

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова»

На правах рукописи

Прокопьев Айсен Русланович

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТОНКИХ УГЛЕРОДНЫХ  
ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ В ПЛАЗМЕ  $\text{CH}_4$  И  
ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ТЕРМООБРАБОТКОЙ**

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: к.ф.-м.н.,  
доцент Неустроев Ефим Петрович

Якутск – 2023

## Оглавление

<b>Введение .....</b>	<b>4</b>
<b>Глава 1. Обзор современной литературы.....</b>	<b>11</b>
1.1. Углерод и его аллотропные модификации .....	11
1.2. Существующие методы получения тонких углеродных пленок .....	19
1.3. Механизмы формирования углеродных пленок в методах плазменного осаднения в метане .....	26
1.4. Структура и электрические, оптические свойства углеродных пленок .....	34
1.5. Выводы к первой главе .....	47
<b>Глава 2. Материалы и методы.....</b>	<b>48</b>
2.1. Формирование углеродных пленок методикой плазменного осаднения в метане и последующей термообработки .....	48
2.2. Методики исследования синтезированных пленок .....	54
2.3. Техничко-экономическое обоснование методики синтеза тонких углеродных пленок осаднением в плазме метана и термообработки .....	62
<b>Глава 3. Структура углеродных пленок, сформированных осаднением в плазме метана и термообработкой.....</b>	<b>69</b>
3.1. Морфология углеродных пленок, полученных осаднением в плазме метана.....	69
3.2. Влияние термообработки на морфологию сформированных углеродных плёнок.....	74
3.3. Исследование структуры сформированных углеродных пленок методами рамановской спектроскопии и ИК-Фурье микроскопии .....	79
3.4. Влияние условий последующей термообработки и материала подложек на спектры КРС углеродных пленок.....	84
3.5. Оценка размеров нанокристаллитов графита углеродных пленок .....	86

3.6. Вывод к 3 главе .....	90
<b>Глава 4. Электрические и оптоэлектронные свойства сформированных углеродных пленок .....</b>	<b>92</b>
4.1. Электрические сопротивления синтезированных углеродных пленок .....	92
4.2. Определение механизма проводимости синтезированных пленок .....	94
4.3. Фоточувствительности углеродных пленок .....	100
4.4. Вывод к 4 главе .....	106
<b>Заключение.....</b>	<b>108</b>
<b>Благодарности.....</b>	<b>110</b>
<b>ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ДИССЕРТАЦИИ .....</b>	<b>111</b>
<b>Список публикаций по теме диссертации, включенных в рукопись.....</b>	<b>114</b>
<b>Список публикаций, рекомендованных списком ВАК .....</b>	<b>116</b>
<b>Список литературы.....</b>	<b>118</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ .....</b>	<b>136</b>

## Введение

**Актуальность работы.** Упорядоченные и неупорядоченные формы углерода (C) характеризуются уникальным свойством – полиморфизмом. Данное свойство позволяет пребывать атомам углерода в различных состояниях  $sp^n$ -гибридизации и обуславливает возможность получения разнообразных материалов как в кристаллическом, так и в аморфном исполнении с заранее заданными свойствами [1]. Развитию исследований подобных структур послужило экспериментальное получение сверхтонкой гексагональной формы углерода из графита – графена в 2004 году А. Геймом и К. Новоселовым. В графене атомы углерода находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации (графитоподобная фаза) и характеризуются высокими показателями электропроводности [2, 3]. Материалы с преобладанием частиц углерода в состоянии  $sp^3$ -гибридизации (алмазоподобная фаза) характеризуются низкой электропроводностью [4]. Преобладание  $sp^2$ -гибридизированных атомов углерода в углеродных наноматериалах позволяет применять их при создании элементной базы во многих электронных устройствах нового поколения. За счет переключения механизма проводимости под воздействием внешних факторов (значительные температурные сдвиги, влияние электромагнитного поля и др.) их возможно использовать в устройствах, эксплуатируемых при отрицательных температурах [4]. Тонкие углеродные покрытия с повышенным соотношением  $sp^3/sp^2$ -гибридизированных атомов углерода перспективны для применения в качестве электропроводящих покрытий и светочувствительных материалов [3]. Разработка методики синтеза материалов, обладающих одновременно алмазоподобной и графитоподобной фазами, является весьма актуальной.

Углеродные наноматериалы с различными кристаллическими конфигурациями и с многообразием собственных электрических и оптических свойств могут быть получены методами осаждения из газовой (паровой) фазы (CVD). В качестве источников углерода используют такие соединения, как метан, пропан, ацетилен [5]. Методы осаждения требуют наличия высоких температур

(свыше 1000 °С) и необходимости переноса полученных пленок на твердотельные подложки [6]. Для исключения этих недостатков используют метод PECVD (усиленное плазмой осаждение из газовой фазы). Сдерживающим фактором метода является то, что непосредственное осаждение из плазмы способствует неконтролируемому изменению структуры за счет косвенного влияния плазменного поля и добавочно характеризуется высокой степенью дефектообразования [7].

**Степень разработанности научного исследования.** Первые работы, посвященные разработке методики синтеза, а также исследованию различных характеристик пленочных материалов, включая DLC- и GLC-покрытия, начались с 80-х годов прошлого столетия [8]. Получение двумерных углеродных структур в 2004 г. вызвало большой интерес исследователей всего мира к воспроизводимым методам синтеза тонких углеродных структур. Основные результаты представлены в работах [4–9]. До настоящего времени проблема экономичного, безопасного и контролируемого способа синтеза тонкопленочных углеродных пленок полностью не решена.

В диссертационной работе предложена методика синтеза тонких углеродных пленок, сформированных плазменным осаждением и последующим отжигом в виде двух независимых поэтапных процессов. На первом этапе проводилось осаждение атомов углерода в плазме метана, в ходе которого были получены аморфные гидрогенизированные углеродные пленки. На втором этапе проводилась термообработка в атмосфере инертного газа (аргона) при температурах от 650 °С до 800 °С с целью кристаллизации пленок с различной степенью соотношения гибридных фаз ( $sp^2/sp^3$ ) углерода.

**Целью диссертационной работы** являются разработка методики синтеза и исследование свойств сформированных углеродных пленок.

Для достижения цели решены **следующие задачи:**

1. Разработана методика синтеза тонких углеродных пленок на твердотельной подложке.

2. Исследованы морфологии поверхности углеродных пленок, сформированных при различных параметрах методики.
3. Изучены влияния параметров процесса осаждения углерода в плазме метана и термической обработки на электрические и оптические свойства формируемых пленок.

**Объектом исследования** в диссертационной работе являются углеродные пленки, сформированные на твердотельных подложках методом плазменного осаждения (до 200 Вт) в метане ( $30 \text{ см}^3/\text{мин}$ ) с последующей термообработкой в атмосфере аргона от  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Предметом исследования** являются методика формирования и определение электрических, оптических свойств тонких (до 150 нм) углеродных пленок.

**Методология и методы исследования** включает в себя формирование исходных аморфных углеродных пленок на поверхности твердотельных подложек осаждением в плазме метана и последующую термообработку в атмосфере аргона при температурах до  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Для исследований полученных пленок использовалась следующая совокупность методов: атомно-силовая (АСМ) и сканирующая электронная (СЭМ) микроскопия, рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия (РЭДС), спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), ультрафиолетовая (УФ) и инфракрасная (ИК) спектроскопия, а также методы исследования электрических свойств.

**Научная новизна работы** заключается в следующем:

Разработана методика получения углеродных пленок последовательным двухэтапным синтезом со следующими условиями: осаждение атомов углерода (при  $T < 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ) в индуктивно-связанной плазме (150-200 Вт) метана при потоке  $30 \text{ см}^3/\text{мин}$  с последующей термообработкой при температурах от  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона.

Впервые показано, что пленки, сформированные предложенной методикой, после термической обработки от  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  имеют при низких температурах (меньше, чем  $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ ) механизм прыжковой проводимости в соответствии с законом Эфроса-Шкловского для двумерных систем.

Использование температуры термообработки 700 °С в процессе синтеза позволяет получать углеродные пленки на подложках Si с максимальной фоточувствительностью 55 мА/Вт.

#### **Научные положения, выносимые на защиту:**

1. Новая методика синтеза (осаждение в плазме  $\text{CH}_4$  и последующая термообработка) углеродных пленок позволяет получать структуры толщиной до 150 нм непосредственно на поверхности твердотельных подложек.
2. Термообработка в диапазоне от 650 °С до 750 °С аморфных углеродных пленок, осажденных на твердотельные подложки, приводит к формированию нанокристаллов преимущественно графитовой структуры с латеральными размерами от 5 до 20 нм.
3. Углеродные пленки, сформированные на твердотельных подложках, имеют линейную зависимость логарифма электрического сопротивления от температуры как  $1/T$  в диапазоне температур от 200 °С до -70 °С и зависимость сопротивления как  $1/T^{1/2}$  в диапазоне от -70 °С до -193 °С.
4. Из углеродных пленок, осажденных на твердотельные подложки, возможно создание фотосенсоров, чувствительных в оптическом диапазоне.

#### **Научная и практическая значимость результатов работы:**

Разработана простая эффективная методика формирования тонких углеродных пленок на твердотельной подложке без использования катализаторов. Методика позволяет контролировать толщину пленок, изменяя время осаждения и мощность плазмы, а также температуру и длительность термообработки. Варьируя температуру и длительность обработки можно оказывать влияние на электрическое сопротивление от состояния изолятора до полупроводника (с сопротивлением единицы кОм на квадрат) за счет изменения соотношения  $\text{sp}^2/\text{sp}^3$ -фаз в структуре материала.

Полученные в рамках диссертационной работы результаты могут быть использованы на предприятиях и в организациях, ведущих разработки в области

углеродной электроники и оптоэлектроники. Тонкие углеродные пленки могут использоваться в качестве изолирующих материалов, электропроводящих контактов, сенсоров освещения, а также датчиков температуры.

**Достоверность результатов** подтверждается многократной повторяемостью и непротиворечивостью с результатами работ других исследователей в данной области, использованием современных и независимых между собой методик/методов исследования с применением высокоточных аттестованных оборудований, квалифицированной апробацией на всероссийских и международных конференциях, публикацией в российских и зарубежных рецензируемых изданиях, в том числе рекомендованных ВАК.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на международной научно-практической конференции «Сильно коррелированные двумерные системы: от теории к практике» (2018 г.), международной научно-практической конференции «Графен: Молекула и 2D кристалл», г. Новосибирск (2019 г.); международной научно-практической конференции «Графен и родственные структуры», г. Тамбов, 2019 г., международной научно-практической конференции «Достижение и применение физики плазмы», г. Санкт-Петербург, 2019 г., всероссийском инженерном конкурсе ВИК-2019, г. Симферополь, 2019 г., международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», г. Томск, 21–24 апреля 2020 г., IX международной конференции по математическому моделированию, посвященной 75-летию Владимира Николаевича Врагова, г. Якутск, 27 июля–01 августа 2020 г., IX Евразийском симпозиуме по проблемам прочности в условиях низких климатических температур», посвященном 50-летию образования ИФТПС СО РАН, 14–17 сентября 2020 г., г. Якутск., второй международной научно-практической конференции "Сильно коррелированные двумерные системы: от теории к практике", г. Казань, 5–7 июля 2021 г., IV международной научно-практической конференции «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение» (GRS-2021), 7–8 октября, 2021 г., V международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Новые материалы и



технологии в условиях Арктики», посвященной 125-летию нобелевского лауреата Н.Н. Семенова и 100-летию образования Якутской АССР, 14–18 июня 2022 г., г. Якутск., конференции "Молодежная конференция ФИЦ СО РАН, приуроченной к Десятилетию науки и технологий", 9 декабря 2022 г.

**Связь работы с научными программами:** Грант РФФИ «Аспиранты» №19-32-90333, 2019-2021 гг.; Государственная стипендия Министерства образования и науки РС (Я), 2021 г.; Грант Главы Республики Саха (Якутия) «Получение углеродсодержащих пленочных покрытий, полученных осаждением в плазме метана», 2022 г.; Грант Министерства науки и образования Российской Федерации FSRG-2022-0011, 2022-2024 гг.; Грант РНФ № 23-79-00065 «Получение и комплексное исследование гибридных наносистем на основе контакта переходных металлов и двумерных материалов для разработки физико-технологических основ элементной базы спиновой электроники», 2023–2026 гг.

**Личный вклад автора.** Основные результаты настоящего исследования были получены автором. Получение тонких углеродных пленок методикой плазменного осаждения атомов углерода с последующей термообработкой, а также исследования, проводимые на установках, проводились соискателем лично. Обработка результатов исследования, обсуждение, постановка цели и задач, выбор литературы, подготовка и публикация научных статей в рейтинговых изданиях были проделаны вместе с научным руководителем.

**Публикации по теме исследования.** По теме диссертационной работы было издано 20 печатных работ, 8 из них индексируются в рецензируемых отечественных и международных базах данных, рекомендованных ВАК РФ для публикации основных результатов диссертации (ВАК, БД Web of Science, Scopus). Имеется патент РФ на изобретение RU 2794042 С1 «Способ формирования углеродных пленок плазменным осаждением атомов углерода в метане». Имеется свидетельство о государственной регистрации базы данных RU 2022622083 «База данных свойств и параметров углеродных структур (графен, оксид графена, графит, нанографит, алмазоподобный углерод)». Имеется акт внедрения в образовательный процесс на кафедре «Радиофизика и электронные системы»

ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова» (см. в разделе «Приложения»). На основании результатов диссертационного исследования было издано учебное пособие для учащихся 10-х и 11-х классов специализированных учебно-научных центров (СУНЦ), общеобразовательных школ, учителей школ «Основы наноэлектроники. Физика».

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, четырех основных глав, выводов и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 137 страниц, включая 53 рисунка, 24 таблицы, 189 библиографических источников.

## Глава 1. Обзор современной литературы

### 1.1. Углерод и его аллотропные модификации

Углерод (C) является одним из самых распространенных элементов в мире [10]. Входит в состав как органических (к примеру, нефть, уголь, растения и др.), так и неорганических веществ (пищевая сода, известняк, мел и др.). Свойство полиморфизма, присущее углероду, позволяет ему принимать различные формы, которые приводят к образованию множества аллотропных модификаций [11]. Во многом, они характеризуются различными соотношениями степеней гибридизации  $sp^3$ ,  $sp^2$  и  $sp^1$  связей атомов углерода [12–14]. Преобладание того или иного типа степени гибридизации позволяет манипулировать структурными свойствами полученного материала. К примеру, большая доля  $sp^2$ -гибридизированных связей в углеродсодержащей структуре приводит к её «мягкости» и, наоборот, преобладающий показатель долей  $sp^3$ -гибридизированных атомов углерода повышает её твердость [12–17].

**Аморфный углерод** представляет собой свободный, химически активный углерод, который не имеет кристаллическую структуру. Обозначают часто а-C для общего аморфного углерода, для гидрированного – а-C:H, для алмазоподобного (DLC) – ta-C [13,18,19]. В природе различные формы а-C встречаются в виде сажи, угля, каменноугольного кокса и др. а-C:H структуры имеют довольно небольшое содержание атомов углерода, находящихся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации (C–C). Авторы работ [14, 15] определяют DLC как а-C со значительной долей  $sp^3$ -гибридизированного C. И соответственно, пленки DLC с еще более высоким содержанием  $sp^3$ -C (от 80 % до 100 %) относятся к тетраэдрическому аморфному углероду (ta-C) и к его гидрированному аналогу (ta-C:H).

Аморфные формы углерода являются уникальными материалами, обладающими такими свойствами, как высокие износостойкость и оптическая чувствительность в широком диапазоне (от видимого до дальнего ИК), превосходная химическая стабильность и эффективная фотолюминесценция при

комнатной температуре [20–22]. К тому же данная аллотропия углерода является недорогим, экологически приемлемым материалом [23]. В целом аморфный углерод может иметь множественные соединения с  $sp^3$ -,  $sp^2$ - и даже  $sp^1$ -гибридизацией. Эти формы наиболее наглядно показаны на тройной фазовой диаграмме (рисунок 1.1).

