

06 Влияние условий синтеза на структуру и оптические свойства а-С:Н-пленок

© А.П. Рягузов,¹ А.Р. Асембаева,^{1,2} Ф. Бекмурат,^{1,3} Р.Р. Немкаева,¹ М.Ф. Кадир¹

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

² Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева,
050040 Алматы, Казахстан

³ Кафедра физики твердого тела и нелинейной физики Казахского национального университета им. аль-Фараби,
050040 Алматы, Казахстан
e-mail: a.assembayeva@satbayev.university

Поступило в Редакцию 22 ноября 2024 г.

В окончательной редакции 22 ноября 2024 г.

Принято к публикации 22 ноября 2024 г.

Представлены результаты исследования аморфных гидрогенизированных углеродных пленок (а-С:Н), полученных методом магнетронного распыления. Изучено влияние мощности ионно-плазменного разряда на формирование локальной структуры а-С:Н-пленок с использованием метода комбинационного рассеяния света. Показано, как условия синтеза влияют на соотношение sp^2/sp^3 -связей при формировании структуры а-С:Н-пленок и, как следствие, на изменение их оптических свойств. Рассчитаны значения оптической ширины запрещенной зоны для а-С:Н, синтезированных при различных значениях мощности разряда. Выявлено, что увеличение мощности ионно-плазменного разряда с 12 до 18 W приводит к снижению значения ширины запрещенной зоны с 1.8 до 1.43 eV.

Ключевые слова: аморфные гидрогенизированные алмазоподобные углеродные пленки, магнетронное распыление, спектроскопия комбинационного рассеяния, оптическая ширина запрещенной зоны.

DOI: 10.61011/JTF.2025.02.59738.420-24

Введение

В последние годы одним из ключевых направлений в нанотехнологии стало получение наноструктурированных материалов на основе углерода. Способность углерода образовывать различные электронные конфигурации позволяет синтезировать наноматериалы с разнообразными и уникальными свойствами. В зависимости от соотношения sp^3 - и sp^2 -гибридизированных углеродных связей возможно получение как кристаллических твердых тел, так и неупорядоченных структур, а также полимероподобных материалов.

Среди низкоразмерных углеродных структур особый интерес представляют аморфные углеродные пленки (а-С), содержащие атомы углерода в состояниях гибридации sp^3 -, sp^2 - и sp^1 -связей, а также структуры, состоящие из sp^2 - и sp^1 -узлов, пассивированных атомами водорода (Н). Согласно тройной диаграмме А.С. Феррари и Дж. Робертсона [1], характеризующей „углерод-водородные“ соединения, ключевыми параметрами для классификации аморфного углерода являются соотношение sp^2/sp^3 -связанных узлов и содержание водорода, которые в дальнейшем определяют физико-химические свойства а-С и а-С:Н. Содержание sp^2 - и sp^3 -связанных узлов в структуре аморфного углерода может варьироваться от ~ 10 до ~ 90 at.%, в зависимости от условий синтеза. От количества sp^2 - и sp^3 -узлов структура меняется в широком диапазоне — от графитоподобной

до алмазоподобной. Кроме этого, концентрация водорода и образование С–Н-связей существенно влияют на формирование структуры и могут изменить ее от алмазоподобной до полимероподобной.

Аморфный углерод с содержанием sp^3 -узлов более 40% называется алмазоподобным углеродом (ta-C или DLC) и обладает свойствами, близкими к свойствам алмаза [1]. Алмазоподобная форма углерода включает как sp^3 , так и sp^2 -σ-связи, при этом формирует из sp^3 -узлов тетраэдрическую структуру. Атом углерода в sp^2 -гибридации имеет несвязанный со структурой π-электрон, который влияет на электронные свойства материала. Внедрение атомов водорода в структуру аморфных алмазоподобных углеродных пленок в процессе синтеза может существенно изменить структурные характеристики и повлиять на соотношение sp^2 - и sp^3 -узлов. Атомы водорода пассивируют π-электроны sp^2 -гибридизированных связей, что приводит к изменению количества sp^3 -узлов и, следовательно, к изменению механических и электрических свойств материала.

На основе гидрогенизированного аморфного углерода (а-С:Н) формируются тонкопленочные покрытия, которые находят широкое применение в различных отраслях промышленности благодаря своим исключительным свойствам, таким, как низкий коэффициент трения, высокая твердость, износостойкость, химическая инертность, оптическая прозрачность и биосовместимость [2,3]. Эти

характеристики обусловлены сложной конфигурацией аморфной матрицы, состоящей из C–C- и C–H-связей. Уникальные свойства а-С:Н-пленок и возможность их параметрической настройки в широких пределах вызывают повышенный интерес у разработчиков новых приборов и устройств, что способствует применению структур на основе пленок алмазоподобного гидрогенизированного углерода в качестве пассивных и активных элементов в электронной и оптической технике.

Физико-химические свойства гидрогенизированных аморфных пленок подвержены значительным изменениям в зависимости от метода и условий синтеза. В настоящее время разработаны различные подходы к получению наноразмерных а-С:Н-пленок, включая осаждение из газовой фазы [4], импульсное лазерное осаждение [5] и катодно-дуговое осаждение [6].

Наиболее широко используемыми методами синтеза гидрогенизированных аморфных углеродных пленок являются химическое осаждение из газовой фазы (CVD) и физическое осаждение из газовой фазы (PVD). Метод CVD применяется для нанесения а-С:Н-покрытий с высокой однородностью на большие поверхности. Пленки а-С:Н, полученные с использованием CVD из углеводородных прекурсоров, могут принимать формы от гидрогенизированного углерода до гидрированного тетраэдрического углерода (ta-C:H), которые различаются по количеству узлов в sp^3 -гибридизированном состоянии и содержанию водорода. Однако осаждение а-С:Н-пленок методом CVD, как правило, основывается на использовании летучих прекурсоров, что ограничивает и усложняет процесс осаждения металлических примесей в ходе синтеза.

В настоящей работе применяется метод магнетронного ионно-плазменного распыления, который позволяет получать пленки с разнообразной структурой и свойствами путем изменения состава плазмообразующего газа и варьирования технологических параметров синтеза. Преимуществом этого метода является возможность модификации тонких углеродных пленок в широком диапазоне термодинамических условий. Ранее [7] уже говорили о важности соблюдения определенных технологических параметров для получения а-С-пленок с высоким содержанием Sp^3 -гибридизированных связей. Кроме того, к достоинствам метода относится возможность примесной модификации с использованием наночастиц различных металлов. Варьирование условий синтеза для проведения структурной модификации открывает возможности для целенаправленного влияния на формирование структуры и свойства тонких а-С:Н-пленок.

