( $U$  и  $I$  разряда) поддерживать  $E/p = \text{const}$ . Благодаря постоянству значения отношения  $E/p$  в процессе синтеза стало возможно детальное изучение влияния термодинамических и кинетических параметров на структуру и оптические свойства синтезируемых аморфных углеродных пленок. Все образцы в работе были получены при одном значении силы тока (DS) в плазме.

При синтезе пленок удельная мощность ( $P_d$ ) ионно-плазменного разряда принимала значения 2.1, 2.4 и 2.6 W/cm<sup>2</sup>. Рост углеродных пленок осуществлялся при трех температурах ( $T_{\text{sub}}$ ) 50, 150 и 250°C и давлениях газа аргон в интервале 0.5–1.2 Па на кварцевых и кремниевых подложках. Чистота газа аргона и графитовой мишени составляло 99.999 at.%. Время синтеза всех а-С-пленок было постоянно и равнялось 40 min со средней скоростью роста  $\sim 15 \text{ \AA}/\text{min}$ . Толщина пленок определялась на грани свежего скола кремниевой пластины в растровом электронном микроскопе Quanta 200i 3D и изменялась от 50 до 70 nm в зависимости от условий синтеза. Конденсация атомов углерода на подложку осуществлялась в интервале углов от 15 до 30°C между нормалью к поверхности подложки и направлением их движения. Данные условия синтеза мало изучены и представляют определенный интерес в технологии получения тонкопленочных структур в нанoeлектронике.

Исследования локальной структуры аморфных углеродных пленок проводились методом RS на установке NTegraSpectra (NT-MDT, Россия). В методе RS использовался твердотельный лазер с длиной волны 473 nm (2.62 eV). Диаметр пятна на образце возбуждающего лазерного излучения был равен 2  $\mu\text{m}$ , что определяло достаточно большую площадь облучения на поверхности пленки. Точность определения частот излучений фононов  $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ . Время экспозиции измерений спектров составляла 30 s. Кроме этого, во избежание воздействия лазерного излучения мощностью 1.5 mW на атомную структуру пленок экспонирование осуществлялось в движении со скоростью  $\sim 10 \mu\text{m}/\text{s}$ .

Оптическую ширину запрещенной зоны рассчитывали из спектров пропускания и отражения, полученных на приборе UV3600 (Shimadzu, Япония). Все измерения структуры и оптических свойств были выполнены на свежеприготовленных образцах.

Измерения XPS проводились на установке KRATOS AXIS 165 XPS (в Миссурийском университете науки и технологии). Спектры регистрировали электронный поток с поверхностного слоя пленки толщиной 10 nm. Измерения проводились в вакууме ( $2 \cdot 10^{-8}$  Torr) с использованием монохроматического излучения  $\text{AlK}\alpha = 1486.71 \text{ eV}$ . Инструментальная погрешность измерения составляла  $\pm 0.05 \text{ eV}$ . Важно отметить, что при измерениях пленок на кремниевых подложках происходила зарядка поверхности. Поэтому при обработке данных учитывалось „зарядовое смещение“.



**Рис. 1.** Рамановские спектры а-С-пленок синтезированных при (а)  $T_{\text{sub}} = 50^\circ\text{C}$ , (б)  $T_{\text{sub}} = 250^\circ\text{C}$  и удельной мощности DC-разряда  $2.1 \text{ W/cm}^2$  на кварцевых подложках.

## Результаты и обсуждение

### Рамановская спектроскопия

Согласно работам [1,12–16], рамановские спектры углеродных пленок с неупорядоченной структурой могут быть охарактеризованы двумя резкими максимумами, колебательные моды которых обозначаются как *D*-пик (Disordered) и *G*-пик (Graphitic) в областях частот  $1350\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$  и  $1575\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$  соответственно. Изменение положения *D*- и *G*-пигов, отношение их интенсивностей определяют уровень гибридизации С–С связей и изменение аллотропических форм в синтезируемых а-С-пленках от графитоподобной до алмазоподобной структуры.

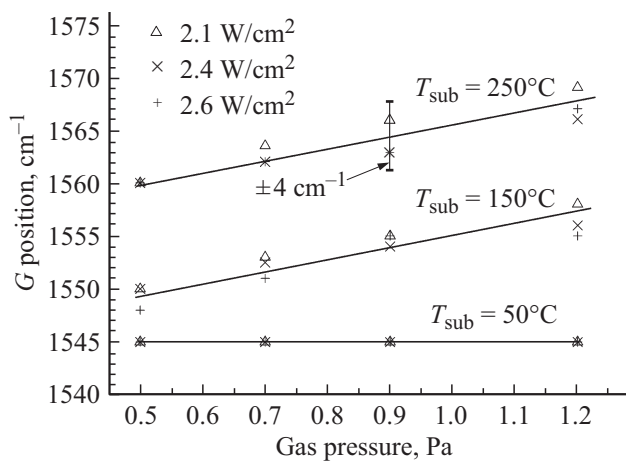
Как известно, появление *G*-пигов обусловлено модой центральной зоны  $E_{2g}$ -симметрии растягивающих колебаний гексагональных углеродных колец [1]. В то же время присутствие *G*-пигов в рамановских спектрах аморфных углеродных пленок с неупорядоченной структурой может быть связано с модами растяжения пар атомов С–С  $sp^2$ -узлов. Отсутствие шестигранных молекул  $C_6$  не исключает существование пар атомов

С–С  $sp^2$ -связей. Поэтому положение *G*-пигов меняется в интервале от  $1500$  до  $1630 \text{ cm}^{-1}$  в неупорядоченных структурах углеродных пленок [15].