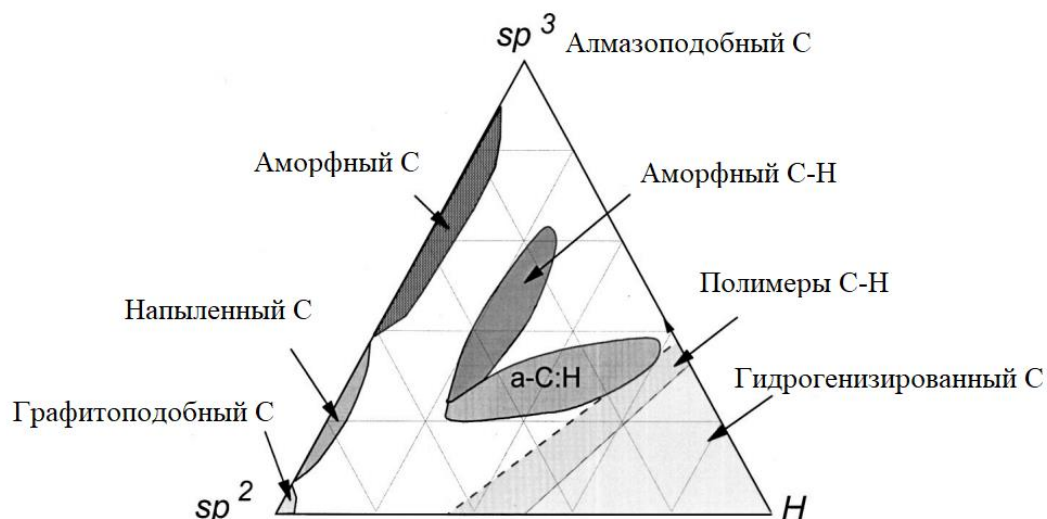


Рисунок 1.1 – Тройная фазовая диаграмма аморфного углерода, иллюстрирующая переход от одного состояния к другому. Три угла соответствуют алмазу ( $sp^3$ ), графиту ( $sp^2$ ) и соединениям C-H ( $sp^1$ ). Рисунок адаптирован из [14]

**Алмаз** – аллотропная кубическая форма углерода, в природе существует в форме минерала, является самородным веществом. Атомы C в алмазе находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации [24], располагаются в центре тетраэдра, вершинами которого являются четыре ближайших атома, направленные под углом  $109^{\circ}28'$  относительно друг друга. Характеризуется ковалентной неполярной связью длиной 0.154 нм, а размер ребра элементарной ячейки составляет 0.357 нм. Решетка является гранецентрированной (кубическая сингония).

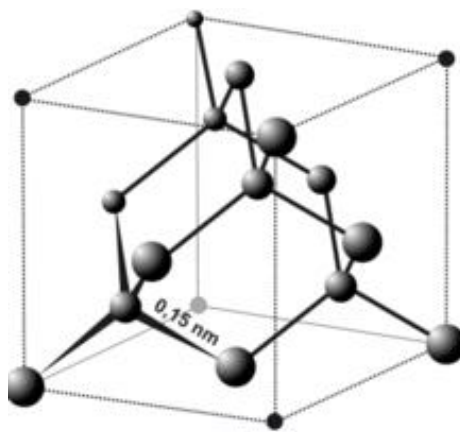
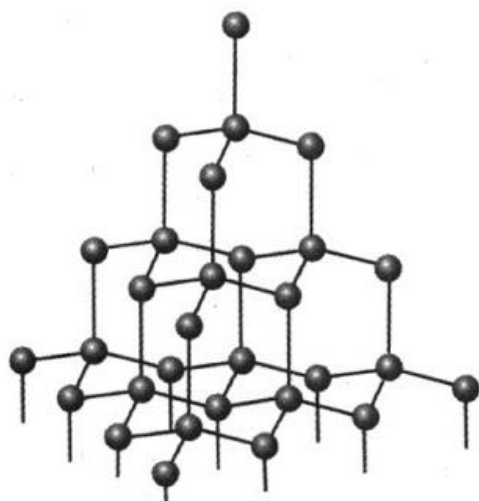


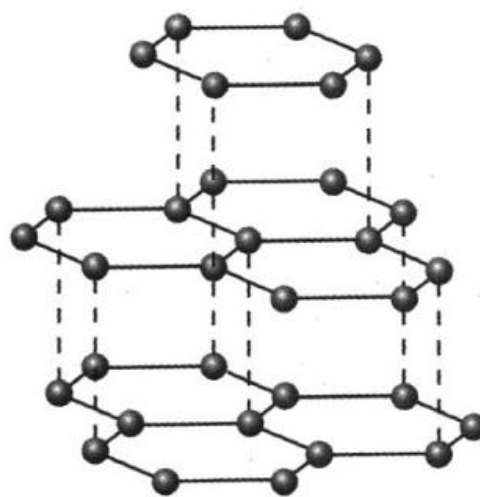
Рисунок 1.2 – Элементарная ячейка алмаза [24]

Среди главных отличительных особенностей алмаза выделяют его высокую твердость, превосходную теплопроводность (900-2300 Вт/(м\*К)), дисперсию, большой показатель преломления [25]. Обладает полупроводниковыми свойствами, в частности шириной запрещенной зоны 4.57-5.5 эВ [25]. Благодаря примеси азота, входящему в состав алмаза, он обладает люминесцентными свойствами. В нормальных (стабильных) условиях метастабилен, при повышенных температурах и при условии вакуума и/или в среде инертного газа переходит в графит [25]. Характерно и обратное течение процесса, что связано с переходом  $sp^2$ -гибридизированного углерода в  $sp^3$ -фазу [15].

**Графит** является минералом, относится к классу самородных элементов, как и алмаз. Каждый атом углерода в структуре графита находится в  $sp^2$ -гибридизации и образует три ковалентные связи с другими окружающими его атомами С под углом, равным  $120^\circ$ . Характеризуется связью типа С–С–С с длиной 0.142 нм. Размер ребра элементарной ячейки составляет 0.335 нм. Обладает гексагональной сингонией [10, 26]. На рисунке 1.2 приведены расположения атомов углерода в алмазе и графите соответственно.



Расположение атомов углерода  
в кристалле алмаза



Расположение атомов углерода  
в кристалле графита

Рисунок 1.3 – Расположение атомов углерода в алмазе и графите [9]

По сравнению с алмазом, графит обладает высокой электропроводностью (удельное сопротивление поликристаллического графита 8 мкОм·м), имеет полупроводниковые свойства (ширина запрещенной зоны – 3.57 эВ), а также образует множество соединений с различными веществами с возможностью изменения своих электрофизических, структурных и оптических свойств [26, 27].

В 1947 году Ф. Р. Уоллес в своей концептуальной модели одномерного углерода предсказал существование двумерного (2D) материала графена, где были описаны достаточно точно его электронные свойства [28]. В настоящий момент известно, что **графен** – это двумерная аллотропная модификация углерода, имеющая толщину всего в один атом [28, 29]. Благодаря своим уникальным физическим, оптическим, электронным свойствам, графен привлекает внимание как перспективный материал нанoeлектроники [30]. Структура материала состоит из атомов углерода, которые находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации и образуют гексагональную двумерную решетку.

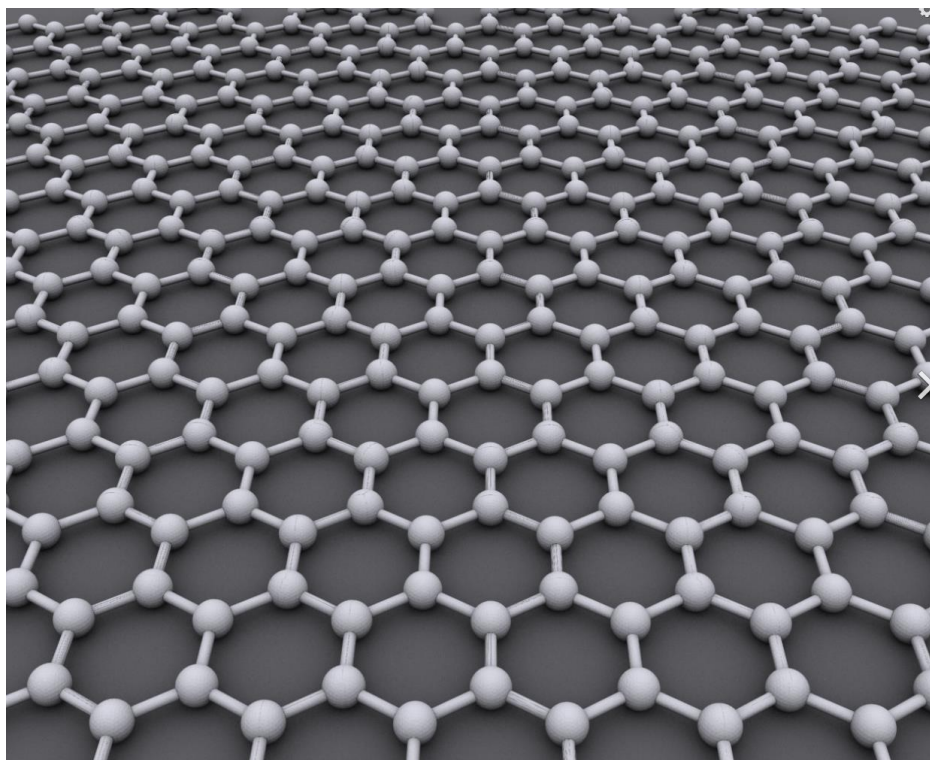


Рисунок 1.4 – Идеальная кристаллическая структура графена представляет собой гексагональную кристаллическую решётку [30]

Экспериментально, графен был получен в 2004 г. учеными А. Геймом и К. Новоселовым путем механического расслаивания графита: графит расслаивается посредством использования липкой ленты (скотча) до атомарной толщины. Полученная структура затем переносится на различные подложки. Как известно на данный момент, именно такой метод является самым «идеальным» с точки зрения получения однослойного графена [31–33], который обладает превосходными оптическими, электронными и физическими свойствами. Стоит отметить, что при отслаивании графита на скотче остаются графитовые кусочки, которые могут быть как однослойными, так и многослойными. В литературе они известны, как «нанографитовые чешуйки» или нанографитовые домены (монокристаллиты).

Высокая подвижность носителей заряда ( $2.5 \cdot 10^5 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) [31, 34, 35], механические (модуль Юнга  $1 \cdot 10^{12} \text{ Па}$ ) [36] и оптические (оптическое поглощение однослойного графена составляет около 2.3%) [37] свойства позволяют использовать этот материал в качестве основной элементной базы для синтеза различных устройств. Уже существуют, в частности, такие элементы электроники,

как тонкопленочные полевые транзисторы, сенсоры влажности, фоточувствительные датчики ночного и дневного света, основанные на графене и графеноподобных структурах [2–4], гибкие приложения для оптоэлектроники и др [34, 38–40].

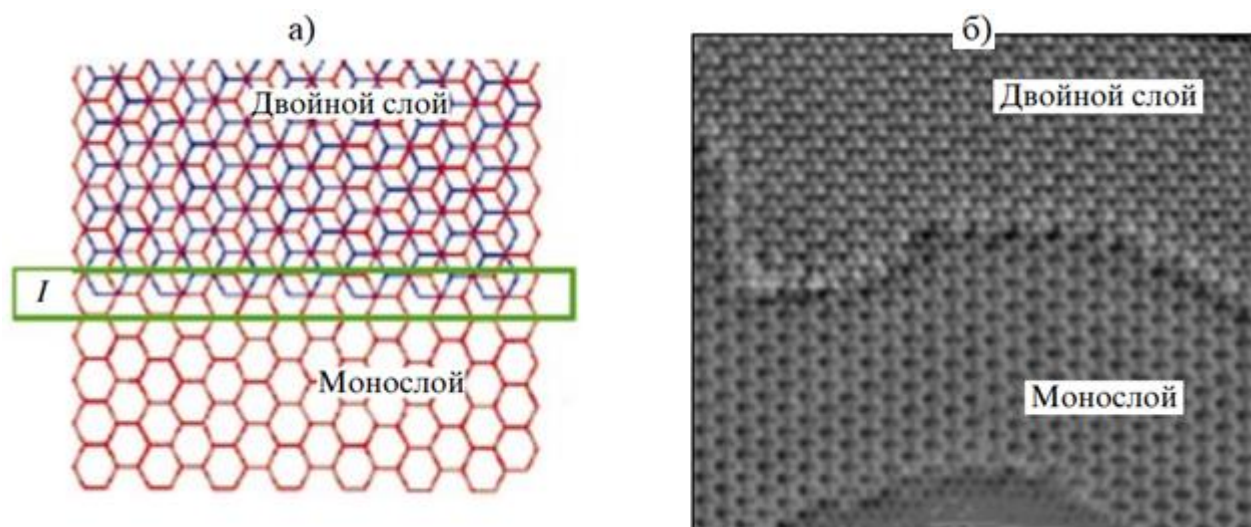


Рисунок 1.5 а) – Атомная модель, б) – СЭМ-изображение (микрофотография) «интерфейса» монослойного и двухслойного графена. Рисунок адаптирован из [41]

Однако получение идеального графена характеризуется определенной трудностью в производстве. Метод микромеханического отщепления графита (скотч-метод или метод Новосёлова) до сих пор является самым наиболее совершенным по качеству синтеза [28, 29]. Метод позволяет получить графен с одним (идеальный однослойный графен) или с двумя слоями (двухслойный графен). Но, как уже упоминалось ранее, подобный синтез трудно масштабировать.

**Тонкие углеродные пленки** (за счет того, что их толщины составляют до несколько сотен микрон [42]) с высокой степенью графитизации, называют «graphene-like»/«graphite-like» (графен-/графитоподобными) материалами [37, 43–45]. В зависимости от содержания слоев в материале, их так же классифицируют по-разному. К примеру, углеродную графеноподобную пленку, имеющую <5 слоев, называют «few-layer graphene» (графен с несколькими слоями) [44]. Структуры, в которых содержатся до 10 слоев, некоторые источники (например



[45]) называют многослойным графеном («multilayer graphene»). Они не слишком сильно уступают по своим электрическим, оптическим и структурным характеристикам [45–46] однослойному графену. Более того, методы получения таких материалов являются легко масштабируемыми.

Началом исследования тонких углеродных пленок можно считать 50-е гг. прошлого столетия [47]. Одним из самых известных среди них является **алмазоподобный углерод** (АПУ, diamond-like carbon, DLC), который представляет собой метастабильный аморфный С с преобладанием  $sp^3$ -гибридизированного углерода (соотношение связывания  $sp^3/sp^2$ -С в DLC колеблется от  $\sim 10\%$  до  $\sim 90\%$  [11]) в своей структуре. Большой вклад к пониманию природы АПУ принесли исследования Айзенберга и Шабо [48], в которых было показано, что углеродная пленка обладает высокими изоляционными характеристиками и имеет межатомные расстояния до ближайших соседей, подобные алмазу (см. с. 15). В настоящий момент известно, что благодаря близким к а:С-Н-характеристикам (высокие износостойкость, твердость, биологическая совместимость, оптическая непроницаемость, а также отличная фотопроводимость) они могут применяться в различных приложениях [49], начиная от микроэлектроники до защитных покрытий.

В настоящее время DLC-пленки получают преимущественно методами химического и физического осаждения из паровой фазы (CVD, PVD соответственно) углеродсодержащих источников (прекурсоров), таких как твердые углеродные мишени, жидкие и газообразные формы углеводородов и соединений. Как уже указывалось, такие покрытия отличаются чрезвычайной твердостью ( $\sim 90$  ГПа) и эластичностью, при этом демонстрируя один из самых низких коэффициентов трения [50]. Высокие биологическая и экологическая совместимости показаны в работах [48–51].

Из изученных литературных источников следует, что на данный момент известны различные формы углерода как в хаотичном, так и в кристаллическом исполнении, особо примечательными из которых являются аморфные, графен/графитоподобные и алмазоподобные формы углерода. Также подобное

разнообразие аллотропных модификаций С достигается за счет количественных связей и пространственных расположений  $sp^1$ ,  $sp^2$  и  $sp^3$ -гибридизированного углерода. В таблице 1.1 приведены сравнения типовых параметров аллотропных модификаций углерода (алмаза, а:С-Н, DLC (ta:С) и графита) в зависимости от их структурной формы.

Таблица 1.1 – Сравнительные характеристики аллотропных модификаций углерода (из источников: [11, 12, 15, 25, 27, 25, 51])

Параметры	Алмаз (кубическая)	а:С-Н (аморфная)	ta:С (аморфная)	Графит (гексагональная)
Плотность массы, гр/см <sup>3</sup>	3.51	1.5-2.4	2.5-3.3	2.26
Содержание $sp^3$ , %	100	20-60	50-90	0
Содержание водорода, ат. %	0	10-50	~1	0
Твердость, ГПа	100	10-45	50-80	<5
Ширина запрещенной зоны, эВ	4.57-5.5	1-4	1-2.5	0.04-3.57
Электрическое сопротивление, Ом·см <sup>2</sup>	$10^{18}$	$10^4$ - $10^{12}$	$10^6$ - $10^{10}$	$10^{-6}$ - $10^{-2}$
Термическая стабильность в воздухе, °С	800	300-350	400-600	>500

## 1.2. Существующие методы получения тонких углеродных пленок

В настоящее время используются два подхода синтеза различных наноматериалов – технология «снизу-вверх» и технология «сверху-вниз» [52]. Тонкопленочные структуры, образованные по технологии «сверху-вниз», получают из постепенной, пошаговой обработки материала в сторону уменьшения размера, до нанометровых толщин. Относят методы, обусловленные расслоением графита: химическое [53, 54], термическое [53], механическое [54, 55] и методы химического отшелушивания [54]. Стоит отметить, что впервые графен был получен методом «сверху-вниз» (механическим расщеплением графита на отдельные слои). И наоборот, методики «снизу-вверх» основываются на синтезе новых материалов, как бы «собирая» из атомов и отдельных соединений в одну тонкопленочную упорядоченную структуру [52]. Относят такие методы, как химическое осаждение из паровой фазы (CVD) [55, 56] и его модификации – плазмохимическое осаждение из паровой фазы (PECVD) [60], электрохимический синтез, фотохимический синтез и др. На рисунке 1.6 показаны методы осаждения, используемые в настоящий момент.