1. Методика эксперимента

Синтез аморфных углеродных пленок а-С:Н осуществлялся методом магнетронного ионно-плазменного распыления в атмосфере аргон-водородной плазмы.

В качестве исходных материалов использовались углеродная пластина с чистотой 99.9999 at.%, газ аргон (99.9999 at.%) и газ водород (99.9999 at.%). Производителем поликристаллической углеродной мишени является компания Zhongnuo Xin (Beijing) Technology Co. Ltd. (Китай). Углеродная мишень прошла дополнительную очистку в соляной кислоте. Газ аргон проходил фильтрацию с использованием установки Эпишур (Россия). Водород высокой чистоты получали с помощью генератора водорода ГВЧ-16М1 (Россия). Синтез пленок проводился на поверхности кварцевых пластин марки КУ-1 (аналог JGS1) и кристаллического кремния (100) с удельным сопротивлением $\sim 0.01 \Omega\cdot\text{cm}$. Кремниевые (100) и кварцевые пластины были приобретены у компании Changchun Yutai Optics Co. Ltd. (Китай). Энергия конденсации атомов и молекул на подложку, а также процесс распыления задавались мощностью плазменного разряда. Синтез углеродных наноструктурированных пленок осуществлялся при постоянном токе (DC) плазмы и мощностях (P) плазменного разряда 12, 15 и 18 W. Скорости потока газов аргона (Ar) и водорода (H_2) при синтезе составили 25 и 4 Scm соответственно. Контроль температуры подложек осуществлялся с помощью медь-константановой термопары. Температура подложек не превышала 323 K. Толщина пленок определялась по свежему сколу кремниевой пластины на растровом электронном микроскопе Quanta 200i 3D (FEI, США). Пример определения толщины показан на рис. 1.

Для синтеза тонких алмазоподобных пленок а-С:Н использовалась установка магнетронного распыления TSU-600 (Beijing Technology Science Co., Ltd., Китай), оснащенная системой мониторинга параметров процессов распыления, системой вакуумной откачки и водяным охлаждением. Откачная система состояла из спирального и турбомолекулярного насосов. Контроль остаточных

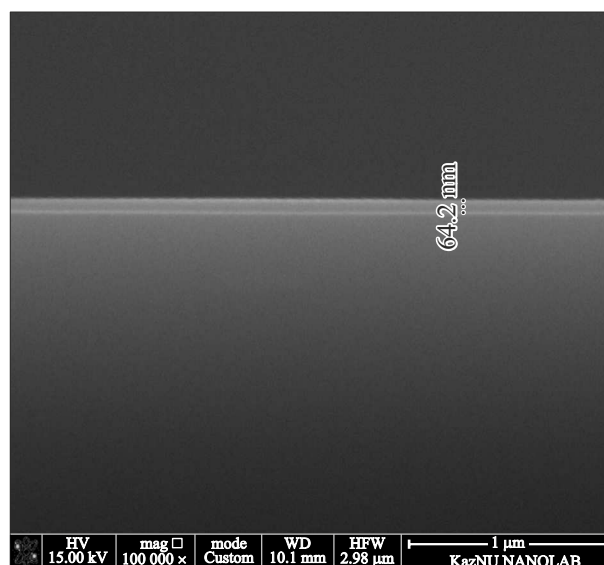


Рис. 1. Определение толщины а-С:Н-пленок на растровом электронном микроскопе.

газов в объеме рабочей камеры осуществлялся методом масс-спектрометрии с использованием анализатора остаточных газов Extorr серии XT-100. Исследования остаточных газов с помощью масс-спектрометра Extorr XT-100 показали, что давление паров воды после 30 min откачки составляло $\sim 10^{-8}$ Torr. Парциальное давление кислорода и азота составляло $\sim 10^{-9}$ Torr, в то время как давление других газов колебалось в диапазоне 10^{-10} и 10^{-11} Torr. Более подробное описание физики процесса и технологии синтеза представлено в работе [7].

Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) были исследованы особенности структуры и морфологии поверхности синтезированных алмазоподобных образцов с использованием установки Solver Spectrum (НТ-МТД, Россия).

Исследования влияния мощности ионно-плазменного разряда на формирование локальной структуры синтезированных алмазоподобных пленок были проведены с использованием метода комбинационного рассеяния света (КРС), который широко применяется для изучения структуры углеродных материалов. Эксперименты проводились на установке NTegra Spectra (НТ-МТД, Россия).

Методом эллипсометрии был определен показатель преломления (n) а-С:Н-пленок, синтезированных на кварцевых подложках. Измерения проводились с использованием эллипсометра Horiba Uvisel Plus при энергии фотонов в диапазоне от 0.5 до 7 eV и угле падения $55^\circ 58'$. Эллипсометрические данные анализировались с применением интегрированного программного пакета DeltaPsi2, который управляет всей линейкой спектроскопических эллипсометров и рефлектометров HORIBA Scientific. Оценка оптической ширины запрещенной зоны (E_g) проводилась по спектрам пропускания и отражения, полученным на спектрофотометре Lambda 35 (Perkin Elmer, США). Данные, полученные с использованием метода спектрофотометрии, позволили оценить влияние условий синтеза на оптические свойства гидрогенизированных углеродных пленок.

2. Результаты и обсуждения

2.1. Исследование морфологии поверхности а-С:Н-пленок методом АСМ

Морфология поверхности синтезированных образцов была изучена методом АСМ в полуконтактном режиме. Для каждого из образцов были получены АСМ снимки поверхности с площадью сканирования $3 \times 3 \mu\text{m}$. Измерение проводилось с использованием зондов NSG01 с радиусом закругления 10 nm и частотой колебания $\sim 150 \pm 50$ kHz.