Появление *D*-пигов связывают с дыхательной модой шестигранных молекул углерода. Это возможно благодаря структурному беспорядку с участием фононов вблизи границы *K*-зоны [15,16]. Отсутствие колец приводит к отсутствию *D*-пигов [12,14–16]. В пиролитическом графите *D*-пик также отсутствует. Структуру пленки можно отнести к алмазоподобной или графитоподобной, сравнивая значения интенсивностей и положение *D*- и *G*-пигов.

На рис. 1 представлены рамановские спектры аморфных углеродных пленок, синтезированных при удельной мощности плазменного разряда  $2.1 \text{ W/cm}^2$  и температуре подложек  $50$  и  $250^\circ\text{C}$ . Рамановский спектр DLC-пленок характеризуется одним *G*-пиком и плечом в низкочастотной области. Форма этих спектров типична для аморфных углеродных пленок, полученных при других условиях синтеза в данной работе.

Как видно из рис. 1, а, положение *G*-пигов при  $T_{\text{sub}} = 50^\circ\text{C}$  не зависит от давления газа аргона в рабочей камере и составляет  $1545 \text{ cm}^{-1}$ . В спектрах,



**Рис. 2.** Положение  $G$ -пика в зависимости от условия синтеза аморфных углеродных пленок на кварцевых подложках.

представленных на рис. 1,  $b$ , при  $T_{sub} = 250^\circ\text{C}$  положение  $G$ -пика существенно изменяет свое положение с увеличением давления и при  $p_{Ar} = 1.2$  Па принимает значение  $1570\text{ cm}^{-1}$ . Кроме этого, наблюдаем увеличение  $D$ -полосы в области  $1360\text{ cm}^{-1}$ . Смещение в высокочастотную область  $G$ -пика при  $T_{sub} = 250^\circ\text{C}$  и увеличение интенсивности  $D$ -полосы свидетельствуют об увеличении  $sp^2$  C–C-узлов и шестигранных колец  $C_6$ .

Зависимость положения  $G$ -пика (PosG) от условий синтеза ( $T_{sub}$ , давление газа  $p$  и удельной мощности плазменного разряда  $P_d$ ) показана на рис. 2. Можно заметить, что функции PosG( $p$ ) для  $150$  и  $250^\circ\text{C}$  представляют собой почти параллельные линии с небольшим отклонением  $\sim 4\text{ cm}^{-1}$  в зависимости от значений  $P_d$ . Таким образом, можно предположить, что при данных температурах давление газа влияет на формирование структуры одинаковым образом. Однако при  $T_{sub} = 50^\circ\text{C}$  положение  $G$ -пика не зависит от параметров синтеза ( $p$  и  $P_d$ ) и остается постоянным при  $1545\text{ cm}^{-1}$ .

Ранее мы исследовали влияние температуры подложки на структурные свойства а-С-пленок при других условиях синтеза и наблюдали положение  $G$ -пика при  $1555\text{ cm}^{-1}$  для температуры  $T_{sub} = 50^\circ\text{C}$  [11]. Таким образом, следует отметить, что стабилизация отношения  $E/p$  в процессе синтеза позволяет получать а-С пленки с большим процентным содержанием  $sp^3$ -гибридизированных связей, так как смещение  $G$ -пика в низкочастотную область указывает на увеличение содержания  $sp^3$ -узлов. Как следует из работы [16], углеродные пленки с пиком  $G$  при  $1545\text{ cm}^{-1}$  более чем на 60% состоят из  $sp^3$ -узлов.

Авторы работы [18], используя метод синтеза а-С-пленок с фильтрацией ионов катодной дуги в вакууме (FCVA), обнаружили, что существует определенная активационная температура  $T_1$ , при которой происходит резкое изменение процесса формирования ближнего порядка атомной структуры. При этом было установлено, что процентное содержание  $sp^3$  резко уменьшается при

температуре синтеза  $> 200^\circ\text{C}$ . Кроме того, показано, что значение  $T_1$  зависит от энергии конденсируемых атомов.