Рисунок 1.6 – Схематическая диаграмма методов осаждения тонких углеродных структур. Рисунок адаптирован из [55]

Крупномасштабное производство тонких углеродных пленок возможно методами химического осаждения из газовой фазы [56–63]. **Химическое осаждение из газовой фазы (CVD)** – процесс синтеза материалов, при котором летучие компоненты из газовой фазы осаждаются на поверхности подложки за счет протекания в камере физических и химических реакций. На данный момент является одним из популярных методов для синтеза тонких углеродных структур [56–59]. Преимуществом метода CVD является то, что процесс протекания реакции можно относительно легко контролировать, сохраняя при этом однородность пленки на большой площади, что делает метод пригодным для массового производства в сфере полупроводниковых элементов [60, 61]. Однако требуется учитывать такие недостатки, как перенос сформированных пленок, что чревато влиянием человеческого фактора, так и протекание CVD-процесса при относительно высоких температурах, что увеличивает энергозатраты.

В дальнейшем был предложен способ формирования углеродных пленочных структур **плазмохимическим осаждением (усиленное плазмой)** из газовой фазы (PECVD) [61, 64–74]. Первые работы по успешному получению углеродных пленок методом PECVD датируются 1997 г. Андо и др. синтезировали углеродные нанотрубки (УНТ) испарением графита в дуговом разряде постоянного тока [64]. Впоследствии были предложены и развиты источники плазмы с отличными друг от друга механизмами осаждения, такими как микроволновый (MW, СВЧ) [65 – 67] высокочастотный (RF, ВЧ) [68–71], на постоянном токе (DC) [72–75] и др. Приведенные источники плазмы в настоящий момент наиболее часто применяются для синтеза тонких углеродных пленок. В таблице 1.2 приведены условия формирования углеродных пленочных структур методами CVD/PECVD.

Таблица 1.2 – Условия формирования в CVD/PECVD углеродных пленочных структур

Техника осаждения	Подложка	Параметры осаждения					Получаемая пленка	Ист.
		Очистка камеры/источник С	Р, Вт	Р, мТорр	t, мин	T, °С		
CVD	Cu	-/C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-	-	40	750	Субсантиметровый графен	[56]
CVD	Ni	-/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-	-	30	600	Графен с несколькими слоями	[57]
CVD	Ni	-/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-	-	45	600	Монослойный графен	[62]
CVD	Ni	-/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-	-	180	450	Монослойный графен	[63]
RF PECVD	Ni	-/CH <sub>4</sub>	300	до 60	50	650	Монослойный графен	[68]
RF PECVD	Сапфир, кварц, стекло	-/CH <sub>4</sub>	200	до 100	-	550 - 900	Графен с несколькими слоями	[69]
RF PECVD	SiO <sub>2</sub> , ВОПГ, Si/SiO <sub>2</sub>	-/CH <sub>4</sub>	250	до 60	30- 100	550 - 1100	Графен с несколькими слоями	[70]
RF PECVD	Акриловый каучук	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	225	-	-	800	DLC-пленка	[71]
MW PECVD	Si	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-	до 100	30	500	Углеродные нанотрубки	[65]

MW PECVD	Cu	-/CH <sub>4</sub>	до 500	-	60	300- 400	Графен с несколькими слоями	[66]
DC PECVD	Стекло	Ar+H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	80	до 60	120	600	Вертикально ориентированный графен	[72]
DC PECVD	Нержаве ющая сталь	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	80- 400	до 100	30- 180	400- 1100	Аморфные C/DLC/GLC-пленки	[73]
DC PECVD	Сталь	-/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	250	до 40	25	300- 500	C:H-пленка	[74]

**Плазмохимическое осаждение в СВЧ-плазме (MW PECVD)** представляет собой плазмохимическую установку для безэлектродного осаждения атомов и радикалов в газоразрядной плазме, возбужденной высокочастотным электромагнитным излучением в ГГц диапазоне [66]. Источник возбуждения плазмы настроен на частоту 2.45 ГГц мощностью до 2 кВт. СВЧ-плазма формируется при давлении  $10^{-5}$ – $10^{-3}$  Торр. Реакторы СВЧ-установок с управляемым прямоугольным волноводом широко используются для синтеза различных углеродных пленочных структур, покрытий, а также графена [65, 66]. Данный тип реакторов схематично показан на рисунке 1.7 а).

Принцип работы СВЧ-установки осаждения. Падающая электромагнитная волна в волноводе взаимодействует с образующейся в разряде плазмой. Взаимодействие приводит к частичной диссипации газа на радикалы. Для повышения эффективности связи электромагнитной волны с возбужденной плазмой конструкция установки может быть отражаемой. Возможность регулировки длиной волновода позволяет контролировать воздействие электромагнитного поля СВЧ-волны в зоне роста углеродных структур. Установка СВЧ-осаждения в плазме способна синтезировать графит- и графеноподобные структуры при относительно простой конструкции, однако имеет существенные недостатки. Направление электромагнитного поля СВЧ-волны трудно контролируется внутри реакционной камеры, что приводит к снижению эффективности роста. В свою очередь это усложняет получение однородных углеродных структур [66]. Более высокие рабочие температуры (до 2000 °С) могут приводить к повреждению кварцевой трубки и вакуумной системы. Хотя осаждение может проходить и при сравнительно низких температурах (до 550 °С), в осажденных слоях обнаруживаются различного рода дефекты и трещины, препятствующие получению пленок высокой степени однородности [65].

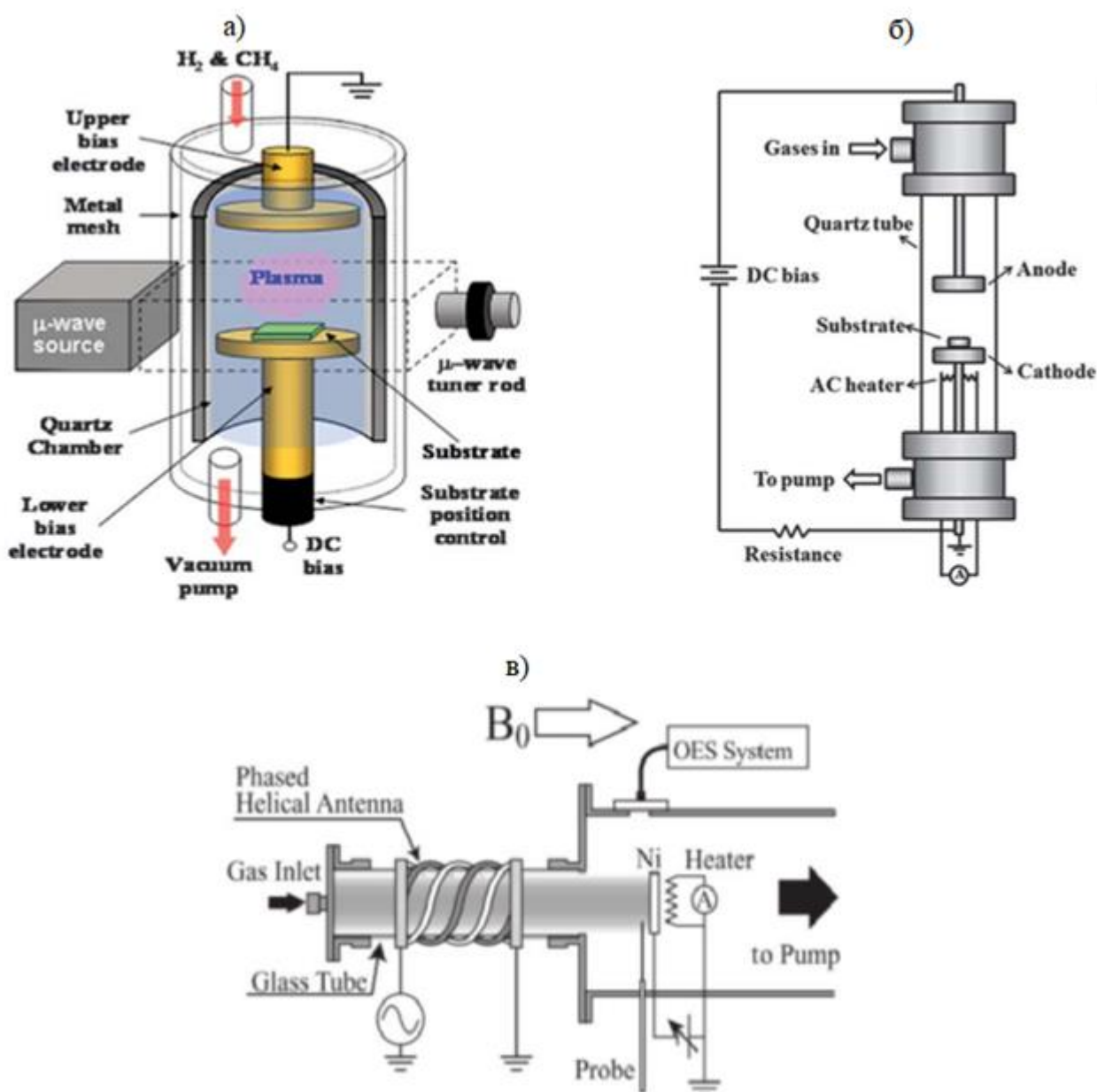


Рисунок 1.7 – Схематические иллюстрации реакторов: а) MW [66]; б) DC [72]; в) RF [77]

**Плазмохимическое осаждение из газовой фазы на постоянном токе (DC PECVD).** Углеродные нановолокна, полученные путем испарения графита с помощью дугового разряда постоянного тока, считаются, как упоминалось ранее, первоначальным открытием углеродных нанотрубок (УНТ) [64]. В дальнейшем структурно более упорядоченные УНТ были получены Образцовым и др. методом PECVD постоянного тока [75]. Более поздние исследования по синтезу углеродных



структур в основном были сосредоточены на тлеющих разрядах постоянного тока с различным расположением электродов.

В настоящий момент метод является наиболее распространенным при выращивании углеродных нанотрубок и трубчатого графена из-за возможности регулировать диаметр и размеры осажденных материалов [72–74]. Обычно реактор DC-PECVD состоит из двух параллельных пластинчатых электродов одинаковой площади, верхний из которых заземлен, а нижний подключен к источнику, как показано на рисунке 1.7 б). Форвакуумный насос, подсоединенный к реакционной камере, обеспечивает откачку давления до значений, близких к единицам  $10^{-6}$  бар. Типичное напряжение и мощность составляют от 50 до 250 В и 3–6 кВт соответственно, а межэлектродный зазор обычно бывает несколько сантиметров. Для предотвращения перегрева подложки к нагревателю может быть встроено охлаждение.

**Высокочастотное плазмохимическое осаждение из газовой фазы (RF PECVD)** является одним из популярных методов CVD для синтеза углеродных наноматериалов [68]. В качестве источников углерода выступают газообразные углеводородные соединения, такие как метан, пропан, этилен, ацетилен и др. [69–77]. Высокочастотная плазма, генерируемая на частоте 13.56 МГц, является анодом. Катодом являются электроды. Неоспоримым преимуществом метода RF PECVD над DC PECVD является то, что осаждение проходит в обособленной от катода камере. Это обуславливает минимальную степень окисления электродов. Электроды бывают двух видов – торцевые и спиральные. На рисунке 1.7 в) показан реактор установки RF PECVD с электродом в спиральном исполнении.

На сегодняшний день метод RF PECVD является одним из наиболее распространенных методов для получения углеродных наноматериалов в лабораторных условиях. В работах [70, 76, 77] достаточно подробно описана методика проведения процесса RF PECVD. При столкновении прекурсора с плазмой образуются возбужденные радикалы и атомы с высокой энергией. В ходе взаимодействия прекурсора с плазмой образуются частицы, которые

адсорбируются на поверхности подложки. Стоит отметить, что ВЧ-плазма генерируется при более высоких давлениях, чем СВЧ-плазма ( $10^{-2}$ –1 Торр).

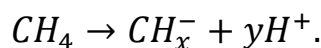
Установки RF PECVD характеризуются двумя видами возбуждения плазмы: индуктивно-связанная плазма (ICP) и емкостно-связанная плазма (CCP) [70, 77]. Оба вида генерируются в высокочастотной области, чаще всего при 13.56 МГц. Стоит отметить, что источники разряда на постоянном токе также могут возбуждать CCP-плазму [77]. Электроды CCP-реактора располагаются внутри камеры, генерируя плазму непосредственно в области подложки, что соответственно позволяет добиться более высокой площади осаждения. Однако CCP характеризуется возможностью нарушения поверхностного соединения и предотвращения роста однородных, высококачественных кристаллов, что приводит к сложности эксперимента из-за своего технического исполнения [70]. Из-за простоты управления и конструкции ICP RF PECVD является достаточно популярной методикой для синтеза углеродных пленок [78–83]. В ICP-реакторе электрод окружает камеру в виде спиральной пружины, как показано на рисунке 1.7 в). Однако косвенное влияние поля плазмы, а также нерегулируемый контроль выращивания наноструктур могут являться препятствием для получения материала с изначально планируемой структурой.

Как видно из вышеизложенных изученных работ, как для обычного CVD, так и PECVD основным прекурсором выступают углеводородные соединения. Наиболее близким методом диссертационного исследования является метод высокочастотного плазмохимического осаждения из газовой фазы.

### **1.3. Механизмы формирования углеродных пленок в методах плазменного осаждения в метане**

Благодаря своей широкой распространенности и низкой себестоимости, метан ( $\text{CH}_4$ ) в процессе PECVD является достаточно популярным прекурсором и по праву считается одним из популярных источников осаждения в плазме атомов углерода для синтеза различных углеродсодержащих тонкопленочных структур

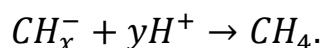
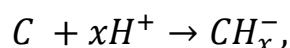
[84–86]. Как известно из работы [87], в методиках осаждения из газовой фазы процесс активации  $\text{CH}_4$  в ходе реакции схематично можно описать в следующем виде:



Из работы следует, что в ходе вышеуказанной реакции происходит возникновение химически активных радикалов (в основном  $\text{CH}_3$ , являющийся нейтральным радикалом и  $\text{CH}_5^+$ , выступающий в качестве источника ионов) как результат увеличения внутренней энергии молекул метана [87]. Эти радикалы затем принимают участие в химических реакциях на поверхности подложки, в результате которых происходит формирование углеродного материала в твёрдой фазе [87]:



Одновременно с процессом осаждения на подложку имеет место обратный процесс перехода углерода или углеродсодержащих радикалов в газовую фазу [87]:



Углеводородные соединения (чаще всего  $\text{C}_2\text{H}_2$ , и упомянутый выше  $\text{CH}_4$ ) являются популярными источниками атомов  $\text{C}$  для большинства систем PECVD [84]. На плотность ионов и радикалов также влияют мощность, соотношение газовой смеси, расход газа и давление [88]. Соотношение газовой смеси также является ключевым фактором. На рисунке 1.8 приведены расчетные плотности нейтральных частиц, радикалов, ионов и электронов для одномерной (1D) модели на системе PECVD с использованием смеси  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ . Нейтральные частицы ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$ ) увеличиваются линейно с ростом потока  $\text{CH}_4$ . Радикалы ( $\text{H}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  и  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) остаются почти постоянными при различных соотношениях  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ . Для ионов  $\text{H}_2^+$  и  $\text{H}_3^+$  наблюдается резкое уменьшение с

увеличением потока газа  $\text{CH}_4$ , в то время как для ионов  $\text{CH}_5^+$  и  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  можно наблюдать небольшое увеличение, как показано на рисунке 1.8 б. При увеличении общего расхода газа в плазме образуется меньше  $\text{H}_2$  и родственных ионов ( $\text{H}_2^+$  и  $\text{H}_3^+$ ), но концентрации ( $n$ ) иных радикалов и ионов ( $\text{CH}_5^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ ,  $\text{CH}_4^+$ ,  $\text{CH}_3^+$ ) не меняются с увеличением  $\text{CH}_4$ , как показано на рисунке 1.8 в. Также считается, что давление в камере влияет на реакции между электронами, ионами, радикалами и нейтралами. Концентрация радикалов не меняется с давлением. Что касается ионов, то  $n$  ионов  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  увеличивается, в то время как концентрации  $\text{CH}_5^+$ ,  $\text{CH}_4^+$ ,  $\text{CH}_3^+$  резко падают, как показано на рисунке 1.8 г.