На рис. 2 представлены изменения морфологии поверхности гидрогенизированных а-С:Н-образцов, синтезированных при мощностях 12, 15 и 18 W. Для более детального изучения влияния мощности DC-разряда на изменение морфологии поверхности по результатам снимков АСМ было оценено значение шероховатости

поверхности а-С:Н-пленок путем выбора произвольного направления сканирования вдоль оси X . Из рис. 2, а видно, что поверхность образца, полученного при $P = 12$ W, пористая и содержит глобулы, максимальный размер которых у основания составляет примерно 80 nm с перепадами по высоте вдоль оси Z около 0.75 nm; расстояние между ними варьируется от 100 до 200 nm. Морфология синтезированных образцов определяется наноразмерными структурными образованиями в виде пор и пиков. Некоторые образования могут быть связаны с локальными изменениями в поверхностной структуре пленок, состоящей из sp^2 -кластеров, встроенных в матрицу из sp^3 -узлов. Сканирование образцов, полученных при более высоких значениях мощности разряда, показало, что значительных изменений размеров вдоль оси X не наблюдается (рис. 2, d, f), тем не менее при увеличении P наблюдаются изменения значений перепадов высоты по оси Z . Увеличение мощности приводит к уменьшению наноразмерных структур, описанных выше, поэтому наблюдается появление более крупных образований в виде глобул, максимальные размеры которых составляют 3.5 nm по высоте и 60 nm у основания. Также присутствуют другие поры и глобулы разных размеров, которые показаны на рис. 2, d . Дальнейшее увеличение мощности разряда, как видно из рис. 2, f , приводит к уменьшению размеров глобул и пор, что, вероятно, связано с более высокой активацией атомов и молекул, обладающих большей энергией. Такое поведение приводит к более равномерному распределению атомов на поверхности.

Из анализа морфологии поверхности, полученного с помощью АСМ, можно отметить, что шероховатость поверхности а-С:Н-пленок увеличивается с ростом мощности ионно-плазменного разряда. Процесс формирования морфологии поверхности пленок значительно зависит от энергии конденсации атомов и молекул. Изменение условий синтеза приводит к вариациям в условиях конденсации, что связано с изменением энергии и плотности атомов, молекул и ионов.

При малых значениях мощности разряда энергия ионов аргона, бомбардирующих мишень, невысокая, что приводит к низкой энергии конденсируемого вещества. Это препятствует образованию более крупных структур. Увеличение энергии разряда вызывает возрастание диффузии конденсируемых частиц, что, в свою очередь, способствует увеличению поверхностной миграции. В результате происходит „бомбардировка“ атомов углерода с высокой энергией в приповерхностной области пленки, что существенно влияет на процесс формирования поверхности. Таким образом, можно предположить, что с увеличением мощности разряда возрастает степень поверхностной миграции и диффузии конденсируемых атомов, что приводит к изменению морфологии поверхности синтезированных пленок.

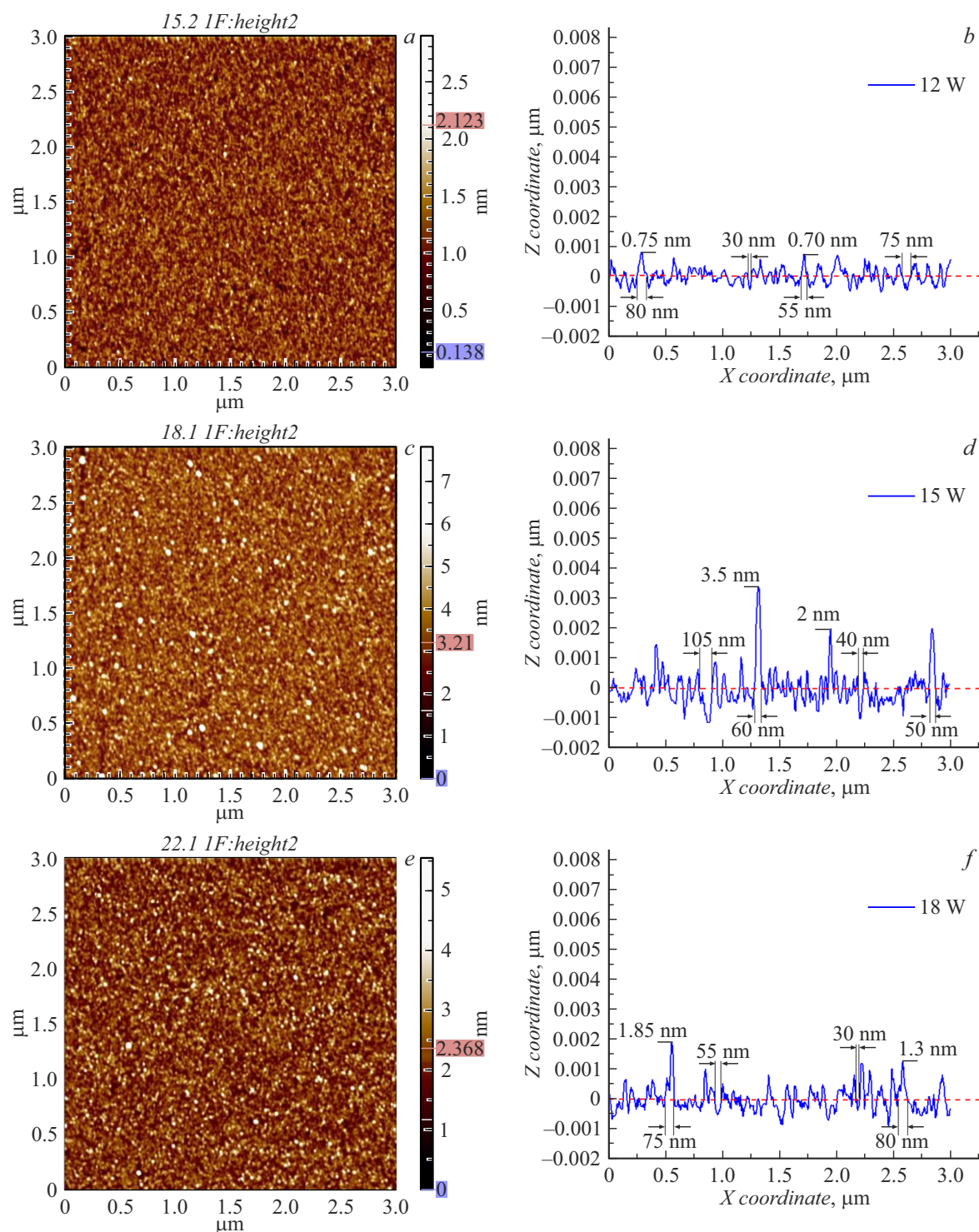


Рис. 2. Морфология поверхности а-С:Н-пленок, синтезированных при $P, W = 12$ (a, b), 15 (c, d), 18 (e, f).