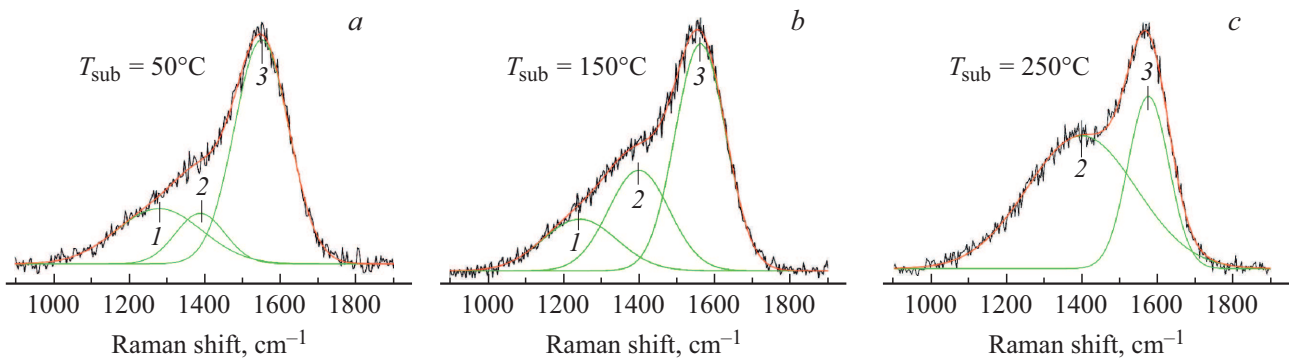
В нашей работе увеличение температуры синтеза приводит к изменению положения  $G$ -пика и его зависимости от давления газа при  $T_{sub} 150$  и  $250^\circ\text{C}$ . Следовательно, существует температура синтеза  $T_1$  между  $50$  и  $150^\circ\text{C}$ , при которой происходит переключение характера формирования структуры и ее зависимости от дополнительных кинетических и термодинамических параметров. Как видно из рис. 1,  $a$  и 2, при  $T_{sub} = 50^\circ\text{C}$  положение  $G$ -пика сохраняется при  $1545\text{ cm}^{-1}$  и не зависит от мощности разряда и давления газа. Кроме того, важно отметить, что изменение удельной мощности ионно-плазменного разряда (в пределах от  $2.1$  до  $2.6\text{ W/cm}^2$ ) при  $T_{sub} = 50^\circ\text{C}$  не оказывает значительного влияния на формирование ближнего порядка структуры. Увеличение температуры синтеза приводит к смещению  $G$ -пика, и его положение начинает зависеть от давления газа (рис. 1,  $b$  и 2). Как видно из полученных результатов, изменение температуры подложки на  $200^\circ\text{C}$  приводит к смещению положения пика на  $20 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ , что определяет существенное изменение соотношения  $sp^2/sp^3$  и соответственно изменение в формировании структуры.

Для более детального понимания влияния условий синтеза на структуру аморфных углеродных пленок провели разложение спектров КРС на составляющие по методу Гаусса. Разложение по методу Гаусса представленных на рис. 3 спектров комбинационного рассеяния света характерно для всех аморфных углеродных пленок, синтезированных в данной работе. Разложение проводилось на минимальное количество составляющих гауссовых пиков, при которых их результирующая кривая описывала экспериментальную кривую с достоверностью  $> 0.99\%$  [11].

Перед разложением была проведена операция вычитания фона. Экспериментальные кривые представлены черной линией, гауссовы пики распределения обозначены зеленой линией, результирующая разложения показана красной линией. Из рис. 3 видно, что спектры RS раскладывались на 2 и на 3 пика в соответствии с максимальным значением достоверности.

В работах [15,19,20] приведены спектры фоновой плотности состояний (VDOS) графита и алмаза. Основные полосы VDOS алмаза находятся в диапазоне частот  $1000\text{--}1335\text{ cm}^{-1}$ , у графита — в диапазоне  $1350\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ .

Согласно работам [1,14–16], пик 3 в диапазоне частот  $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  можно отнести к  $G$ -пику (рис. 3). Пик 2 в области частот  $1350\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$  соответствует положению  $D$ -пика. Разложение рамановских спектров а-С пленок, синтезированных при температурах  $50$  и  $150^\circ\text{C}$ , показывает, что на спектрах проявляется пик в области частоты  $1260\text{ cm}^{-1}$  (пик 1), что соответствует фоновой плотности состояний алмаза [15]. Таким образом, можно предположить, что синтезируемые аморфные углеродные пленки при температурах подложки менее  $150^\circ\text{C}$  структурированы алмазоподобными наночастицами. На



**Рис. 3.** Спектры КРС аморфных углеродных пленок, синтезированных при  $p = 1.2$  Па и  $P_d = 2.1$  Вт/см<sup>2</sup> и разных температурах синтеза с применением разложения по методу Гаусса.

рис. 3, с пик 1 отсутствует, что согласуется с результатами работы [18], где показано резкое уменьшение содержания  $sp^3$ -узлов при  $T_{\text{sub}} > 200^\circ\text{C}$ .