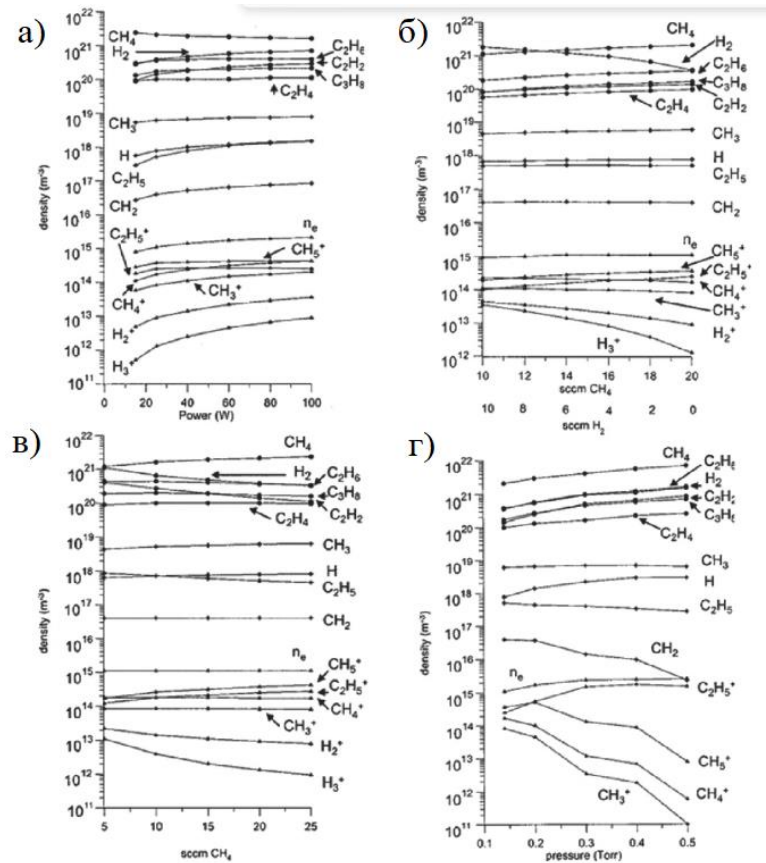


Рисунок 1.8 – Расчетные плотности нерадикальных нейтральных частиц, радикалов, ионов и электронов в зависимости от: а) мощности источника ВЧ-плазмы; б) потока газовой смеси  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ ; в)  $\text{CH}_4$ ; г) давления камеры. Рисунок адаптирован из [88]

Стоит отметить, что в настоящее время механизм формирования углеродных структур в плазменном осаждении остается недостаточно изученным.

Выдвигаются различные предположения. Ранее считалось, что частицы с водородом оказывают явное травление. Плазма с содержанием  $C_2H_2$  выше 30% приводит к образованию аморфных углеродных пленок [88]. Чати и др. [89] синтезировали углеродную пленку методом MW PECVD со смесью газов  $CH_4/CO_2$ . Авторы указывают, что радикалы  $CH_x$  ( $x = 1-3$ ) играют важную роль в синтезе. Однако в работе не было исследовано влияние радикалов, образованных в результате диссипации  $CO_2$  на рост пленки.

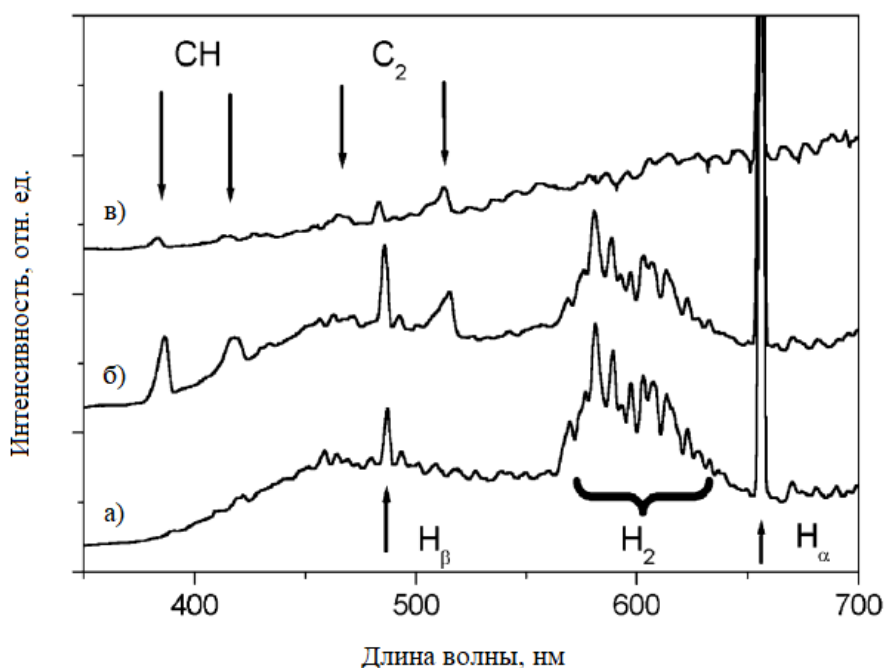


Рисунок 1.9 – Типичные спектры ОЭС: а) для чистого водорода; б) для газовой смеси водород-метан с 10%; в) 25% чистого метана. Рисунок адаптирован из [90]

Впоследствии Образцов и др. предположили, что присутствие реактивных димеров (молекул) углерода ( $C_2$ ) может играть решающую роль в росте углеродных пленок [90]. Результаты измерения оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС) образцов, полученных в системе DC PECVD (чистый  $H_2$  и смесь  $CH_4/H_2$ ), приведены на рисунке 1.9. Условия формирования: давление в газовой камере – 80 торр, приложенное напряжение – 650 В (а), 750 В (б) и 850 В (в). Ток разряда 7 А (а), 6 А (б) и 5 А (в) соответственно. Установлено, что в эмиссии преобладают рекомбинационные линии атомарного (656 нм,  $H_\alpha$ ; 487 нм,  $H_\beta$ ) и молекулярного

(550–650 нм,  $H_2$ ) водорода. Линии  $C_2$  расположены в окрестностях длин волн 450 и 520 нм.

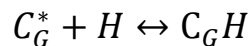
Влияние димеров (конденсация частиц)  $C_2$  на рост углеродсодержащих тонкопленочных структур также было установлено Шавелкиной и др [91]. Авторы синтезировали образцы в плазмоструйном реакторе с заявленной мощностью до 40 кВт. При исследовании пленок было обнаружено, что в струе плазмы были получены следующие аллотропные формы углерода: а:С, графен и частицы углерода  $C_2$ . Авторы указывают на то, что содержание углеродного конденсата сильно зависит от типа используемой подложки. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показали, что за образование графитовых наночешуек ответственна конденсация молекул соединений  $C_2$ , протекающая в результате плазменного осаждения. Например, в образцах, сформированных на металлической подложке, конденсат содержал в себе графитизированные частицы (до 25% от мас.), сопоставимые с тем же количеством, что и синтезированные углеродные нанотрубки (УНТ, до 27% от мас.). При отжигах в интервале температур от 600 до 800 °С на бронзовой поверхности наблюдается уменьшение количества УНТ (до 16% от мас.). В то же время в углеродном конденсате, выделенного в ходе реакции образцов на металле и бронзе, явно выражается содержание а:С (до 11 мас. %). При использовании графитовой подложки было обнаружено, что в нем содержатся только аморфный углерод и графитовые чешуйки [91]. Авторы показали, что в разложении  $CH_4$  в плазме струйного типа смеси газов  $Ar/H_2/CH_4$  участвуют процессы электронного удара и дегидрирования. Также было выявлено, что концентрация водородных соединений незначительно влияет на структурное совершенство углеродной пленки. Таким образом, показано, что углеродный конденсат  $C_2$  также играет роль при росте пленки.

Кривченко и др. [92] предложили эмпирическую модель роста углеродных пленок (NCG), полученных методом DC-PECVD. Авторы проанализировали характер выращивания на разных стадиях и влияние параметров метода. Подготовка подложек осуществлялась в два этапа: во-первых, Si предварительно

очищается в плазме  $H_2$  методом ионной бомбардировки. На втором этапе вводится  $CH_4$  для снабжения радикалами и ионами  $C_xH_y$  и  $H_x$ , вызывающими образование слоя карбида кремния (SiC) на поверхности Si при 900–1000 °С. Низкая концентрация  $CH_4$  стимулирует рост нанокристаллитов алмаза. Далее формируется  $H_2$ -плазма, вместе с чем концентрацию  $CH_4$  постепенно увеличивают до 8%. Это стимулирует резкий рост углеродных нанотрубок (рисунок 1.10 а). Через 8–10 мин можно наблюдать зарождение графитовых кристаллитов с параметрами, указанными на рисунке 1.10 б. В ходе процесса домены приобретают коническую форму из-за воздействия метильных радикалов ( $CH_3$ ), которые диффундируют к краям (рисунок 1.10 в). За счет того, что подложка размещена на аноде, при процессе нет влияния ионной бомбардировки, поэтому димер  $H_2$  играет другую роль после диссоциации:



и адсорбции:



в плазме, где адсорбированные атомы (адатомы) H препятствуют поверхностной диффузии молекулы радикала  $CH_3$  ( $C_G^*$  представляют собой оборванную граничную углеродную связь в решетке графита/графена).

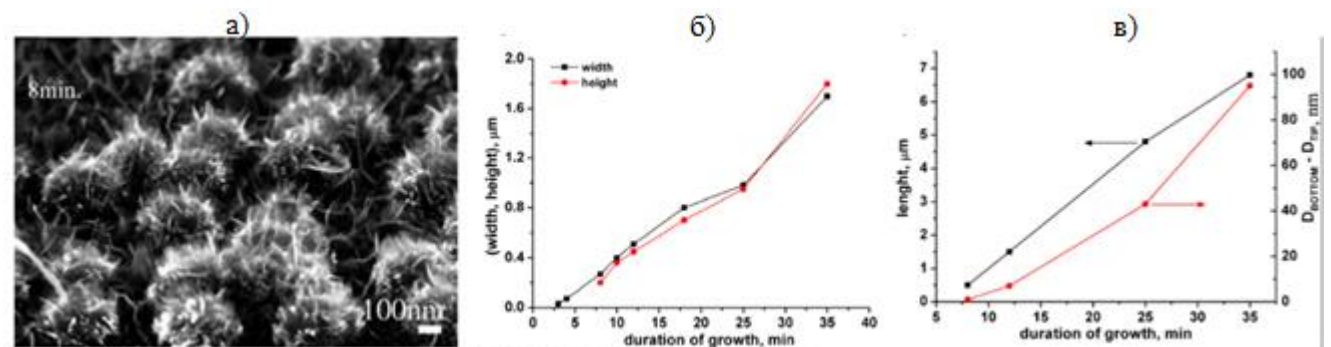


Рисунок 1.10 – а) СЭМ-изображение NCG-пленочной структуры, полученной методом DC PECVD (8 мин роста); б) усредненные значения ширины и высоты конических доменов; в) средняя длина NCG-пленки и средняя разница между диаметром основания и края в зависимости от времени роста [93]

Помимо скорости потока  $\text{H}_2$ , которую можно использовать для управления скоростью осаждения, важную роль также играют скорость потока прекурсора и температура подложки [93–95]. В плазменном процессе газообразный метан является прекурсором прямого осаждения, обеспечивая радикалы, возникающие в результате диссоциации в плазме. При увеличении концентрации  $\text{CH}_4$  поток образованных радикалов к подложке так же увеличивается. Эта повышенная скорость бомбардировки энергетически увеличивает тепловую вибрацию, вызванную высокой температурой подложки, и способствует достижению энергии, необходимой для разрыва связи  $\text{C-H}$  ( $\sim 450$  кДж/моль) и слабой  $\text{sp}^3$   $\text{C-C}$  ( $\sim 350$  кДж/моль), стимулируя образование более стабильных связей  $\text{sp}^2$   $\text{C-C}$  (600 кДж/моль) [93]. Сан и др. [93] и независимо от них Шмидт и др. [94] изучили влияние параметров осаждения и обнаружили, что при более высоком потоке  $\text{CH}_4$  и температуры подложки скорость осаждения увеличивается, но в то же время латеральные размеры кристаллитов графита становятся меньше (рисунок 1.11). Авторы объясняют, что таким образом увеличивается количество дефектов границ зерен (графеновых чешуек). Шероховатость ( $R_a$ ) пленки также коррелирует с температурой и долей концентрации  $\text{CH}_4$  в камере и увеличивается с ростом параметров.

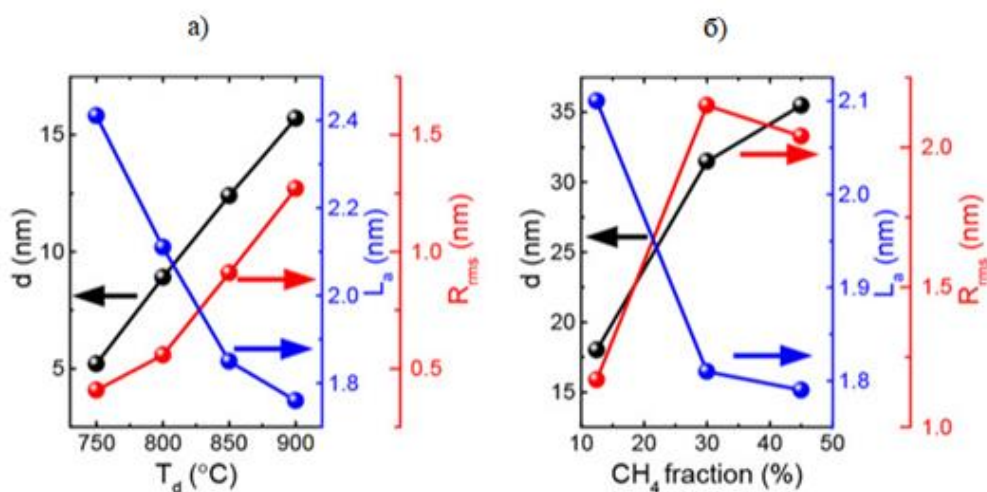


Рисунок 1.11 – Толщина, латеральные размеры кристаллитов графита ( $L_a$ ) и среднеквадратическая шероховатость ( $R_{rms}$ ) в зависимости от: а) температуры осаждения ( $T_d$ ); б) доли  $\text{CH}_4$  в плазме смеси в высокочастотном разряде [94]



Способы устранения нерегулируемого вертикального роста нанографитовых доменов с одновременным устранением относительно большого количества дефектов в методах RF PECVD показаны в [7, 96–97]. В указанных работах предлагаются методы удаленного RF PECVD, где камеры плазменного реактора с источником ИСР-плазмы и термообработки пространственно отделяются друг от друга [96] (см. рисунок 1.12).

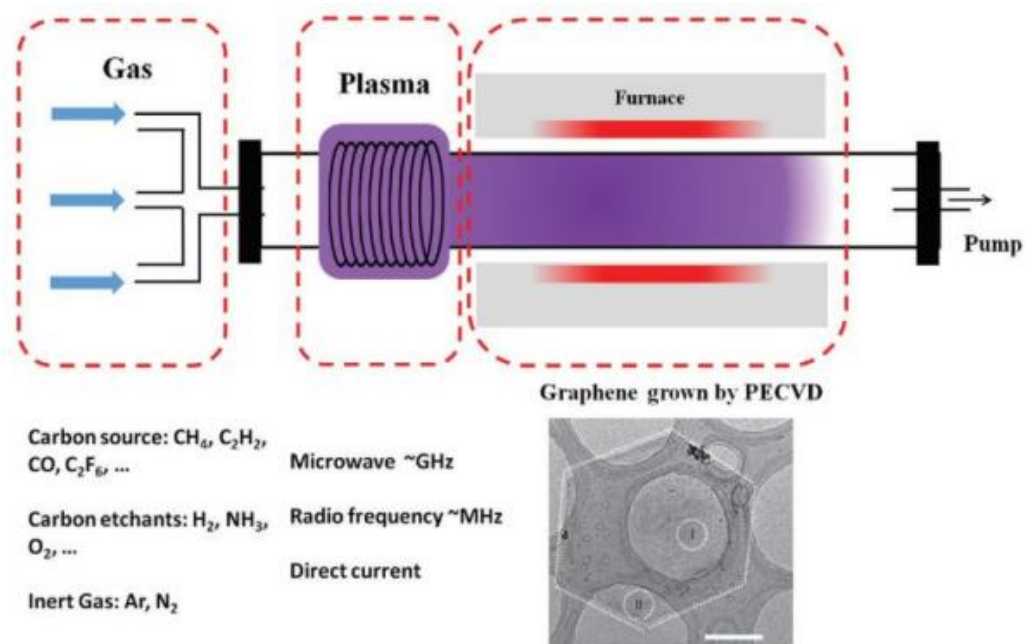


Рисунок 1.12 – Блок-схема установки remote PECVD (Gas – газораспределительная система, Plasma – плазменный реактор, Furnace – вакуумная система термообработки) [97]

Отдельно сгенерированная от системы вакуумной термообработки плазма позволяет исключить нерегулируемый перпендикулярный рост по сравнению с классическими методами RF PECVD. В работе [7] указано, что влияние собственного поля удаленной плазмы оказывается низким. Это обуславливает низкую степень дефектообразования в формируемых углеродных структурах. Однако из-за сложности конструкции данная методика является дорогой и энергетически затратной.