2.2. Изучение локальной структуры а-С:Н-пленок в зависимости от мощности DC-разряда методом КРС

Для выявления влияния параметров синтеза на формирование структуры использовался метод КРС, который позволяет определить различия в локальной струк-

туре аморфных углеродных пленок в зависимости от условий синтеза. Локальная структура синтезируемых а-С:Н-пленок характеризуется наличием связей sp^3 и sp^2 . Дополнительные характеристики, получаемые из анализа КРС, такие, как положения и полуширина основных пиков, а также отношений интенсивностей D-, T- и G-пиков (I_D/I_G и I_T/I_G) позволяют провести кос-

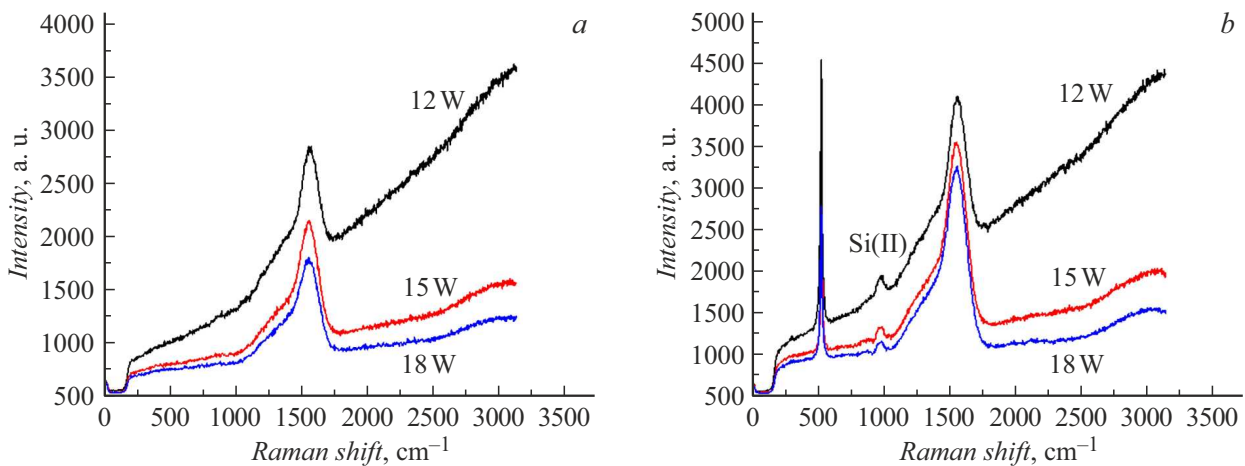


Рис. 3. Спектры КРС а-С:Н-пленок, синтезированных на кварцевых (а) и на кремниевых (100) подложках (b) при разных условиях синтеза.

венную оценку соотношения sp^2/sp^3 -гибридизированных связей в структуре аморфных углеродных пленок. Введение атомов водорода в структуру а-С-пленок приводит к пассивации несвязанных π -электронов и образованию дополнительных С–Н-связей, что способствует увеличению sp^3 -гибридизированных атомов углерода. Следовательно, корреляции между содержанием sp^3 -связанных узлов и характеристиками КРС могут существенно различаться для а-С:Н с различным содержанием водорода. В настоящей работе под содержанием sp^3 -узлов рассматривается общее количество С–С и С–Н sp^3 -гибридизированных связей.

На рис. 3 представлены спектры КРС а-С:Н-пленок, синтезированных на кремниевой и кварцевой пластине, с использованием лазера возбуждения на длине волны 473 nm. Исследования структуры пленок а-С:Н с применением метода комбинационного рассеяния света показали наличие полос, характерных для аморфных углеродных структур. Эти пленки характеризуются основным G-пиком в области частот 1500–1600 cm^{-1} , плечом в низкочастотной области от 1000 до 1400 cm^{-1} и полосой второго порядка в области 3000 cm^{-1} [8] (рис. 3). Первый острый пик на частоте 519 cm^{-1} в спектрах образцов, синтезированных на кремниевых подложках (рис. 3, b), и фоновая полоса второго порядка в области 980 cm^{-1} соответствуют фоновому спектру кремниевой подложки.

Кроме того, можно отметить, что спектры КРС всех а-С:Н-образцов, синтезированных как на кремниевых, так и на кварцевых подложках, демонстрируют наклон спектра в высокочастотной области. Этот наклон спектра КРС связан с фотолюминесценцией (ФЛ), обусловленный наличием несвязанных π -электронов в sp^2 -узлах [9]. Согласно кластерной модели Робертсона [10], структура гидрогенизированных углеродных пленок состоит из кластеров sp^2 -гибридизированных углеродных связей, расположенных в матрице из sp^3 -узлов.

ФЛ в таких пленках обусловлена рекомбинацией электронно-дырочных пар sp^2 -узлов.

Как видно из рис. 3, наиболее выраженный наклон ФЛ наблюдается у пленок, синтезированных при низких значениях мощности разряда. Уменьшение ФЛ связано с сокращением числа sp^2 -узлов в единице объема. Таким образом, изменение мощности плазменного разряда приводит к изменению формирования структуры или соотношения sp^2/sp^3 -узлов, что, в свою очередь, влияет на уровень ФЛ.

Для более детального анализа влияния мощности плазменного разряда на формирование локальной структуры а-С:Н-пленок было проведено разложение спектров КРС, согласно нормальному распределению, на составляющие, характеризующие плотность фоновых состояний. Разложение проводилось на наименьшее число пиков, результирующая которых максимально точно описывала экспериментальную кривую. Достоверность разложения или совпадение экспериментальной кривой с результирующей разложения составляла $R^2 > 0.99$. На рис. 4 представлено разложение спектров КРС а-С:Н-пленок, синтезированных при различной мощности DC-разряда. Как видно из рисунков, спектры КРС распадаются на три полосы нормального распределения, обозначенные как T, D и G. Частота пика G изменяется в диапазоне от 1550 до 1538 cm^{-1} и соответствует моде, характерной для колебаний растяжения С–С-связей с симметрией E_{2g} (рис. 4).