Важно отметить, что в работе [18] а-С пленки синтезировались методом FCVA при фиксированной энергии конденсации 90 eV в широком интервале температур подложки (от 100 до 200°C) и содержали до 85%  $sp^3$ -связей. Магнетронный ионно-плазменный метод синтеза, используемый в нашей работе, относится к неравновесным условиям для формирования структуры, т.е. такие условия синтеза характеризуются большим разбросом конденсируемых атомов, молекул и ионов углерода по энергии. Конденсируемые частицы с различной энергией создают условия для формирования структуры, которые существенно отличаются от условий в методе FCVA. Именно поэтому появление пика 1 в наших пленках существенно зависит от температуры подложки. Кроме этого, как отмечено в работе [21], алмазоподобные зерна с размерами  $\sim 10$  Å и менее могут иметь более „мягкие“ фононы в отличие от объемного алмаза, что приводит к появлению VDOS в области 1260 см<sup>-1</sup>. Как видно, на рис. 3 пик 1 смещается в низкочастотную область к полосе 1230 см<sup>-1</sup> с увеличением температуры синтеза ( $T_{\text{sub}} = 150^\circ\text{C}$ ) и полностью исчезает при  $T_{\text{sub}} = 250^\circ\text{C}$ . Такое поведение пика 1 показывает, что концентрация  $sp^3$ -узлов в аморфной углеродной пленке значительно уменьшилась. В этом случае приоритет в формировании структуры пленок переходит к  $sp^2$ -гибридизированным связям.

Как видно из рис. 3, интенсивность и полуширина пика 2 возрастают с увеличением температуры синтеза. Рамановские спектры а-С-пленок при  $T_{\text{sub}} = 250^\circ\text{C}$  раскладываются только на 2 составляющие — пик 2 и пик 3. Таким образом, как определили выше, структура описывается только D- и G-пиками, т.е. вибрационными модами шестигранных молекул и  $sp^2$ -C-C-связями. Подобная картина изменения структуры, выявленная разложением спектров на гауссовы составляющие, наблюдается для всех режимов синтеза а-С в данной работе.

Размер структурных единиц, формирующих матрицу углеродной пленки, оценивают согласно правилу Туинстра и Коинга:

$$I_D/I_G \propto 1/L_a, \quad (1)$$

где  $L_a$  — размер нанокластера. Однако в сильно неупорядоченных структурах дальнейшее увеличение беспорядка в атомной структуре приводит к уменьшению числа шестигранных молекул, что, в свою очередь, приводит к уменьшению интенсивности D-пика [15]. Поэтому отношение интенсивностей D- и G-пиков  $I_D/I_G$  начинает уменьшаться с увеличением степени разупорядоченности структуры, и в этом случае уравнение Туинстра и Коинга неприменимо [15,22].

Появление колец в аморфной матрице указывает на возникновение определенной упорядоченности в аморфной структуре, что приводит к увеличению интенсивности D-пика. В этом случае  $I_D/I_G$  пропорционально числу колец в кластере. Когда размер нанокластера, состоящий из шестигранных колец, не превышает 20 Å, необходимо использовать выражение

$$\frac{I_D}{I_G} = c'(\lambda) \times L_a^2. \quad (2)$$

При этом правильно использовать отношение не ширины на полувысоте пиков, а отношение их интенсивностей  $I_D/I_G$  [11,22]. Это объясняется тем, что интенсивность излучения рамановских спектров определяется фононными модами молекул, участвующих в наиболее вероятных резонансных процессах комбинационного рассеяния света. Подобные рассуждения можно провести и для кластеров пространственно-структурированных из  $sp^3$ -узлов. В [21] авторы обсудили интенсивность колебательных мод и их зависимость от волнового вектора и правил отбора. В данной работе утверждалось, что „запрет“ фонона допускает участие фононов с волновым вектором  $q = 2\pi/d$ , где  $d$  — размер кластера, а не отдельных  $sp^2$ - или  $sp^3$ -структурных единиц.

Расчет коэффициента пропорциональности в уравнении (2), согласно работе [15], для лазера с длиной волны 473 нм примерно равен  $C'(473) \approx 0.00376$ . Таким

образом, проведенная оценка в соответствии с соотношением  $I_D/I_G$  показала, что размер графитоподобных кластеров увеличивается от  $\sim 6 \text{ \AA}$  до  $\sim 12 \text{ \AA}$  с повышением температуры.

Для алмазоподобной фазы, как показано и в работе [21], существование пика  $I$  обусловлено более мягкими кластерами из  $sp^3$ -узлов, размеры которых составляют  $\sim 10 \text{ \AA}$  и меньше. Кроме того, как следует из рис. 3, увеличение температуры синтеза приводит к уменьшению размеров этих кластеров. При температуре синтеза  $250^\circ\text{C}$   $sp^3$ -узлы не организуются в кластеры, а формируются как связывающие мостики между  $sp^2$ -структурно упорядоченными областями. В этом случае неупругое рассеяние света происходит на области, структурированной из  $sp^2$ -узлов, поэтому фоновый спектр  $sp^3$ -узлов подавлен, и пик  $I$  исчезает.

Разложение на составляющие рамановских спектров а-С пленок, синтезированных при других значениях давления аргона и удельной мощности DC-разряда при температуре подложки  $50^\circ\text{C}$ , примерно одинаковое и похоже на разложение, показанное на рис. 3, а. Оценка размеров кластеров из  $sp^2$ -узлов выявила, что они имеют общую тенденцию к увеличению в интервале от 6 до  $10 \text{ \AA}$  с ростом удельной мощности. В то же время уменьшаются с повышением давления газа в том же диапазоне изменения  $L_a$  при  $T_{\text{sub}} = 50^\circ\text{C}$ . Обратная картина наблюдается с кластерами из  $sp^3$ -узлов.