#### 1.4. Структура и электрические, оптические свойства углеродных пленок

a-C можно представить в виде аллотропной синтетической формы углерода, состоящего из совокупности алмазоподобного  $sp^3$ - и графитоподобного  $sp^2$ -связанного гибридизированного углерода с различным соотношением связей  $sp^3/sp^2$  [98], где, безусловно, возможность управления этими соединениями способствует получению материала с заранее задаваемыми структурами. Переход из одного состояния в другое подробно описан в фазовой диаграмме Феррари и Робертсона [14] (см. рисунок 1.1 диссертации).

**Рамановская спектроскопия** (метод комбинационного рассеяния света, КРС) является одним из известных методов исследования аморфных, DLC, GLC – пленок, углеродных наноструктур, графена и производных ему материалов. Метод является популярным инструментом неразрушающего зондирования окружающей среды для характеристики структуры и обычно накладывает очень мало ограничений на размер подложки [99–102].

**Интерпретация результатов спектров КРС.** Толчком к пониманию структуры углеродных структур послужили работы Феррари и Робертсона [14, 98], где авторы привели результаты спектров КРС неупорядоченного аморфного углерода. Так, в работе [99] показано, что при нагреве (до 400 °C) аморфной углеродной пленки C-H соединения претерпевают разрыв, и водород испаряется с поверхности, тем самым приводя структуру к значительной потере  $sp^3$ -гибридизированного углерода, что, в свою очередь, влечет за собой утрату алмазоподобных свойств. В то же время авторы наблюдали увеличение концентрации доли  $sp^2$ -C, что привело пленку в графитоподобное состояние. В дальнейшем рядом исследователей были охарактеризованы и обобщены результаты спектров КРС различных углеродных структур.

Типичные рамановские сдвиги алмаза, монокристаллического графита, аморфного C, аморфного гидрогенизированного углерода, DLC-пленок представлены на рисунке 1.13 а). Однако следует отметить, что вид спектра КРС зависит от длины волны возбуждающего лазера источника. Для облегчения

сравнения спектров абсциссы для всех КРС-линий взяты от  $1000\text{ см}^{-1}$  до  $2000\text{ см}^{-1}$  или от  $800\text{ см}^{-1}$  до  $2000\text{ см}^{-1}$ , полученных гелий-неоновым лазером с длиной волны  $514\text{ нм}$ . Стоит отметить, что для а:С-Н соответствует диапазон снятых спектров КРС от  $400$  до  $3300\text{ см}^{-1}$ .

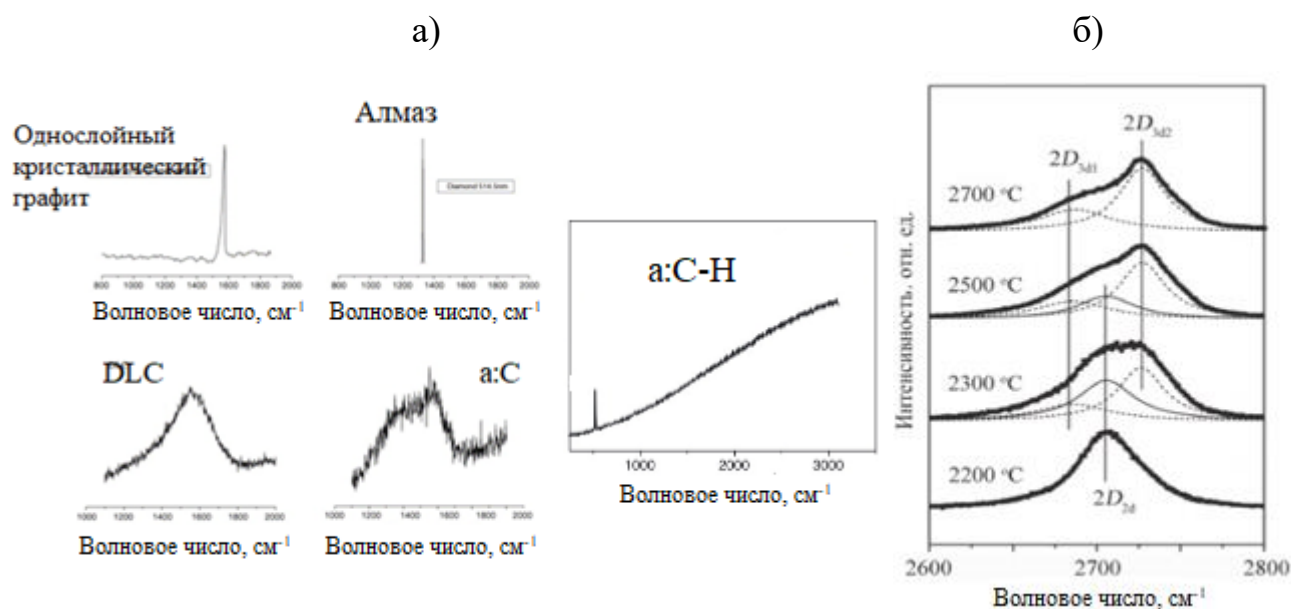


Рисунок 1.13 – а) Типовые спектры КРС, полученные от различных видов углеродных пленок; б) Спектры КРС второго порядка поликристаллического графита, полученных при различных температурах отжига. Рисунки адаптированы из [103, 104]

Спектры КРС углеродных наноструктур [98, 104–115] характеризуются двумя характерными для углеродных материалов пиками – так называемый D («Disordered») ( $1350\text{ см}^{-1}$ ) и, второй, G («graphitization») ( $1580\text{ см}^{-1}$ ). Первый пик обусловлен наличием структурного разупорядочения в идеальной гексагональной структуре (таких, как дефекты, границы доменов), а также к внеплоскостным колебаниям  $sp^3$ -C [116]. К примеру, в идеальном графите и графене D-пик обычно отсутствует или его интенсивность оказывается малой [107]. Однофононную полосу G относят к внутренним (плоскостным) колебаниям  $sp^2$ -C связей [116]. Чем меньше отношение интегральных интенсивностей данных пиков, тем «совершенен» графит/графен. Пик около  $1150\text{ см}^{-1}$  относится к нанокристаллической фазе алмаза,  $1500\text{ см}^{-1}$  – к неупорядоченному  $sp^3$ -C [116]. Для аморфного гидрогенизированного углерода характерна широкая полоса

фотолюминесценции от 900 до 3300  $\text{см}^{-1}$ , как показано на рисунке 1.13 а (а:С-Н) [104].

Известно, что отношение  $I_D/I_G$  (относительная интенсивность D-пика к G-пику) различается в DLC/GLC-пленках, синтезированных разными методами и параметрами, а иногда даже в пленках, изготовленных одним и тем же методом [99–116]. Ранее считалось, что значение  $I_D/I_G$  связано с размером графитовых плоскостей в DLC-пленках [117] и это использовалось для анализа термической стабильности и фрикционных свойств материалов [118]. Интенсивность D-пика обычно увеличивается после отжига при температуре выше 300 °С или после длительного испытания на трение. Это явление обычно приписывают к фазовому переходу  $sp^3$ -гибридизированного углерода в  $sp^2$ -гибридизацию, а также процессу десорбции водорода и, соответственно, переходу структуры в нанокристаллический графит [11, 98, 119].

Феррари и Робертсон в работах [14, 98, 99] предложили модель трехступенчатой аморфизации от графита до  $ta$ -С (рисунок 1.14). Характерно и обратное течение траектории аморфизации, которая называется траекторией упорядочивания или графитизации [14, 99]. Путем множества серий экспериментов было выявлено, что спектры комбинационного рассеяния углеродных структур зависят от:

1. кластеризации  $sp^2$ -фазы;
2. разрыва С-С связи;
3. наличия С-С колец или  $sp^2$ -цепочек;
4. отношений  $sp^3/sp^2$ .

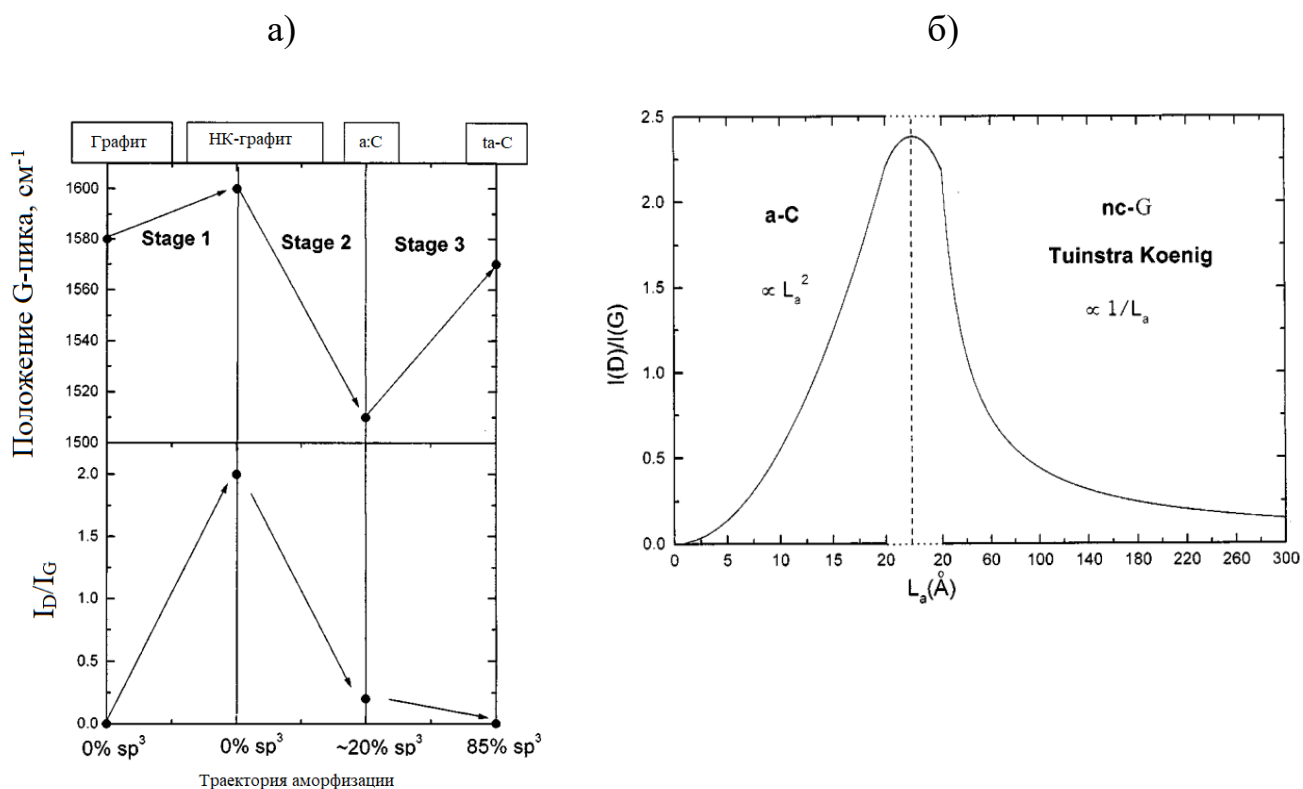


Рисунок 1.14 – а) Трехступенчатая модель аморфизации; б) зависимость отношения  $I_D/I_G$  от размеров кристаллитов графита ( $L_a$ ). Примечание: НК-графит – нанокристаллический графит. Рисунок адаптирован из [14]

Эти факторы действуют как конкурирующие силы на спектрах комбинационного рассеяния. Траектория переходов из одной структуры в другую выглядит следующим образом:

1. из графита в нанокристаллический графит;
2. из нанокристаллического графита – в структуру с низким  $sp^3$  a:C;
3. из a:C с низким  $sp^3$  в a:C с высоким  $sp^3$  (ta:C).

Отношение интегральных интенсивностей пиков  $I_D/I_G$  для оценки латерального размера нанокристаллитов графита было предложено Туинстрой и Кенигом в [120]. Они изучили взаимосвязь между отношением  $I_D/I_G$ , измеренным по спектрам комбинационного рассеяния, и размерами графитовых нанокристаллитов в плоскости ( $L_a$ ), полученных при помощи метода рентгеновской дифракции. Основываясь на серии измерений образцов

кристаллического графита с различными размерами микрокристаллов, Туинстра и Кениг обнаружили линейную корреляцию между  $I_D/I_G$  и  $1/L_a$  [120]:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C_\lambda}{L_a}, \quad (1.1)$$

где  $C_\lambda$  (515,5 нм) составляет  $\sim 44 \text{ \AA}$ .

В дальнейшем Канкадо и др. усовершенствовали формулу для оценки латеральных размеров нанокристаллитов графита [121], связанных с колебаниями  $sp^2$ -C, из интегральных интенсивностей пиков  $I_D/I_G$  при использовании лазера с любой длиной волны в видимом диапазоне:

$$L_a(\text{нм}) = \frac{560}{E_l^4} \left( \frac{I_D}{I_G} \right)^{-1}, \quad (1.2)$$

где  $E_l$  — энергия возбуждающего лазера (в эВ). Учитывая длину волны лазера ( $\lambda_l$ ) в единицах нм, уравнение можно записать в виде:

$$L_a(\text{нм}) = 2.4 * 10^{-10} \lambda_l^4 \left( \frac{I_D}{I_G} \right)^{-1}. \quad (1.3)$$

Отношение интегральных интенсивностей основных пиков  $I_D/I_G$  используется для оценки  $L_a$  при изучении таких параметров, как: степень беспорядка в аморфном углероде, латеральные размеры кристаллов нанографита, графитовых доменов для углеродных структур [98, 104–113]. Однако Чо и др. в работе [122] указывают, что когда  $I_D/I_G$  много превышает 3, корреляция между  $I_D/I_G$  и  $1/L_a$  может больше не сохраняться. Они связали увеличение значения  $I_D/I_G$  с повышением числа микрокристаллитов графита с меньшим количеством дефектов, вместо роста латеральных размеров  $L_a$ . Это также объясняет увеличение интенсивности полосы D для большинства аморфных пленок после отжига при более высокой температуре, как показано в работах [123–125]. С повышением температуры отжига увеличивается степень разупорядочения, но не  $L_a$ .

В спектрах КРС графита и GLC-пленок также присутствует интенсивная двухфонная полоса, локализованная около частот  $2700 \text{ см}^{-1}$ , называемой 2D-

пиком (в некоторых источниках обозначают как G'-полосу) [126–129] (рисунок 1.13 б). Она представляет собой рамановское рассеяние второго порядка, возникающий из-за дыхательной моды углеродных колец в плоскости [121]. Незначительный всплеск, наблюдаемый после пика 2D, обозначают как D+D' (как еще называют, D+G). Сумма основных пиков, как указано в литературных источниках, относится к количеству локализованных дефектов в углеродной структуре [120]. Пик при  $\sim 3150 \text{ см}^{-1}$  относится к вынужденным колебаниям C-H [130]. Линия 2D ( $\sim 2710 \text{ см}^{-1}$ ) обычно бывает связана с резонансным рассеянием света с участием двух фононов с одинаковой энергией, но противоположным направлением импульса [128]. В то же время, данный пик дает информацию об упорядочении графитовых и/или графеновых слоев [126–129]. Таким образом, зная отношение  $I_G/I_{2D}$ , можно оценить количество слоев нанокристаллического графита.