Второй пик, обозначаемый как D, находится в диапазоне 1385–1365 cm^{-1} и представляет „дыхательную“ моду колебаний гексагональных молекул C_6 с симметрией A_{1g} . Эта мода запрещена в идеальном графите и становится активной только при наличии определенного количества степеней свободы у атомов углерода гексагональной молекулы C_6 . Появление степеней свободы колебаний у атомов углерода приводит к деформации структуры, что, в свою очередь, определяет как разупорядоченность, так и определенную упорядоченность в

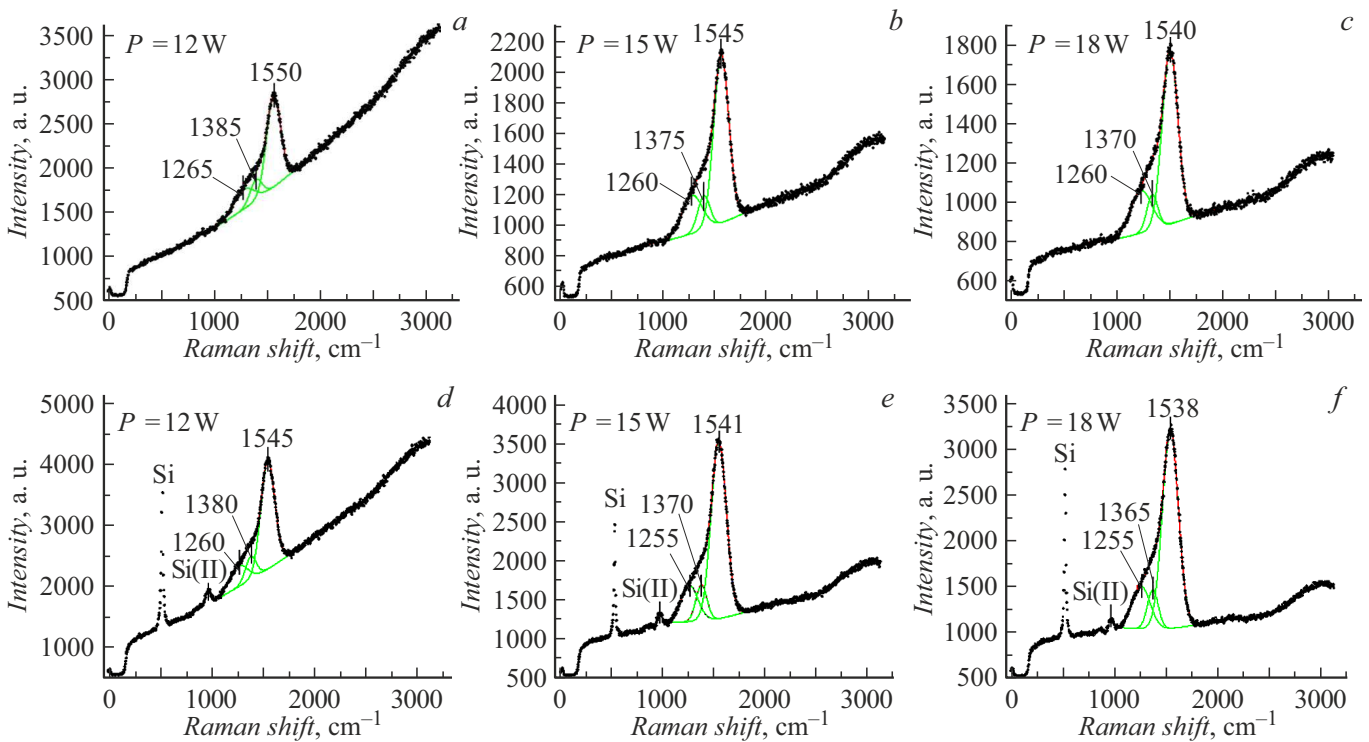


Рис. 4. Разложение спектров КРС а-С:Н-пленок на гауссовы составляющие: *a–c* — пленки приготовлены на кварцевой подложке; *d–f* — пленки приготовлены на кремниевых (100) подложках.

аморфной сетке пленки. Таким образом, возникновение *D*-пика в спектре КРС связано с присутствием гексагональных молекул из атомов углерода C_6 в аморфной углеродной пленке, что указывает на начало упорядочивания структуры. Появление пика *T* около 1260 cm^{-1} в спектрах КРС а-С:Н-пленок обуславливается колебаниями $C-C$ -связей sp^3 -узлов [11,12].

Важным фактом является то, что в спектрах комбинационного рассеяния большинства неупорядоченных углеродных структур преобладает *G*-мода в диапазоне частот от 1535 до 1550 cm^{-1} даже в случае отсутствия упорядоченности, характерной для графита. Информацию о соотношении sp^2/sp^3 -связанных узлов углерода в пленках а-С:Н можно извлечь из положения *G*-пика. Сравнение спектров КРС пленок а-С:Н показало, что с увеличением мощности наблюдается смещение центра *G*-пика в низкочастотную область: от 1550 до 1540 cm^{-1} в пленках, синтезированных на кварцевых подложках, и от 1545 до 1538 cm^{-1} на кремниевых подложках. Смещение положения центра *G*-пика в аморфном углероде в низкочастотную область пропорционально увеличению процентного содержания sp^3 -связанных узлов. Также наблюдается увеличение интенсивности *T*-пика, соответствующего колебательной плотности состояний (vibrational density of states — VDOS) алмазоподобных кластеров [11], и уменьшение интенсивности *D*-пика. Изменения интенсивностей *T*- и *D*-пику при увеличении мощности DC-разряда свидетельствуют об увеличении структурного беспорядка и указывают на уменьшение

объемной доли углеродных связей с sp^2 -гибридизацией и рост алмазоподобной фазы в структуре пленок [13].

Одним из ключевых параметров, характеризующих микроструктуру неупорядоченных углеродных структур, является соотношение интенсивностей пику I_D/I_G . Согласно трехступенчатой модели Феррари и Робертсона [13], зависимость между соотношением I_D/I_G и содержанием sp^3 -связанных узлов является нелинейной. Известно, что при уменьшении значения I_D/I_G наблюдается увеличение содержания sp^3 , и оно приближается к нулю, когда содержание sp^3 достигает около 50% в гидрогенизированных а-С:Н-пленках [11,14]. В связи с этим более информативным является рассмотрение соотношения интенсивностей пику *T*, обусловленных алмазными кластерами с sp^3 -гибридизацией, и основного *G*-пика (I_T/I_G). На рис. 5 показана зависимость I_T/I_G от мощности разряда. Увеличение мощности DC-разряда приводит к росту данного соотношения в пленках а-С:Н, что свидетельствует об увеличении алмазоподобных структурных единиц с sp^3 -связанными узлами.