Таким образом, применение нормального распределения при разложении рамановских спектров позволяет выявить зависимость изменения формируемой структуры а-С от условий конденсации и получить дополнительную информацию о размерах структурных единиц.

Нужно дополнительно отметить, как установлено авторами [23], что энергия сублимации алмазоподобных фаз меньше, чем энергия сублимации алмаза, что говорит об их меньшей термодинамической устойчивости. Поэтому такие фазы не могут быть получены в равновесных термодинамических условиях [23].

### Оптическая спектроскопия

Как определили выше, термодинамические параметры существенно влияют на формирование атомной структуры аморфной углеродной пленки. Это влияние сказывается на соотношении  $sp^2/sp^3$ -связей и соответственно на размерах областей с квазиупорядоченной структурой. Оценка упорядоченности структуры показала, что при температурах менее  $150^\circ\text{C}$  в аморфной матрице присутствуют области из  $sp^3$ -узлов. Но с увеличением температуры синтеза наблюдается рост графитоподобных структур из  $sp^2$ -узлов.

В работе [17] наиболее подробно рассмотрен вопрос зонной структуры аморфного углерода. Было показано, что ширина запрещенной зоны обратно пропорциональна размерам нанокластеров из  $sp^2$ -узлов. Согласно модели неупорядоченных графитовых слоев с размерами около  $15 \text{ \AA}$  в диаметре, ограниченных  $sp^3$ -узлами,

оптическая ширина запрещенной зоны соответствует  $\sim 0.5 \text{ eV}$ . Авторы [17] определили, что в основе формирования зонной структуры лежат  $\pi$ -взаимодействия между  $\pi$ -состояниями ближайших соседей первой и второй координационной сфер, которые составляют ближний порядок атомной структуры. Поэтому учли вклад каждого из  $p\pi$ - и  $p\sigma$ -состояний в формирование краев зоны. В зависимости от процентного соотношения  $sp^2/sp^3$ -связей изменяется долевое участие  $\pi$ - и  $\sigma$ -электронов в формировании краев зоны и электронной плотности состояний (EDOS) вблизи уровня Ферми ( $E_F$ ). При этом потолок валентной зоны, дно зоны проводимости и EDOS как внутри запрещенной зоны, так и вблизи  $E_F$  будут формироваться низкоэнергетическими электронами  $\pi$ - $\pi^*$ -состояний. Как было отмечено авторами [15,17], величина энергетического зазора между краями полос  $\sigma$ - $\sigma^*$  порядка  $6 \text{ eV}$ , поэтому уровни  $\sigma$ -состояний лежат далеко от уровня Ферми. Если в аморфной пленке концентрация  $sp^3$ -узлов более 20%, то уменьшение доли  $\pi$ -электронов существенно влияет на EDOS вблизи уровня Ферми и на границах зоны [17,18]. Именно по этой причине  $E_g$  увеличивается. В работах [17,18] показано, что количество  $sp^2$ -узлов и их ориентация существенно влияют на оптическую ширину запрещенной зоны.

Оптическая ширина запрещенной зоны является структурно чувствительным параметром, который дает существенный вклад в понимание зонной структуры и в ее формирование. Из спектров пропускания и отражения было определено, что зависимость коэффициента поглощения ( $\alpha$ ) от длины волны света в диапазоне значений  $\alpha \sim 10^3 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$  подчиняется квадратичному закону  $\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^2$  Тауца [18,24] для разрешенных прямозонных переходов. Ширина запрещенной зоны определялась в области значений  $\alpha \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$  и  $\alpha d \sim 1$ . Зависимость  $E_g$  от температуры подложки и давления газа Ar приведены на рис. 4. Как видно из рис. 4, а, изменение  $E_g$  существенно зависит от температуры, и при  $\Delta T_{\text{sub}} = 200^\circ\text{C}$  изменение  $\Delta E_g \sim 1 \text{ eV}$ . Подобная картина изменения зависимости  $E_g(T_{\text{sub}})$  наблюдается и при других давлениях синтеза и  $P_d$ .

Из рис. 4, а видно, что увеличение температуры синтеза приводит к уменьшению  $E_g$ . Как было установлено выше, с увеличением температуры синтеза размеры графитоподобных нанокластеров из  $sp^2$ -узлов увеличиваются от 6 до  $12 \text{ \AA}$ . То есть наблюдаем увеличение области с квазиупорядоченной структурой, размеры которой можно отнести к среднему порядку атомной структуры. Изменение размеров нанокластеров из  $sp^2$ -узлов коррелирует с изменением величины  $E_g$ .