**Особенности ИК-Фурье спектров углеродных наноструктур.** Широко известны оптические особенности (пропускание света 2.3%) графито/графеноподобных структур [130, 131]. В ИК-спектрах оксида графена (ОГ) наблюдаются множество полос поглощения [132–136], как показано на рисунке 1.15. Явно превалирует полоса поглощения, локализованная в окрестностях частот от 3000 до 3800  $\text{см}^{-1}$ . Авторы связывают наблюдаемый пик (3400  $\text{см}^{-1}$ ) природой колебаний O-H. Карбоксильные группы, соответствующие пикам в полосе частот 1650-1750  $\text{см}^{-1}$  [132, 136], также наблюдаются в ИК-спектрах оксида графена. В то же время эту полосу (1650  $\text{см}^{-1}$ ) некоторые источники относят к колебаниям C=C, так называемых «ароматическое кольцо C». Полоса поглощения, наблюдаемая при 1330  $\text{см}^{-1}$ , предположительно связывается с вынужденными колебаниями связей соединения O=C-O (карбоксильные) [135]. Все указанные пики так же характерны для дефектного (многослойного графена) [137]. В оксиде графена появление полосы (1000-1280  $\text{см}^{-1}$ ), не характерной для идеального графена, указывает на содержание различных функциональных эфирных/эпоксидных групп [132, 135] C-O. Деформация этих групп приводит к появлению полосы поглощения при 850-877  $\text{см}^{-1}$  [136, 137]. Колебания нанографитовых чешуек показывают пики, локализованные при 2964, 2920 и 2850

$\text{cm}^{-1}$  окрестностях частот и выражают наличие  $\text{C-H}$  и  $\text{C-H}_2$ -связей [137] в углеродной структуре. Стоит отметить, что спектры УФ-поглощения в графеновых материалах не такой разнообразный по сравнению с дальним ИК. В УФ-спектрах поглощения оксида графена преобладает плазмонный пик  $\pi$ - $\pi^*$ , наблюдаемый около 230 нм [136] и плечо этого пика в окрестности 310 нм, связанный с  $\pi$ - $\pi^*$  плазмонным пиком [137]. В нанокристаллических графитовых структурах плазмонный пик  $\pi$ - $\pi^*$  наблюдается при частотах 250-270  $\text{cm}^{-1}$  [130, 133].

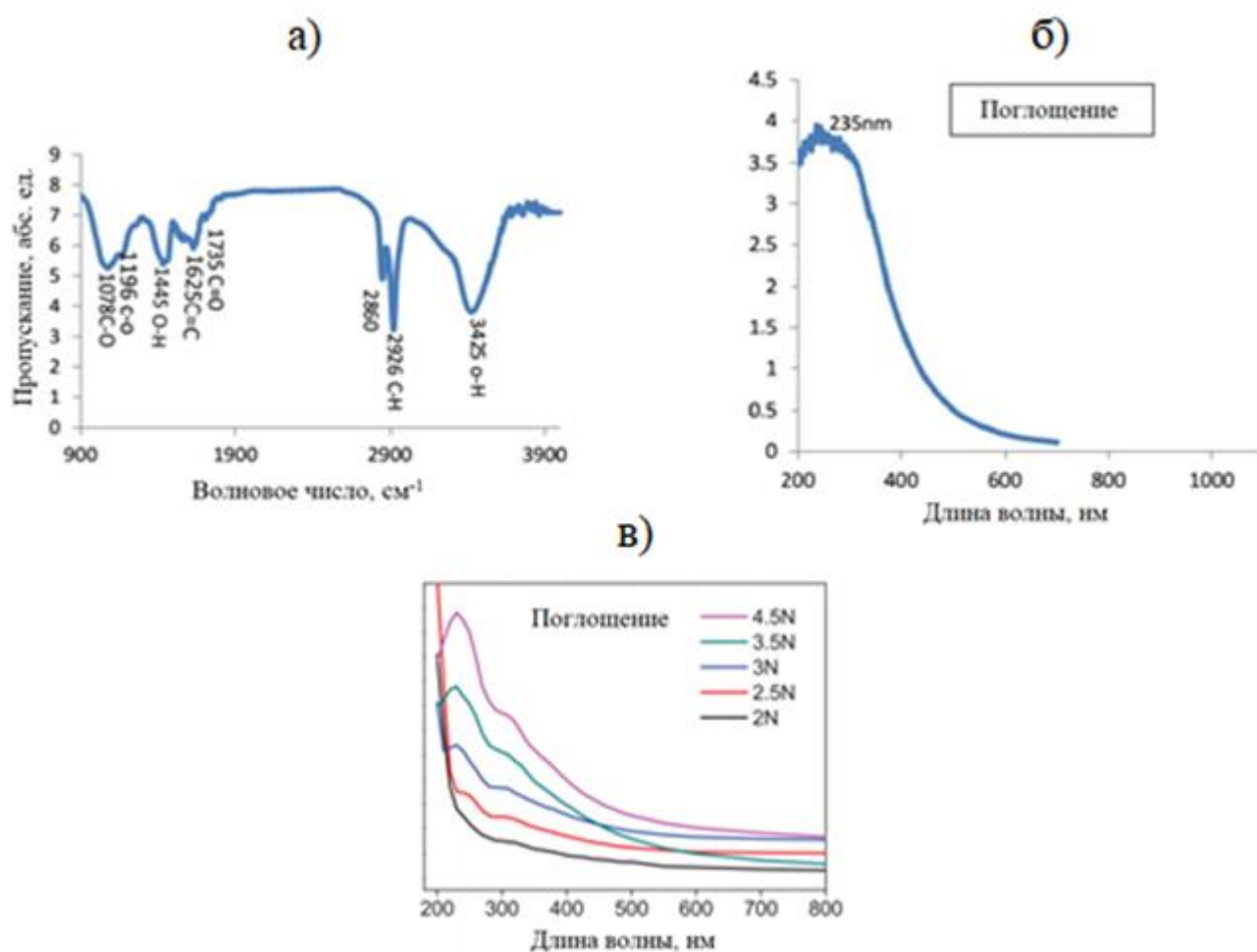


Рисунок 1.15 – а) ИК-Фурье спектры видимого и инфракрасного излучения тонких пленок оксида графена; б) и в) спектры УФ-, ИК-поглощения водных дисперсий оксида графена. Рисунки адаптированы из: а), б) [136]; в) [137].

**Влияние латеральных размеров нанокристаллитов графита двумерных углеродсодержащих структур на электронные и оптоэлектронные свойства.** В последние годы интерес исследователей всего мира к тонким углеродным пленкам



значительно возрос. Прежде всего, это вызвано возможностью получения двумерных углеродных структур [138] с задаваемыми физико-химическими, оптическими и структурными свойствами, которые представляют интерес для многих практических приложений. Особое внимание привлекает применение в качестве активных элементов в электронных [139, 140] и оптоэлектронных приборах [141, 142]. Одним из важных параметров в таких приложениях являются электропроводность материала и ее зависимость от температуры. Это связано с тем, что практическое применение подобных приборов предполагает использование в широких температурных диапазонах. При понижении температуры в полупроводниковых материалах происходит смена механизма транспорта носителей заряда [143, 144]. При высоких температурах зависимость сопротивления от температуры  $R(T)$  определяется термоактивационным механизмом:

$$R(T) = R_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (1.4)$$

где  $R_0$  – постоянный множитель,  $E_a$  – энергия активации,  $k_B$  – постоянная Больцмана. При снижении температуры этот механизм сменяется прыжковым, который определяется законом Мотта и Эфроса-Шкловского [145]:

$$R(T) = R_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^n, \quad (1.5)$$

где  $\sigma_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $T_0$  – характеристическая температура. Показатель степени  $n$  зависит от механизма проводимости и принимает значения  $1/2$ ,  $1/3$  или  $1$  в зависимости от модели переноса носителей заряда. Дробные показатели соответствуют прыжковым механизмам с моделями Эфроса – Шкловского и Мотта в 2D-системах, при степени  $n=1$  механизм будет соответствовать термоактивационному механизму [145]. В этом случае предэкспоненциальный множитель для модели Эфроса – Шкловского, зависящий от свойств материала, определяется выражением [146]:

$$T_0 = T_{E-S} = \frac{2.8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B \xi}, \quad (1.6)$$

где  $e$  – заряд электрона,  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная,  $\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость,  $\xi$  – длина области локализации волновой функции электрона.

Таким образом, зная характеристическую температуру  $T_{E-S}$ , можно определить длину области локализации волновой функции электрона, которая равна половине размера нанографитового домена [146]:

$$d = 2\xi. \quad (1.7)$$

Экспериментально различать варианты прыжковой проводимости, соответствующие, например,  $n=1/2$  и  $1/3$ , с помощью данного выражения затруднительно. Для этого требуются значительные изменения электропроводности и точный учет предэкспоненциального множителя [143]. Для решения этой проблемы используется дифференциальный метод анализа безразмерной энергии активации проводимости, предложенный в работе [147]. Согласно этому методу  $n$  можно определить из уравнения

$$\ln(W) = A - n * \ln(T), \quad (1.8)$$

где  $W$  – приведенная энергия активации, определяемая из выражения:

$$W(T) = -\frac{d \ln R(T)}{dT} = n \left( \frac{T_0}{T} \right)^n. \quad (1.9)$$

Из угла наклона  $\ln(W)$  от  $\ln(T)$  можно определить  $n$ , и, соответственно, выявить тип механизма (Эфроса-Шкловского, Мотта) прыжковой проводимости двумерных структур.

В углеродных структурах прыжковая проводимость носителей заряда наблюдалась при температурах, близких к комнатным и ниже, как следует из работ [148–151]. При этом наблюдались механизмы электропроводности, описываемые как законом Мотта [145–149], так и Эфроса-Шкловского [150]. По мнению других авторов, преобладание того или иного вида механизма электропроводности зависит от подвижности носителей заряда, размеров доменов, плотности дефектов [152–

154] и температуры [155]. Следует отметить, что по этому вопросу однозначного общепринятого мнения в настоящее время не существует.

Влияние термообработки на электрические и оптические свойства пленок а:С было показано в работе [156]. Авторы провели процессы отжига в интервале температур от 200 до 1500 °С. Исследования методом КРС показали, что увеличение температуры отжига до 1500 °С увеличивает отношение пиков  $I_D/I_G$  до 6 раз, причем позиция линии G смещается относительно исходного значения в сторону высоких частот, как показано на рисунке 1.16 а. В то же время методом 4-зондового исследования электрофизических измерений было обнаружено, что термообработка повышает показатели электропроводности в несколько раз по сравнению с исходной. Кроме того, было обнаружено, что при отжиге в различных интервалах температур меняется механизм прыжковой проводимости. Так, при  $T_{отж}=200$  °С проводимость пленки подчинялась закону Мотта, а от 400 до 600 °С – закону Эфроса – Шкловского, как показано на рисунке 1.16 б.

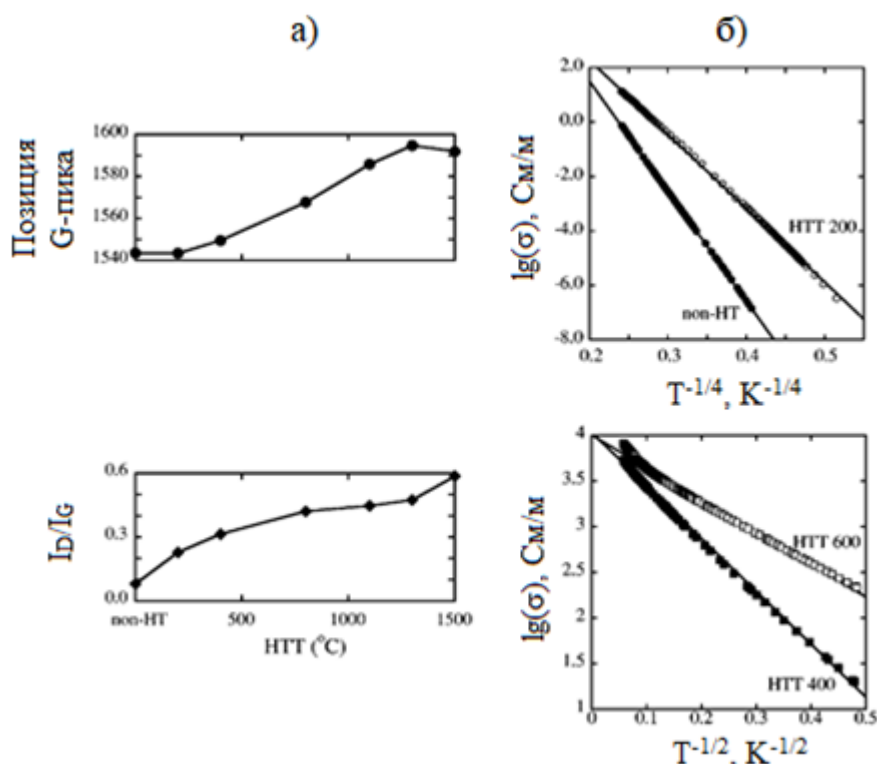


Рисунок 1.16 – а) Особенности КРС-спектров отожженных пленок в зависимости от температуры отжига; б) зависимости электропроводности пленок от  $T^{-1/4}$ ,  $T^{-1/2}$  соответственно. НТТ (200, 400, 600 и др.) указывает на температуру отжига [156]

Термообработка, как полагают авторы работы, позволяет перевести состояние аморфной пленки от беспорядочной, хаотичной структуры в неупорядоченную графитовую структуру с преобладанием  $sp^2$ -связанного углерода, что влечет за собой увеличение как количества, так и размеров графитовых доменов.

**Оптоэлектронные и фоточувствительные свойства тонких углеродных пленок.** Углеродные материалы обладают уникальной структурой и размерностью, что позволяет модифицировать их оптоэлектронные свойства. Одной из интересных характеристик материалов на основе углерода является эффективная электронная эмиссия, что делает их хорошими кандидатами для дисплеев, в электронной микроскопии, литографии, датчиках, микро- и нанoeлектронике, источниках рентгеновского излучения и в медицинских приложениях. Это достигается благодаря возможности «упаковки»  $sp^2$ -гибридизированного углерода в  $sp^3$ -углеродную фазу, которую еще называют «алмаз-графитовой матрицей» прямо в процессе синтеза [157].

Меркулов и др. [163] синтезировали GLC (n-C)- пленки при температуре 570 – 600 °C методом DC PECVD и a-C-пленку. n-C-пленки показали относительно более низкий порог активации, который варьировался от 9 до 30 В·мкм<sup>-1</sup> по сравнению с аморфными пленками a-C (145 В·мкм<sup>-1</sup>), имеющими высокое либо низкое содержание  $sp^3$ -гибридизированного углерода. Формирование наноразмерных  $sp^2$ -фаз в n-C-пленках способствовало повышению эмиссии электронов. Куи и др. [164] также обнаружили превосходное поведение электронной эмиссии, которое объясняется образованием наноразмерных частиц (доменов)  $sp^2$ -фазы в пленке.

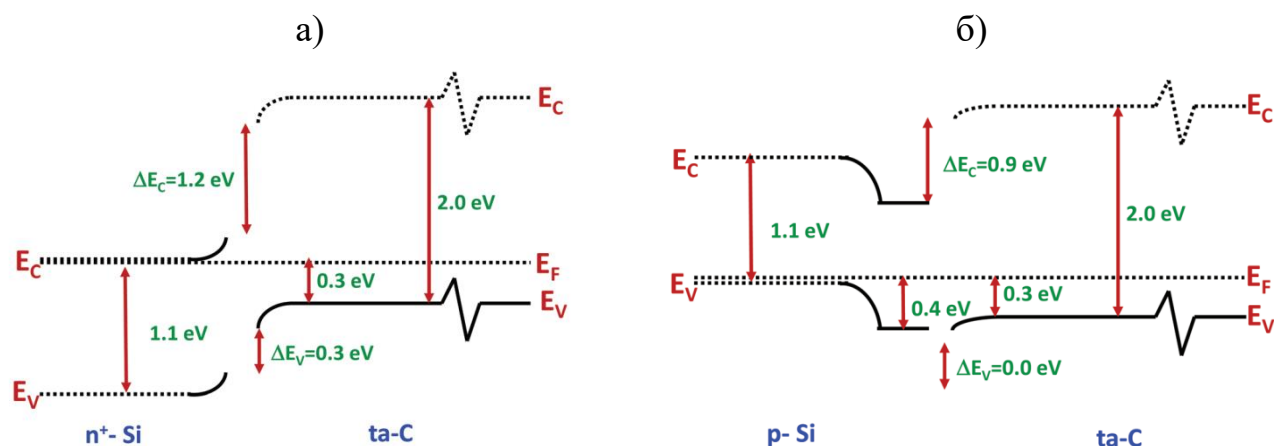


Рисунок 1.17 – Предлагаемые зонные диаграммы пленок GLC/ta-C, нанесенных на: а) n<sup>+</sup>-Si (taC/n<sup>+</sup>-Si); б) p-Si (ta-C/p-Si) [162]

Перечисленные характеристики DLC/GLC-пленок позволяют их применять в качестве фотодетекторов УФ-, ближнего ИК (UV-Vis)-диапазонов, как продемонстрировано в работе [164]. Полученная методом CVD графитовая GLC-наноструктура демонстрирует сильное поглощение света и высокую фоточувствительность в УФ- и ближнем ИК-диапазонах (400–800 нм). Из особенностей стоит отметить такие характеристики детектора, как фоточувствительность  $\sim 0,16 \text{ A} \cdot \text{Вт}^{-1}$ , крайне высокое время переключения (фотоотклик 1–2 сек) на видимом освещении ( $5 \text{ мВт/см}^2$ ). Результаты показывают, что полученная углеродная GLC-пленка может выступить как многообещающий материал для производства высокопроизводительных маломощных фотодетекторов видимого диапазона.