Изменения полной ширины на полувысоте (full width at half maximum — FWHM) *G*-пика коррелируют с изменениями структуры и свойств а-С:Н-пленок [14]. FWHM(*G*) является одним из ключевых параметров, характеризующих степень разупорядоченности структуры а-С-пленок. Структурный беспорядок возникает в результате изменений валентных углов и длин связей в аморфном углероде. Низкие значения FWHM(*G*) характерны для аморфных углеродных структур, где кластеры

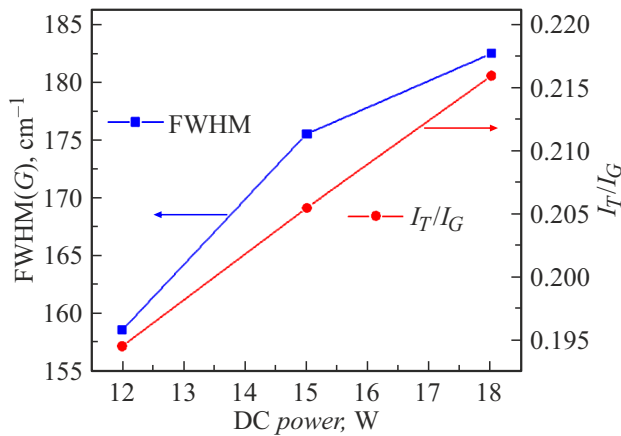


Рис. 5. Зависимость параметров КРС анализа а-С:Н-пленок от условий синтеза.

sp^2 имеют меньше дефектов и более упорядочены, тогда как большие значения FWHM(G) указывают на увеличение беспорядка. Согласно работам Касираджи [14,15], увеличение содержания sp^3 -узлов приводит как к изменениям длин связей, так и к изменению валентных углов C–C-связей. На рис. 5 показано изменение FWHM(G) в зависимости от мощности разряда. Увеличение мощности разряда приводит к росту значения FWHM(G), что может быть обусловлено существенными изменениями углов и длин связей в образцах а-С:Н.

На рис. 5 показано, что значение FWHM(G) меняется в пределах от 158 до 182 cm^{-1} . Такие изменения FWHM(G) можно отнести к аморфным разупорядоченным структурам, как это показано в работе Феррари и Робертсона [1]. При данных значениях FWHM(G) и энергии возбуждения 2.6 eV размер упорядоченности в структуре из sp^2 -узлов менее 1 nm, т.е. наблюдается полный переход в аморфную фазу.

2.3. Исследование оптических свойств а-С:Н-пленок в зависимости от мощности ионно-плазменного разряда

Для оптоэлектронных приборов оптические свойства материалов и возможность их контроля и управления через изменение параметров синтеза имеют решающее значение. Структурная модификация а-С:Н-пленок осуществлялась путем изменения условий синтеза, что существенно влияет на процесс формирования атомной структуры. Изменение количества sp^2 - и sp^3 -узлов и, как следствие, их соотношение оказывает значительное влияние на электронные свойства пленок. Тип гибридизации определяет особенности формирования энергетических зон аморфных углеродных пленок, что, в свою очередь, приводит к различиям в оптических свойствах. Оптические характеристики, такие, как поглощение, прозрачность и рефракция, зависят от соотношения sp^2/sp^3 и могут быть адаптированы путем изменения

условий синтеза, что открывает новые возможности для разработки эффективных оптоэлектронных материалов.

На рис. 6 показаны изменения значений показателя преломления а-С:Н-пленок, синтезированных на кварцевых подложках, в зависимости от мощности DC-разряда. Показатель преломления а-С:Н-пленок может варьироваться в широких пределах в зависимости от содержания sp^2 - и sp^3 -узлов углеродных связей в их структуре [4]. На рис. 6 видно, что показатель преломления синтезированных а-С:Н-пленок увеличивается для всех образцов с ростом мощности разряда. Максимальное значение показателя преломления (при фиксированной длине волны 589 nm, $n = 2.29$) соответствует пленке, полученной при мощности разряда 18 W. Кроме того, наблюдается заметный сдвиг в длинноволновую область максимума пика показателя преломления а-С:Н-пленок при различных длинах волн возбуждения в диапазоне от 345 до 487 nm. Увеличение значения показателя преломления и смещение его максимума с увеличением мощности могут быть связаны с изменением структуры пленок, а именно с изменением конфигурационных связей sp^2 - и sp^3 -углерода.

Показатель преломления определяет, насколько сильно падающее излучение изменяет свое направление при прохождении через среду. В структурах пленок увеличение доли sp^2 -гибридизированных узлов приводит к появлению пяти, шести или семигранных молекул и цепей. sp^3 -гибридизация часто приводит к образованию более плотноупакованных трехмерных структур тетраэдрической формы. Результаты КРС показывают, что увеличение содержания sp^3 -связанных узлов приводит к образованию кластеров различного порядка и размера, искажению гексагональных колец с sp^2 -связями, увеличению дефектов и уменьшению количества упорядоченных колец. В пленках с большим количеством трехмерных структурных единиц и дефектов кольцевых структур свет может взаимодействовать с ними в большем

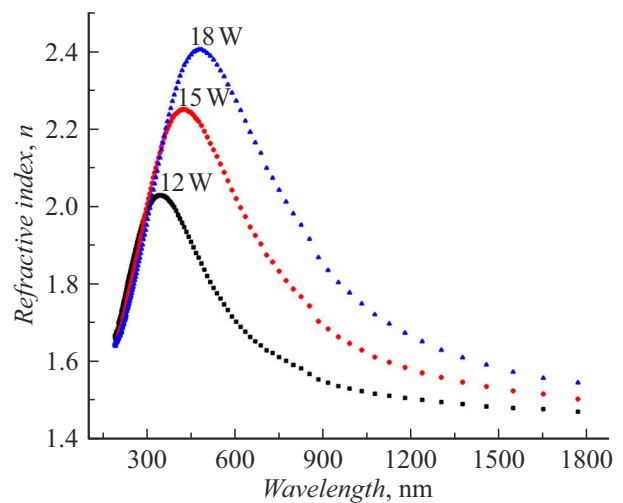


Рис. 6. Спектральная зависимость коэффициента преломления а-С:Н-пленок, синтезированных при разной мощности DC-разряда.