Как показано выше (рис. 2), при  $T_{\text{sub}} = 50^\circ\text{C}$  положение G-пика постоянно для трех значений  $P_d$ . И это постоянство положения G-пика говорит об одинаковом ближнем порядке атомной структуры. На рис. 4, б при данных значениях синтеза пленок а-С мы наблюдаем зависимость  $E_g$  как от удельной мощности DC-разряда, так



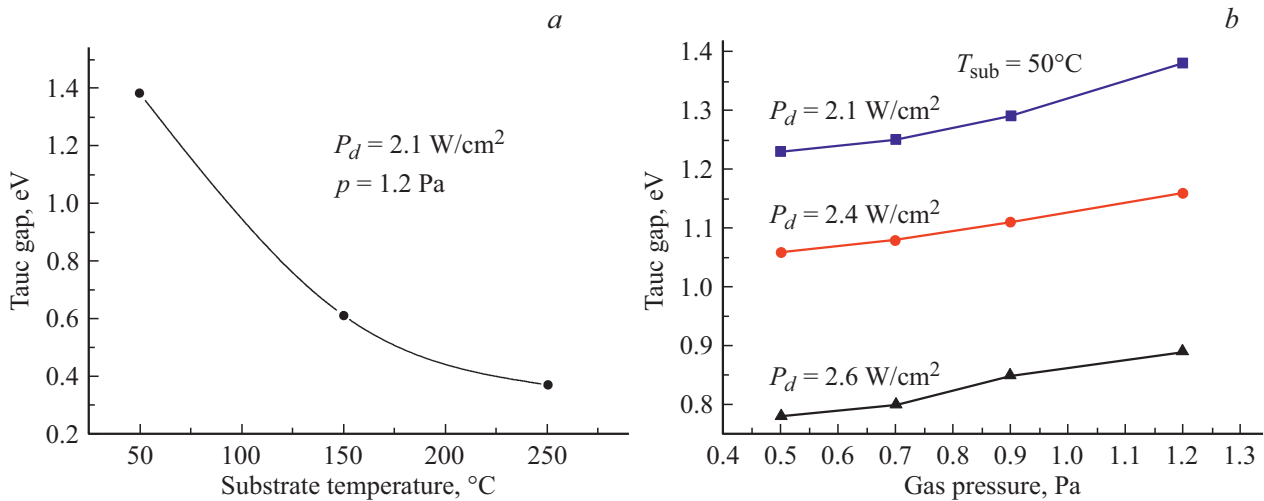


Рис. 4. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны от (а) температуры синтеза DLC-пленок и (б) давления аргона для трех значений  $P_d$ .

и от давления газа Ar. С увеличением  $P_d$  на  $0.5 \text{ W/cm}^2$   $E_g$  уменьшается в среднем на  $\sim 0.47 \text{ eV}$ . Помимо этого видно, что изменение  $E_g$  прямо пропорционально изменению давления газа, т.е. при  $P_d = 2.1 \text{ W/cm}^2$   $E_g$  увеличивается на  $0.15 \text{ eV}$  с увеличением  $p$ , и при  $P_d = 2.6 \text{ W/cm}^2$   $\Delta E_g = 0.1 \text{ eV}$ . Такое изменение зоны говорит о существенном влиянии удельной мощности ионно-плазменного разряда и давления газа на формирование структуры. Как было определено выше, при  $T_{\text{sub}} = 50^\circ\text{C}$  кластеры из  $sp^2$ - и  $sp^3$ -узлов, формирующие а-С-пленку, имеют размеры больше радиуса второй координационной сферы. Размеры кластеров достигают  $10 \text{ \AA}$  и, как показывают расчеты, изменение среднего размера областей с  $sp^2$ -узлами примерно на  $1 \text{ \AA}$  приводит к изменению оптической ширины запрещенной зоны. Таким образом, это подтверждает предположение [17], что за формирование зонной структуры и распределение электронной плотности в зонах отвечает как ближний порядок, так и средний порядок атомной структуры в аморфном углероде, что возможно уникально и присуще только для а-С углерода.

Авторы работ [1,15] утверждают, что если энергия запрещенной зоны а-С пленок принимает значения в интервале от  $0.2$  до  $1 \text{ eV}$ , то такие пленки относят к графитоподобному аморфному углероду а-С. Если значения  $E_g$  в диапазоне от  $1$  до  $2.5 \text{ eV}$ , то такие пленки по структуре относятся к тетрагональным аморфным углеродным пленкам ta-C, или их еще называют алмазоподобными [1,14].