В работе [165] авторы исследовали фоточувствительности сенсоров на основе углеродных пленок с содержанием графеновых чешуек. Пленки были сформированы осаждением в плазме с ионно-лучевым облучением электронами с низкой энергией. Подложка представляла собой односторонне полированную 4-хдюймовую проводящую кремниевую пластину n-типа (квадратичное сопротивление  $\sim 10 \text{ Ом}$ , толщина 0,5 мм). Полученные наноструктурированные пленки/n-Si проявляли высокую чувствительность ( $0,35 \text{ A/Вт}$ ). За счет наличия в структуре мелких графеновых чешуек достигнуто крайне высокое время отклика

сенсора (2,2 мкс). Однако авторы не исследовали поведение фотоотклика полученного материала при низких температурах.

В работе [166] приведены результаты сравнений фотодетекторов, синтезированных на основе GaAs, Si, SiOs. Световые характеристики структур исследованы при освещении их белым светом с интенсивностью 57 мВт/см<sup>2</sup>. Из рисунка 1.18 видно, что если в структурах на основе арсенида галлия (кривая 2) имеет место быстрый линейный рост фототока с увеличением напряжения, то в кремниевой структуре наблюдается более медленный рост фототока. Так, при U = 6 В фототок ( $I_{\Phi}$ ) p<sup>+</sup>-p-n<sup>+</sup> структуры на основе SiOs достигает до 27 мкА (рисунок 1.15, кривая 1). Заметим, что при этом  $I_{\Phi}$  более чем на три порядка больше по сравнению со структурами металл-полупроводник-металл (МПМ) на основе GaAs (рисунок 1.15, кривая 3). Сравнительно большой фототок в структуре на основе SiOs при таких напряжениях обусловлен близким расположением области разделения носителей заряда к освещаемой поверхности.

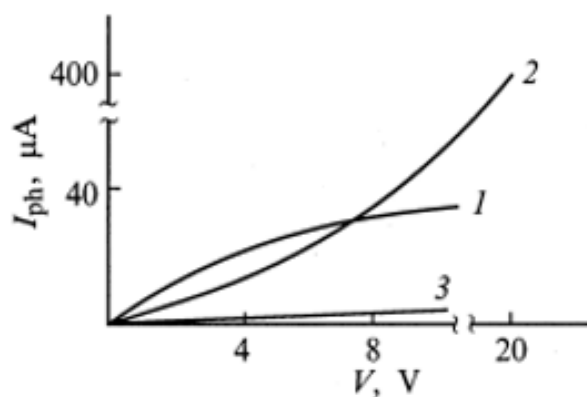


Рисунок 1.18 – ВАХ фотодетекторов на основе Si (1), GaAs (2), SiOs (3) [166]

В работе [167] авторы исследовали оптоэлектронные свойства наноструктурированных аморфных углеродных пленок. Образцы были приготовлены на Si и стеклянных подложках методом лазерной абляции графитовой мишени. Для увеличения доли sp<sup>2</sup>-C фазы был осуществлен быстрый термический отжиг (RTA). Было обнаружено, что концентрация атомов sp<sup>2</sup>-углерода и их расположение в малых или больших кластерах влияет на оптоэлектронные свойства пленок DLC [167]. Отношение фото- и темнового тока

( $I_c/I_T$ ) после РТА увеличилось в 1.5 раза (при интенсивности освещения 8 мВт/см<sup>2</sup>). Авторы полагают, что коротковолновые фотоны поглощаются DLC-пленкой, а электронно-дырочные пары рекомбинируют на поверхности пленки и не дают значительного вклада в фототок [167].

### 1.5. Выводы к первой главе

В литературном обзоре представлены существующие на данный момент известные аллотропные модификации углерода. Показано, что при определенном воздействии на структуру возможны их переходы из одной степени гибридизации в другую. Изучены методы получения углеродных пленок, из которых выявлено, что существуют определенные проблемы в синтезе наноструктурированных углеродных материалов. Химический метод осаждения в паровой фазе (CVD) и их модификации (PECVD) позволяют провести относительное масштабирование производства, но содержат в себе некоторые проблемы, препятствующие их повсеместному внедрению. Из представленных работ в первой главе диссертации следует, что возможно провести процессы осаждения в плазме и термообработки в два независимых последовательных этапа. На первом этапе идет осаждение (при температурах, близких к комнатным) атомов углерода в плазме метана с заранее заданным потоком газа и с выявленной мощностью и длительностью выдержки. На втором этапе проводятся процессы термообработки на различном температурном диапазоне и длительности воздействия.

Рассмотренные в ходе настоящего исследования углеродные пленки являются, по крайней мере, недостаточно изученными с точки зрения фундаментального и прикладного применения, методики получения требуют дорогостоящего оборудования, энергозатратны или малоприспособны для масштабного производства. Таким образом, диссертационная работа направлена на экспериментальное выявление электрических и оптоэлектронных свойств сформированных пленок.

## Глава 2. Материалы и методы

В главе приводится описание методики синтеза тонких углеродных пленок, полученных осаждением атомов углерода в плазме метана и последующей термообработкой. Описаны основные характеристики экспериментальных оборудований и лабораторных установок.

### 2.1. Формирование углеродных пленок методикой плазменного осаждения в метане и последующей термообработки

Углеродные пленки толщиной до 150 нм были получены методикой двухэтапного последовательного синтеза, которая включает в себя осаждение атомов углерода на твердотельные подложки (Si, SiO<sub>2</sub>, кварц) в плазме метана при температурах <50 °С и последующую термообработку в атмосфере аргона (Ar) при различных температурах и длительности отжига. Схематическая диаграмма формирования тонких углеродных пленок приведена на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Схематическая диаграмма проведения последовательного этапа синтеза углеродных пленок



Подготовка подложек к процессу включает в себя следующее:

1. очистку поверхности твердотельных подложек (Si, SiO<sub>2</sub>, кварц) изопропиловым спиртом (95%);
2. смыв остатков спирта с поверхности подложек дистиллированной водой;
3. продувку и просушку под компрессорным насосом.

Осаждение атомов углерода в плазме метана (первый этап синтеза) проводилось на экспериментальной установке ЭТНА 100-ПТ. Плазменная установка ЭТНА-100-ПТ позволяет проводить такие процессы, как травление, осаждение, очистку и др. [168]. Диаметр образцов может составить до 100 мм. На рисунках 2.2 а), б) представлены общий вид и структурная схема плазменной установки, соответственно. Секции состоят из реактора, вакуумной системы, газораспределительной системы и управляющей электроники, как указано на рисунке 2.2 б. Вакуумная система плазменной установки состоит из химически и физически стойких спирального (на схеме: «форвакуумный насос») и турбомолекулярного (на схеме: «турбомолекулярный насос») насосов, позволяющих создать в реакционной камере давление  $10^{-6}$  торр. Травление и осаждение проходят со скоростью от 0.08 (для металлов) до 5 (для кремниевых структур) мкм/мин с допустимым пределом  $\pm 5\%$ . Управление проводимым процессом может быть ручным или автоматическим в зависимости от условий требования. Содержит два источника плазмы с частотой 13.56 МГц: емкостной (ССР, до 300 Вт) и индуктивно-связанный (ICP, до 300 Вт). Генераторы согласуются с нагрузкой автоматически через блок управления. Газораспределительная система в основном содержит в себе три канала, скорость потоков которых может варьироваться от 0 до 100 см<sup>3</sup>/мин через управляющую электронику, возможно также увеличение количества каналов в зависимости от требований проведения плазменных процессов [169].

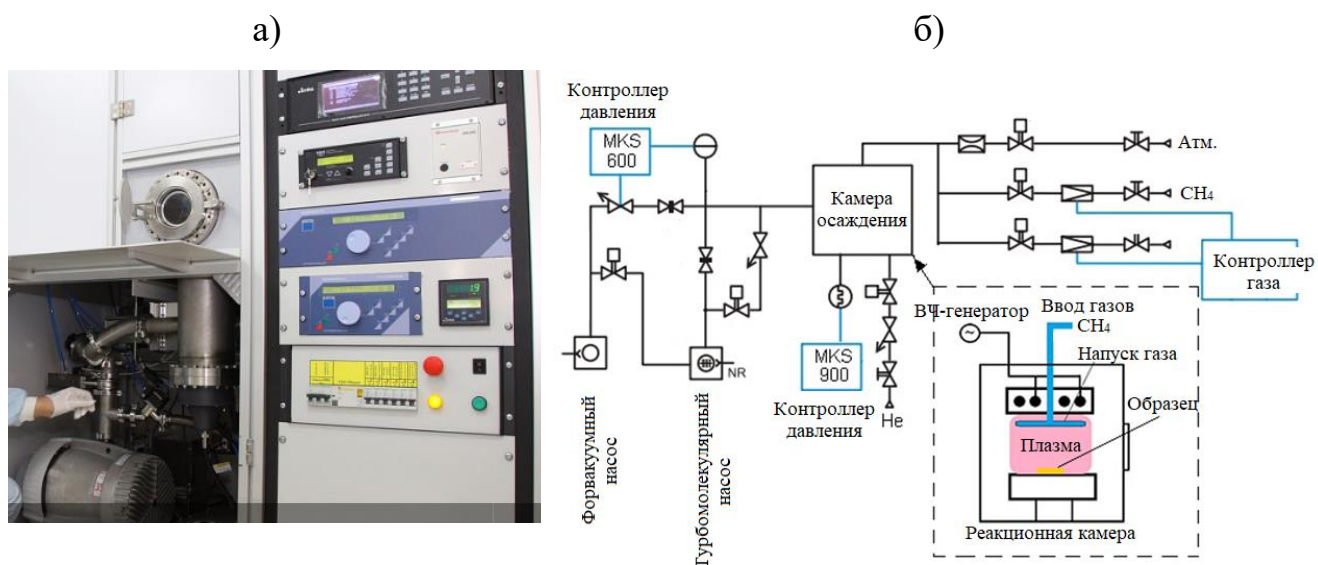


Рисунок 2.2 – а) Общий вид установки плазмохимического травления ЭТНА 100-ПТ; б) структурная схема плазменной установки [А1].

Источником плазменного осаждения служит газ метан ( $\text{CH}_4$ ) особой чистоты (99.999%). Первый этап включает в себя следующие мероприятия:

1. камера предварительно очищается в плазме  $\text{O}_2$ , генерируемой на ICP+ССР-источнике;
2. под атмосферным давлением в реакционную камеру фиксируются образцы подложек;
3. камера откачивается до значений ниже  $10^{-3}$  мбар (около 10 Па);
4. ввод  $\text{CH}_4$  при скорости потока  $30 \text{ см}^3/\text{мин}$  (после ввода среднее значение давления в камере составляет  $\sim 0.006$  мбар);
5. после стабилизации давления (до 0.004 мбар) включается ICP-плазма и производится осаждение атомов углерода на поверхности установленных в реакционной камере подложек.

Типичная рабочая температура на поверхностях образцов не превышала  $50^\circ\text{C}$ . Все проводимые плазменные процессы длились до 12 минут. После проведения осаждения в плазме метана полученные образцы охлаждались при комнатной температуре в течение 1–12 часов.

На втором этапе синтеза были проведены процессы термообработки в диапазоне от 650 °С до 800 °С с различной длительностью (до 45 минут). В качестве среды процесса термообработки был выбран инертный газ аргон, который напускался после откачки камеры (до  $10^{-3}$  Па) термопечи Mila-5000 до атмосферного значения. Термопечь основана на системе инфракрасного (ИК) нагрева, в которой лампы закреплены в фокусе параболического отражателя. В оборудовании установлены ИК-лампы двух типов: лампа ближнего инфракрасного диапазона (100 В, 1 кВт) с высокой плотностью энергии, которая может эффективно нагревать образец до высокой температуры за короткое время или лампа дальнего инфракрасного диапазона (100 В, 250 Вт), подходящая для равномерного нагрева [170]. На рисунках 2.3 и 2.4 представлены общий вид и структурная схема оборудования.



Рисунок 2.3 – Общий вид установки Mila-5000: 1) системная кнопка для запуска оборудования (кнопка включения); 2) камера для ввода образцов для проведения термообработки (ввод в камеру); 3) индикаторы блокировки/разблокировки камеры (индикатор блокировки); 4) индикатор регулятора температуры E5AR (контроллер температуры) [170]

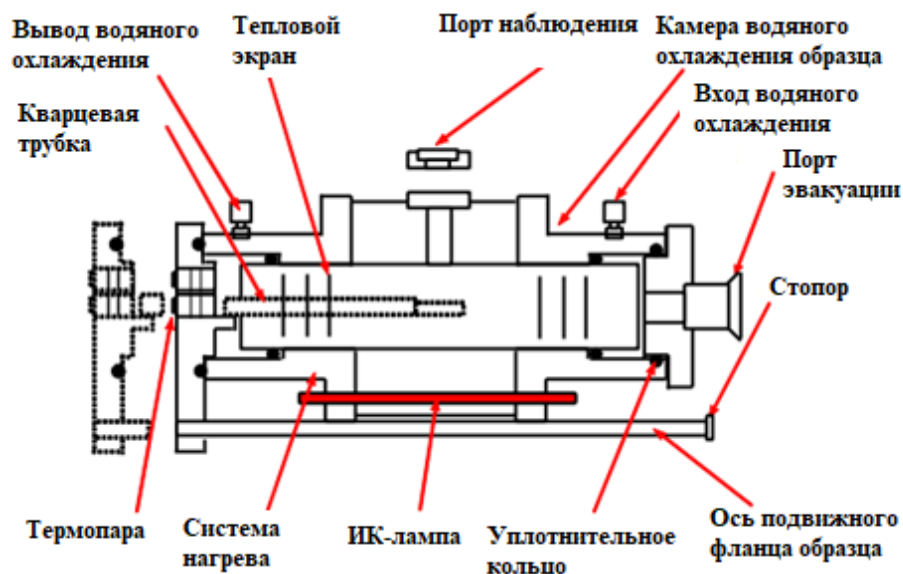


Рисунок 2.4 – Структурная схема экспериментального оборудования Mila-5000

[170]

Система оснащена контроллером напуска газов. Рабочее давление внутри камеры термопечи составляет до  $10^{-4}$  Па. Держатель для образцов в камере выполнен из кварцевого стекла с показателем пропускания 95%. Ближняя ИК-лампа расположена в самом держателе, а дальняя – на дне реакционной камеры (на схеме: «ИК-лампа»). Температура в камере измеряется при помощи термопары, которая вынесена на стенку держателя образцов (на схеме: «Термопара»). Для охлаждения используется проточная вода (на схеме: «Вход/вывод водяного охлаждения»), которая соединяется с источником холодного водоснабжения посредством вакуумной трубки. Диапазон рабочих температур (нагрев) колеблется от 0 до 800 °С. Термоконтроллер E5AR в режиме реального времени показывает температуру в реакционной камере с течением времени. При помощи специализированного программного обеспечения и портом RS-232 происходит сопряжение с персональным компьютером, посредством которого можно управлять процессом термообработки. Также на панели термоконтроллера (рисунок 2.3, E5AR) можно в режиме реального времени задавать рабочие параметры процесса термообработки.

Таким образом, в результате проведенных экспериментальных работ была разработана методика последовательного двухэтапного синтеза в виде осаждения атомов углерода (С) в плазме метана на поверхности твердотельных подложек с последующей термообработкой при температурах от 650 °С до 800 °С, от 15 до 45 мин. Установлены следующие параметры осаждения атомов С в индуктивно-связанной плазме: мощность радиочастотного (13.56 МГц) источника варьируется от 150 до 200 Вт, при давлении около 0.004 мбар, длительность воздействия в реакционной камере от 6 до 12 мин, скорость потока вводимого газа – 30 см<sup>3</sup>/мин.

Термообработка осуществлялась после ввода Ar после откачки реакционной камеры (в атмосфере аргона). В таблице 2.1 приведены условия формирования углеродных пленок с подобранными параметрами (осаждение, отжиг) синтезирования. Проведение синтеза тонких углеродных пленок представлено на рисунке 2.5.