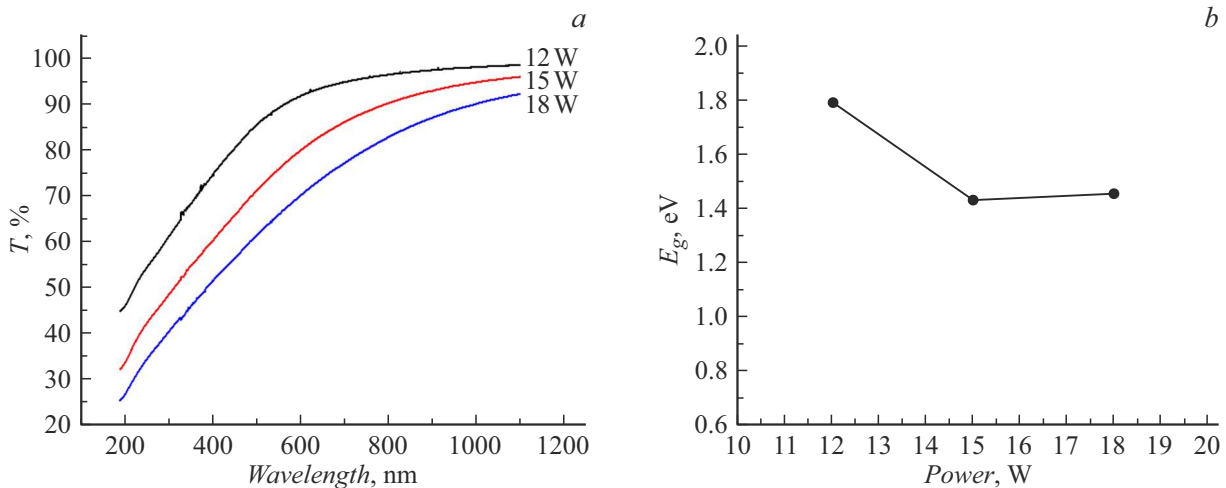


Рис. 7. Оптические спектры пропускания (а) и ширина запрещенной зоны (b) в а-С:Н-пленках в зависимости от мощности DC-разряда.

объеме, изменяя направление своего распространения, что приводит к более высоким значениям показателя преломления. Таким образом, можно предположить, что в осажденных при более высокой мощности разряда пленках с более высокими значениями показателя преломления доля атомов углерода с sp^3 -гибридизацией выше, чем в образцах, полученных при меньших значениях мощности разряда.

Были исследованы оптические спектры пропускания (T) синтезированных образцов в диапазоне длин волн от 190 до 1100 nm. Изменения оптических спектров пропускания а-С:Н-пленок представлены на рис. 7, а. Как видно из рисунка, с увеличением мощности DC-разряда прозрачность пленок значительно снижается, особенно для образцов, синтезированных при мощности разряда 18 W. Как уже упоминалось, а-С:Н-пленки характеризуются неупорядоченной структурой. Эта неупорядоченность и наличие дефектов могут существенно изменять атомную и электронную плотность материала. Образовавшиеся дефекты могут создавать локальные уровни энергии в запрещенной зоне или возбужденные состояния, которые служат дополнительными каналами поглощения света. Уменьшение прозрачности может быть связано с увеличением поглощения света на образовавшейся дополнительной плотности разрешенных состояний или с более интенсивным рассеиванием света на дефектах в синтезированных образцах. Эти процессы могут значительно снижать эффективность пропускания света через образцы. Также стоит отметить, что в области больших длин волн (≥ 800 nm) все пленки имеют коэффициенты пропускания $T > 90\%$, что указывает на их прозрачность в ближнем ИК диапазоне.

Оптическая ширина запрещенной зоны аморфных углеродных пленок является структурно чувствительным параметром и может изменяться в широком диапазоне в зависимости от условий синтеза. В настоящей работе, используя спектральные зависимости коэффициента

поглощения в исследуемом интервале длин волн, была рассчитана ширина запрещенной зоны методом Тауца [16], который применяется для полупроводниковых материалов. Определение E_g проводилось в области $\alpha \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ и при условии $\alpha \cdot d \sim 1$, где d — толщина пленки, изменяющаяся в диапазоне от 45 до 70 nm. Изменение ширины запрещенной зоны синтезированных пленок в зависимости от мощности разряда представлено на рис. 7, b. Как видно из рисунка, ширина запрещенной зоны E_g синтезированных образцов изменяется в пределах от 1.8 до 1.43 eV. Обнаружено, что ширина запрещенной зоны уменьшается в образцах а-С:Н при увеличении мощности разряда.

Уменьшение ширины запрещенной зоны в синтезированных пленках с увеличением мощности сопровождается возрастанием разупорядоченности их структуры, что связано с различными конфигурациями С–С- и С–Н-связей с sp^3 -гибридизацией. Ширина оптической зоны а-С:Н-пленок зависит от соотношения sp^2/sp^3 -связей. Введение водорода способствует пассивации свободных π -электронов в узлах sp^2 , увеличивая тем самым долю sp^3 -гибридизированных (С–С и С–Н)-связей. Образованные тетраэдрические связи усиливают структурный беспорядок в пленках. Кроме того, увеличение энергии конденсируемых атомов приводит не только и не столько к изменению ближнего порядка, сколько к изменению среднего порядка структуры в аморфной пленке. Как отмечено в работах [17,18], средний порядок структуры играет существенную роль в формировании краев зон и влияет на величину ширины запрещенной зоны.

Согласно кластерной модели, электронная структура а-С:Н-пленок формируется из π - и π^* -состояний, расположенных внутри σ - и σ^* -зон. π - и π^* -состояния образуют края валентной зоны и зоны проводимости, формируя дополнительные локализованные состояния, что влияет на изменение ширины запрещенной зоны аморфного углерода. Присутствие водорода оказывает

незначительное влияние на формирование зонной структуры, так как состояния, образованные σ -связями в соединении С–Н, энергетически располагаются дальше от края запрещенной зоны [17,19].