### XPS-спектроскопия

Для изучения соотношения гибридизаций  $sp^2/sp^3$ -связей на поверхности пленок провели исследования методом XPS. На рис. 5 приведен общий спектр XPS, характерный для всех исследуемых

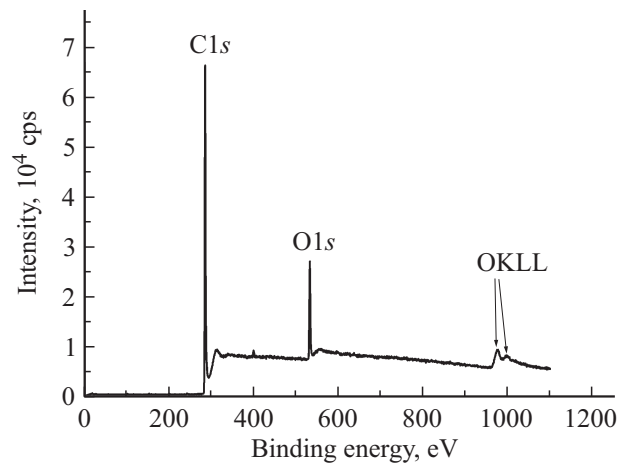
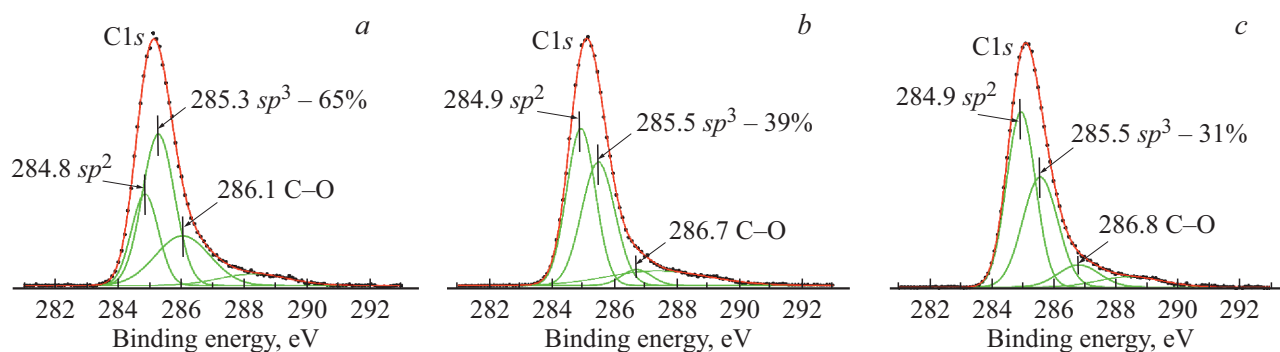


Рис. 5. XPS а-С-пленки, синтезированной при  $2.1 \text{ W/cm}^2$ .

образцов, откуда видно, что в углеродной пленке присутствует определенное количество кислорода ( $\leq 10 \text{ at.}\%$ ) и гораздо в меньшей степени азота ( $< 1.3 \text{ at.}\%$ ). Появление кислорода и азота в а-С-пленке связано с адсорбцией из атмосферы. Углеродный пик C1s лежит в области с энергией  $\sim 285 \text{ eV}$  и характерен для всех образцов, полученных при температуре меньше  $50^\circ\text{C}$ .

Для определения концентрации  $sp^3$ -связей провели разложение C1s-пика на составляющие (рис. 6). Фон вычитался методом Ширли. Положение пика в области  $284.9 \text{ eV}$  соответствует  $sp^2$ -C-C-связям, в области  $285.25 \text{ eV}$  соответствует  $sp^3$ -C-C-связям, максимумы гауссовых пиков, лежащие в области более  $286 \text{ eV}$ , соответствуют связям C-O и C-N. Как видно, доля  $sp^3$ -связей с увеличением удельной мощности уменьшается, при этом доля  $sp^2$ -связей увеличивается. Оценку концентрации  $sp^2$ - и  $sp^3$ -C-C-связей проводили по площадям гауссовых пиков с учетом влияния связей



**Рис. 6.** XPS а-С-пленок, синтезированных при  $T_{\text{sub}} = 50^\circ\text{C}$  и разной удельной мощности: (а)  $2.1\text{ W/cm}^2$ , (б)  $2.4\text{ W/cm}^2$ , (с)  $2.6\text{ W/cm}^2$ .

С–О и С–N. Процентное содержание  $sp^3$ -связей для каждой мощности синтеза приведены на рис. 6. Увеличение концентрации  $sp^2$ -связей с увеличением удельной мощности разряда соответственно равно 30, 50 и 53%. Сопоставляя результаты, приведенные на рис. 4, б и 6, можно видеть определенную корреляцию в изменении оптической ширины запрещенной зоны и соотношения  $sp^2/sp^3$ -связей.

## Заключение

Использование электромагнита в магнетроне позволяет поддерживать отношение  $E/p$  постоянным в процессе синтеза. Напряжение и ток плазмы DC-разряда корректировались величиной магнитного поля магнетрона, что позволило детально провести исследование влияния термодинамических и кинетических параметров синтеза на структуру и свойства наногетероморфных углеродных пленок. При этом появилась возможность при одинаковом значении тока DC-разряда провести исследование влияния давления газа для трех различных удельных мощностей плазменного разряда на формирование структуры, а так же выявить влияние структуры на оптическую ширину запрещенной зоны. Методами рамановской, XPS и оптической спектроскопии показано существование определенных закономерностей между условиями синтеза, структурой и оптической запрещенной зоной в аморфных углеродных пленках.

Углеродные пленки, синтезированные в неравновесных условиях, имеют неупорядоченную структуру, состоящую из графитоподобных и алмазоподобных нанокластеров. Размеры этих нанокластеров зависят от термодинамических и кинетических параметров синтеза и варьируются от 6 до  $12\text{ \AA}$ . Размеры кристаллоподобных частиц соизмеримы со средним порядком структуры, и, как показано в данной работе, изменение размеров областей среднего порядка приводит к изменению ширины запрещенной зоны.

Оптическая ширина запрещенной зоны принимает значение меньше  $1\text{ eV}$  в а-С-пленках, синтезированных

при  $50^\circ\text{C}$  и удельной мощности плазменного разряда  $2.6\text{ W/cm}^2$ . Такие углеродные пленки в большей степени состоят из графитоподобной структуры. При этом положение G-пика определяется при  $1545\text{ cm}^{-1}$ , что указывает на формирование структур из  $sp^3$ -узлов, т.е. алмазоподобной структуры. Однако общепринято, что к алмазоподобным пленкам нужно относить а-С-пленки, значения  $E_g$  которых больше  $1\text{ eV}$ . Таким образом, видим неоднозначность в характеризации атомной структуры при температуре синтеза  $50^\circ\text{C}$ .

Из сказанного можно заключить, что изучение структуры аморфных углеродных пленок RS существенно дополняется оптическими методами исследования и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. Параметр  $E_g$  определяется распределением EDOS краев разрешенных зон, которая формируется относительной концентрацией  $sp^2$ - и  $sp^3$ -узлов, что было подтверждено данными XPS-анализа.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках грантового финансирования № AP05131495 комитета науки МОН Республики Казахстан.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Robertson J. // Mater. Sci. Eng. 2002. R37. P. 129.
- [2] Juan Manuel Mendez, Stephen Muhl, Contreras-Puente G., Aguilar-Hernandez J. // Thin Solid Films. 1992. V. 220. P. 125.
- [3] Equer B., Drevillon B., French I., Kallfass T. Thin Film Materials for Large Area Electronics. Elsevier Science. 1999. V. 80. 1st Edition. Hardcover, 978-0-08-043607-4
- [4] Grierson D.S., Carpick R.W. // Nano Today. 2007. V. 2. N 5. P. 12.
- [5] Nilgün Doğan Baydoğan // Materials Science and Engineering. 2004. B. 107. P. 70.



- [6] Wang H., Guo J.Q., Zhou Y.S. // Carbon. 2013. V. 64. P. 67.
- [7] Hevia S.A., Bejide M., Duran B., Rosenkranz A., Ruiz H.M., Favre M., del Rio R. // J. Solid State Electrochemistry. 2018. V. 22. N 9. P. 2845.
- [8] Gangopadhyay A. // Tribology Letters. 1998. V. 5. N 1. P. 25.
- [9] Shum P.W., Zhou Z.F., Li K.Y., Chan C.Y. // Thin Solid Films. 2004. V. 458. P. 203.
- [10] Yongjun Wang, Hongxuan Lia, Li Jia, Fei Zhaoc, Qinghua Konga, Yongxia Wang, Xiaohong Liua, Weilong Quana, Huidi Zhoua, Jianmin Chena // Surface and Coatings Technology. 2011. V. 205. N 8–9. P. 3058.
- [11] Ryaguzov A.P., Yermekov G.A., Nemkayeva R.R., Guseinov N.R., Aliaskarov R.K. // J. Mater. Res. 2016. V. 31. N 1. P. 127.
- [12] Ferrari A.C., Robertson J. // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 2004. V. 362. P. 2477.
- [13] Casiraghi C., Piazza F., Ferrari A.C., Grambole D., Robertson J. // Diamond & Related Materials. 2005. V. 14. P. 1098.
- [14] Ferrari A.C. // Diamond and Related Materials. 2002. V. 11. P. 1053.
- [15] Ferrari A.C., Robertson J. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61 (20). P. 14095.
- [16] Ferrari A.C., Robertson J. // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 075414.
- [17] Robertson J., O'Reilly E.P. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 6. P. 2946.
- [18] Chhowalla M., Robertson J., Chen C.W., Silva S.R.P., Davis C.A., Amaratunga G.A.J., Milne W.I. // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. P. 139.
- [19] Knight D.S., White W.B. // J. Mater. Res. Society. 1989. V. 4. N 2. P. 385.
- [20] Tuinstra F., Koenig J.L. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. P. 1126.
- [21] Ferrari A.C., Robertson J. // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 121405R.
- [22] Cancado L.G., Jorio A., Martins Ferreira E.H., Stavale F., Achete C.A., Capaz R.B., Moutinho M.V.O., Lombardo A., Kulmala T.S., Ferrari A.C. // Nano Lett. 2011. V. 11. P. 3190.
- [23] Беленков Е.А., Грешняков В.А. // ФТТ. 2013. Т. 55. № 8. С. 1640; (Belenkov E.A., Greshnyakov V.A. // Physics of the Solid State. 2013. V. 55. N 8. P. 1754.)
- [24] Tauc J. // Prog. Semicond. 1965. V. 9. P. 89.