Увеличение sp^3 -кластеров с σ -связями, формирующих матрицу а-С:Н, приводит к изменению распределения хвостов локализованных состояний внутри запрещенной зоны. Это, в свою очередь, изменяет протяженность хвостов и плотность локализованных состояний на краях зон. Результаты исследования ширины запрещенной зоны показывают, что E_g может контролироваться не только состоянием π -электронов, но и степенью беспорядка структуры а-С:Н-пленок.

Согласно работе Робертсона [20], максимальное значение плотности и твердости а-С:Н-пленок достигается при ширине запрещенной зоны около 1.4 eV, и такие пленки относят к наиболее „алмазоподобным“ структурам с необходимым содержанием sp^3 -узлов.

Заключение

Методом магнетронного ионно-плазменного распыления были получены аморфные гидрогенизированные углеродные пленки, пассивированные атомами водорода, при различных мощностях разряда. Проведенные исследования показали, что структурой и оптическими свойствами а-С:Н-пленок можно управлять путем изменения параметров синтеза. Из анализа спектров КРС установлено, что увеличение мощности DC-разряда способствует росту соотношения sp^2/sp^3 -гибридизированных связей, что, в свою очередь, влияет на формирование локальной структуры пленок.

Изменения оптических свойств коррелируют с изменениями структуры. Результаты исследования оптических характеристик показали, что показатель преломления полученных а-С:Н-пленок варьируется в диапазоне от 1.71 до 2.29 (при длине волны 589 nm) и зависит от условий осаждения. Синтез при высоких значениях мощности DC-разряда позволяет получать пленки с более высоким значением показателя преломления. Кроме того, синтезированные а-С:Н-пленки имеют коэффициент пропускания $T > 90\%$ в ближней ИК области, что делает их перспективным материалом для использования в качестве защитных и просветляющих покрытий для инфракрасной оптики. Увеличение мощности DC-разряда приводит к изменению ширины запрещенной зоны от 1.8 до 1.43 eV. Это значительное изменение оптической ширины запрещенной зоны позволяет использовать а-С:Н-пленки при создании новых оптических приборов и устройств, работающих на основе фотонных вычислений.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках грантового финансирования № AP19676270 комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.C. Ferrari, J. Robertson. *Philosophical Transactions Royal Society of London. Series A: Math., Phys. Eng. Sci.*, **362** (1824), 2477 (2004). DOI: 10.1098/rsta.2004.1452
- [2] W.E.S.S. Viana, A.E. Elzubair, M.M. Wysard, D.F. Franceschini, S.S. Camargo. *Thin Solid Films*, **695**, 137733 (2020). DOI: 10.1016/j.tsf.2019.137733
- [3] I.S. Kim, Ch.-E. Shim, S.W. Kim, Ch.-S. Lee, J. Kwon, K.-E. Byun, U. Jeong. *Adv. Mater.*, **35** (43), 2204912 (2023). DOI: 10.1002/adma.202204912
- [4] J. Li, H. Chae. *Korean J. Chem. Eng.*, **40** (6), 1268 (2023). DOI: 10.1007/s11814-023-1443-x
- [5] S. Karmakar, M.A. Halim, M. Sultana, P.K. Sarkar, I.H. Emu, A.M. Jaimes-Leal, A. Haque. *Diamond Related Mater.*, **146**, 111196 (2024). DOI: 10.1016/j.diamond.2024.111196
- [6] M. Steinhorst, M. Giorgio, T. Roch, Ch. Leyens. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **15**(44), 51704 (2023). DOI: 10.1021/acsami.3c10719
- [7] A.P. Ryaguzov, R.R. Nemkayeva, O.I. Yukhnovets, N.R. Guseinov, S.L. Mikhailova, F. Bekmurat, A.R. Assembayeva. *Opt. Spectr.*, **127**, 251 (2019). DOI: 10.1134/S0030400X19080228
- [8] A.P. Ryaguzov, B.E. Alpysbayeva, R.R. Nemkayeva, R.K. Aliaskarov, O.I. Yukhnovets, D.M. Mamyrbayeva. *Eurasian Phys. Tech. J.*, **12**, 2(24), 48 (2015).
- [9] J. Robertson. *Diamond Related Mater.*, **4** (4), 297 (1995). DOI: 10.1016/0925-9635(94)05264-6
- [10] J. Robertson. *Diamond Related Mater.*, **3** (4–6), 361 (1994). DOI: 10.1016/0925-9635(94)90186-4
- [11] A.C. Ferrari, J. Robertson. *Phys. Rev. B*, **61**, 14095 (2000). DOI: 10.1103/PhysRevB.61.14095
- [12] A.P. Ryaguzov, G.A. Yermekov, T.E. Nurmamyrov, R.R. Nemkayeva, N.R. Guseinov, R.K. Aliaskarov. *J. Mater. Res.*, **31**, 127 (2016). DOI: 10.1557/jmr.2015.391
- [13] A.C. Ferrari. *Diamond Related Mater.*, **11** (3–6), 1053 (2002). DOI: 10.1016/S0925-9635(01)00730-0
- [14] C. Casiraghi, A.C. Ferrari, J. Robertson. *Phys. Rev. B*, **72** (8), 085401 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevB.72.085401
- [15] C. Casiraghi, F. Piazza, A.C. Ferrari, D. Grambole, J. Robertson. *Diamond Related Mater.*, **14** (3-7), 1098 (2005). DOI: 10.1016/j.diamond.2004.10.030
- [16] J. Tauc. *Progr. Semiconductors*, **9**, 87 (1965). DOI: 10.3367/UFNr.0094.196803e.0501
- [17] J. Robertson, E.P. O'Reilly. *Phys. Rev. B*, **35** (6), 2946 (1987). DOI: 10.1103/physrevb.35.2946
- [18] Sh.Sh. Sarsembinov, O.Yu. Prikhodko, A.P. Ryaguzov, S.Ya. Semicond. *Sci. Technol.*, **16**, 872 (2001). DOI: 10.1088/0268-1242/16/10/310
- [19] M. Chhowalla, J. Robertson, C.W. Chen, S.R.P. Silva, C.A. Davis, G.A.J. Amaratinga, W.I. Milne. *J. Appl. Phys.*, **81** (1), 139 (1997). DOI: 10.1063/1.364000
- [20] J. Robertson. *Mat. Sci. Eng. R*, **37** (4–6), 129 (2002). DOI: 10.1016/S0927-796X(02)00005-0