Таблица 2.1 – Количественные параметры этапов формирования пленок

Подложка	Мощность (Р) осаждения, Вт	Длительность осаждения в плазме, мин	Температура отжига, °С	Длительность отжига, мин
SiO <sub>2</sub>	150, 200	до 12	650, 700, 750, 800	15, 30 и 45
Si	200	до 10	650, 700, 750, 800	15, 30 и 45
Кварцевая пластина	200	6 или 9	650, 700, 750	30 и 45

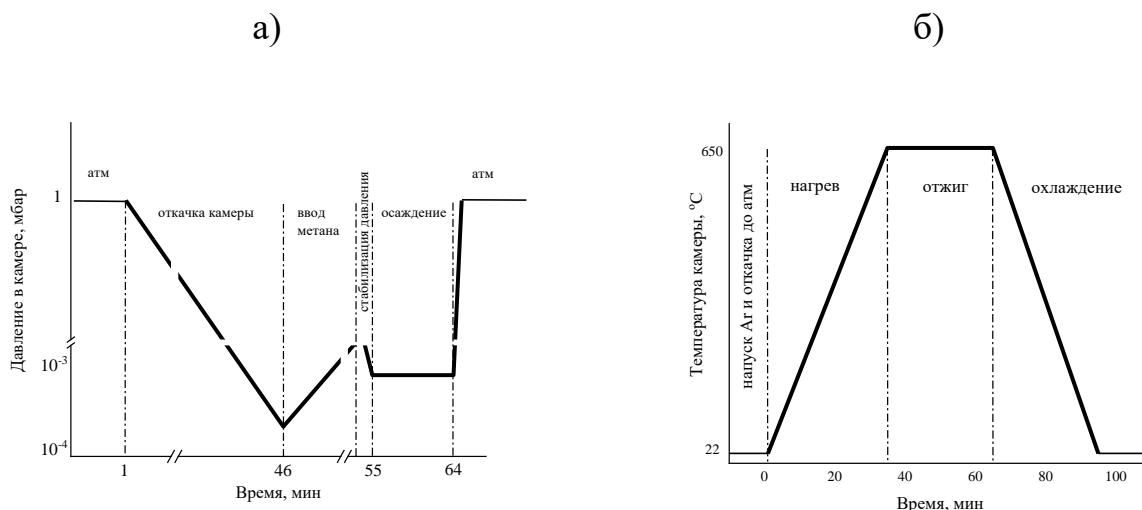


Рисунок 2.5 – Алгоритм проведения двухэтапного последовательного метода синтеза углеродных пленок: а) осаждение атомов углерода в плазме метана; б) последующая термообработка в атмосфере аргона

## 2.2. Методики исследования синтезированных пленок

Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) использовался для анализа микроструктуры сформированных образцов после каждого этапа синтеза. В ходе работы была использована установка JEOL JSM-7800F, оснащенная растровым электронным микроскопом ультравысокого разрешения с катодом Шоттки. Полные спецификации указаны в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Спецификации JEOL JSM-7800F [171]

Разрешение	0.8 нм при 15 кВ 1.2 нм при 1 кВ 3 нм при 15 кВ, токе датчика 5 нА, при апертуре 10 мм
Увеличительная способность	от 25х до 1000000х

Ускоряющее напряжение, кВ	0.01 кВ до 30 кВ
Детекторы	Детектор верхних электронов (UED) Нижний детектор электронов (светодиод)
Область отображения изображения, пикс.	1280 x 960 пикс. 800 x 600 пикс.
Способность поворота	360°
Ток датчика	от единиц пА до 200 нА

Установленный вместе с JEOL JSM-7800F рентгеновский энергодисперсионный анализатор (РЭДС) от компании Oxford Instruments позволял проводить элементный анализ образцов (атомы С, О, Si) за исключением водорода. На рисунке 2.6 приведен общий вид экспериментальной установки.



Рисунок 2.6 – Общий вид установки JEOL JSF-7800F с энергодисперсионным анализатором

Метод комбинационного рассеяния света (КРС, рамановская спектроскопия) использовался для исследования структурного совершенства, характеристики этапов формирования, а также оценки латеральных размеров  $sp^2$ -нанокристаллитов

графита полученных углеродных пленок. В диссертации использовалась система Ntegra Spectra от компании NT-MDT, Россия, г. Зеленоград. Система предназначена для исследования графеноподобных структур, углеродных нанотрубок, полупроводников, квантовых углеродных точек, полимеров, для определения характеристик оптических устройств и др. [172]. Сочетает в себе конфокальную рамановскую микроскопию и спектроскопию в сочетании с атомно-силовым микроскопом. На рисунке 2.7 представлено изображение установки КРС NTegra Spectra.



Рисунок 2.7 – Общий вид установки КРС спектроскопии NTegra Spectra компании NT-MDT без управляющего блока и мониторов

Для измерений КРС спектров использовались углеродные пленки на Si, SiO<sub>2</sub> и кварцевой подложках. Длина волны излучения лазера установки составляла 532 нм (2.38 эВ). Диаметр пятна пучка лазера составлял не более 1 мкм. Мощность пучка не превышала 2–3 мВт для предотвращения перегрева образцов. На рисунке



2.8 приведены характерные спектры КРС углеродных пленок, сформированных двухэтапной последовательной методикой (на подложках Si, SiO<sub>2</sub>, кварц). Графики рамановских спектров были построены и обработаны на программном обеспечении ORIGIN 2019 PRO.

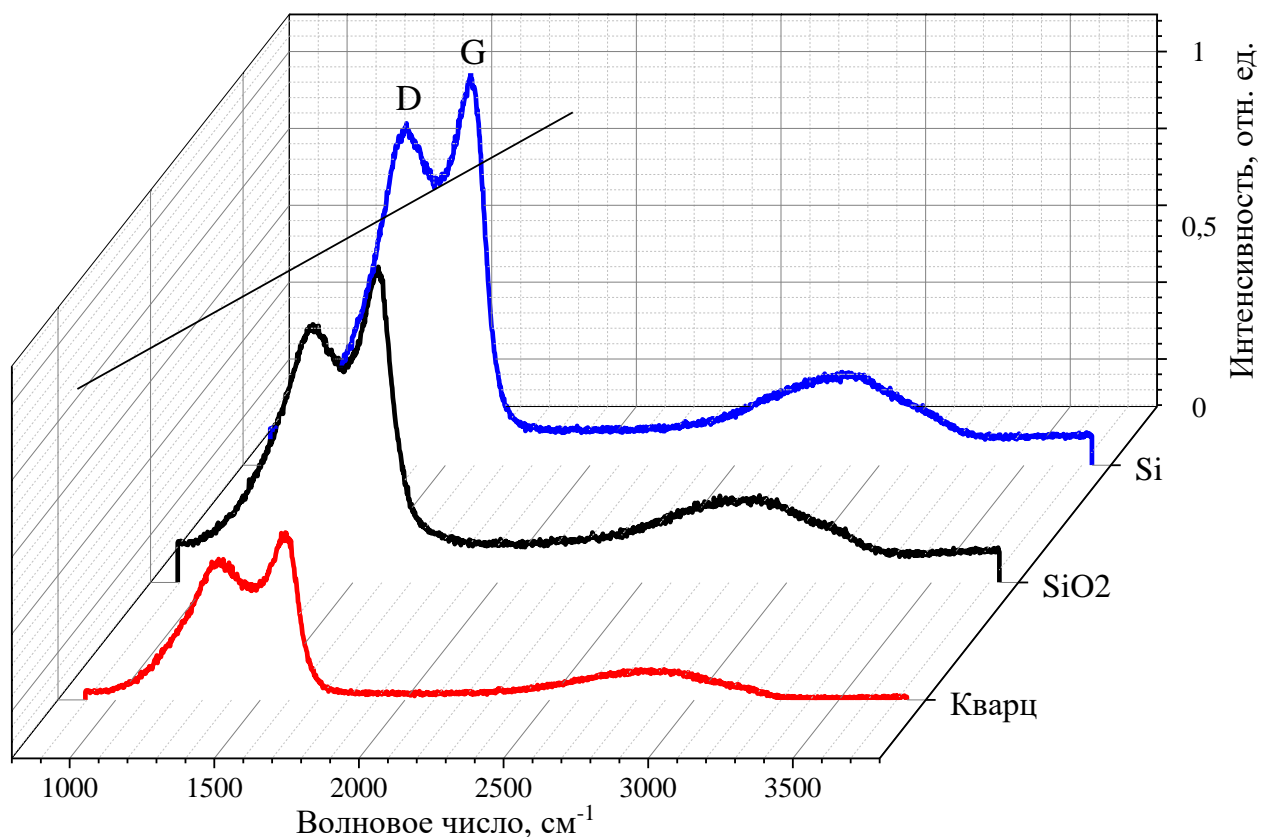


Рисунок 2.8 – Спектры КРС углеродных пленок, сформированных методом осаждения в плазме метана и термообработки

В настоящей работе наблюдаемые в сформированных пленках основные пики D, G и их обертоны были аппроксимированы функцией Лоренца (лоренцианы), которая выглядит следующим образом:

$$y = y_0 + \left(\frac{2A}{\pi}\right) * \left[\left(\frac{w}{4 * (x - x_c)}\right)^2 + w^2\right],$$

где  $A$  – это интегральная интенсивность пика,  $x_c$  – частота максимума,  $w$  – полуширина,  $y_0$  – смещение. Результаты интерпретаций пиков приведены в главе 3 (в параграфах 3.1.3, 3.1.4).

Метод ИК-Фурье микроскопии является информативным методом с точки зрения идентификации наличия структурных связей и определения функциональных групп неорганических и органических веществ. Измерения спектров оптических плотностей в УФ- и в ближнем ИК-диапазонах были проведены на установке «Lambda 750S» в диапазоне от 200 до 800 нм. Спецификации оборудования указаны в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Спецификации установки Lambda-750S [173]

Детекторы пропускания	Стандарт, опционально можно подключить до 3 шт.
Интегрирующая сфера 60 мм	Стандарт, опционально можно сменить объектив
Разрешение UV/Vis	0.17 – 5.00 нм
Разрешение NIR	0.2 – 20 нм

Установка «Spotlight 200i» от компании Perkin Elmer использовалась для измерения коэффициентов спектров оптической плотности углеродных пленок в диапазоне от 800 до 5000 нм. Данный ИК-микроскоп управляется через персональный компьютер. Благодаря встроенному в камеру дьюару, возможно создать особую атмосферу в рабочей области установки. Содержит в себе рабочий комплект для работы с микро-, макрообразцами, поляризационные фильтры в видимом и ИК-диапазоне, рабочий нагреваемый столик и др. Краткие технические характеристики оборудования перечислены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Характеристики установки Spotlight 200i [174]

Принцип работы	ИК-микроскоп с автоматическим управлением, ИК-Фурье спектрометр, интегрированный с ИК-микроскопом
----------------	---

Режим работы	Пропускание Поглощение Отражение Микро-НПВО
Апертура	Автоматическая; объекты до 10 мкм
Площадь образца	До 750x50 мм, при шаге сканирования активного зонда 1 мкм
Спектральный диапазон	550-8300 см <sup>-1</sup> при заводском детекторе; 400-8300 см <sup>-1</sup> с детектором DTGS (опционально)
Сигнал/шум	>40000:1

Измерения температурных зависимостей вольтамперных (ВАХ) характеристик были проведены на установке электрофизических измерений АSEC-03, Россия, г. Зеленоград. В углеродных пленках предварительно были нанесены серебряные контакты (Ag-паста) для формирования электрических контактов. Сушка контактов проходила при 120 °С, длительностью до 15 мин на воздухе. На рисунке 2.9 приведен общий вид экспериментального оборудования. В таблице 2.5 приведены основные характеристики установки.



Рисунок 2.9 – Общий вид установки электрофизических измерений ASEC-03 с подключенным дьюаром для азота

Таблица 2.5 – Основные характеристики установки ASEC-03 [175]

Параметры	Характеристики
Чувствительность по току, пА	$I \leq 1$
Чувствительность по заряду, Кл	$D-Q - 5 \cdot 10^{-16}$
Диапазон изменения временного (скоростного) окна, сек	$t_m$ от $2 \cdot 10^{-6}$ до 200
Диапазон изменения температур, °К	от 80 до 520
Диапазон напряжения смещения, В	-13 до +13

В рамках исследования влияния на вольтамперные характеристики полученных углеродных пленок были проведены замеры слоевых сопротивлений при переменном напряжении на установке LCR-измерения иммитанса E7-20 производства ОАО «Минский научно-исследовательский приборостроительный институт», Республика Беларусь, г. Минск. Измеритель иммитанса E7-20 – прецизионный прибор класса точности 0,1 с широким диапазоном рабочих частот

25 Гц – 1 МГц и высокой скоростью измерений до 25 измерений/сек [176]. Измеряемые параметры установки: индуктивность ( $L_s$ ,  $L_p$ ), емкость ( $C_s$ ,  $C_p$ ), сопротивление ( $R_s$ ,  $R_p$ ), проводимость ( $G_p$ ), фактор потерь ( $D$ ), добротность ( $Q$ ), модуль комплексного сопротивления  $Z$ , реактивное сопротивление ( $X_s$ ), ток утечки ( $I$ ) [176].

Прибор используется в качестве контроля качества ЭРЭ на входном и выходном контроле и при ремонте, метрологической аттестации средств измерений и различных функциональных устройств (реле, коммутаторы и т. п.), нормирования параметров изделий микроэлектроники, полупроводниковых изделий (диодов, варикапов, транзисторов) и различных материалов (ферритов, диэлектриков и др.), научных исследований, контроля и управления технологическими процессами. В государственном реестре типов средств измерений РФ – номер 27904-18, межповерочный интервал – 1 год [176].

Таблица 2.6 – Технические характеристики установки МНИПИ Е7-20 [176]

Наименование измерений	Диапазоны измеряемых величин
Емкость, Ф	$10^{-15}$ - 1
Индуктивность, Гн	$10^{-11}$ - $10^4$
Активное сопротивление, Ом	$10^{-5}$ - $10^9$
Проводимость, См	$10^{-11}$ - 10
Модуль комплексного сопротивления, Ом	$10^{-5}$ - $10^9$
Реактивное сопротивление, Ом	$10^{-5}$ - $10^9$
Ток утечки, мА	$10^{-8}$ - $10^{-2}$
Базовая погрешность L, C, R	$\pm 0,1\%$
D, Q	$\pm 0,001\%$
Рабочие частоты	25 Гц - 1 МГц (Свыше 1975 фиксированных частот)
Уровни измерительного сигнала	0,04 - 1 В

### 2.3. Технико-экономическое обоснование методики синтеза тонких углеродных пленок осаждением в плазме метана и термообработки

Для расчета экономических затрат при проведении синтеза тонких углеродных пленок следует обозначить пункты расходования:

1. основные средства (оборудования и приборы, расходные средства);
2. расходы на электроэнергию;
3. амортизация средств;
4. общая себестоимость метода.

Далее в таблицах 2.7-2.14 перечислены расчеты экономических затрат по приведенным пунктам.

Таблица 2.7 – Затраты основных средств и материальных/нематериальных запасов (пункт 1)

Наименование	Цена (ед., руб.)	Количество (шт.)	Сумма (руб.)
Установка плазмохимического травления NT-MDT, ЭТНА-100-ПТ, г. Зеленоград, Россия	4 000 000 (2011 г.)	1	4 000 000 (2011 г.)
Установка термоотжига, печь Mila-5000, Япония	1 200 000 (2011 г.)	1	1 200 000 (2011 г.)
Подложки Si/SiO <sub>2</sub> , Китай	2994,68	3	8 984,04

## Продолжение таблицы 2.7

Кварцевые подложки, Китай	1245,31	10	12450,31
Метан особой чистоты, Россия	84 300	1	84 300
Аргон высокой чистоты, Россия	7 300	1	7 300
Плавииковая кислота, Россия	500	1	500
ИТОГО			5 313 534,35

Таблица 2.8 – Расходы на электроэнергию (пункт 2)

Наименование	Время работы, ч	Тариф э/э в г. Якутске, 2022-2023 г.	Потребляемая мощность, кВт	Затраты, руб.
Установка плазмохимического травления NT-MDT, ЭТНА-100-ПТ, г. Зеленоград, Россия	5	5,53	5	138,25
Установка термоотжига, печь Mila-5000, Япония	5	5,53	1	27,65
Персональный компьютер (Mila-5000)	5	5,53	0,4	11,06
ИТОГО				176,96

Расчет амортизационных расходов (пункт 3):

Амортизация основных средств определялась по следующей формуле:

$$C_{\text{ам}} = \frac{1}{4} \left( \frac{Ц}{Г} \right) * t, \quad (2.1)$$

где  $C_{\text{ам}}$  – амортизация оборудования, Ц – цена оборудования, в рублях, Г – годовой фонд работы, в часах, t – среднее время работы оборудования при проведении процесса, в часах.

Для установки плазмохимического травления ЭТНА-100-ПТ:

$$C_{\text{ам ЭТНА}} = 0.25 * 4000000 / 1995 * 5 * 1 = 2506,26 \text{ руб.}$$

Для установки термопечи Mila-5000:

$$C_{\text{ам Mila}} = 0.25 * 1200000 / 1995 * 5 * 1 = 751,88 \text{ руб.}$$

Итого, амортизация основных средств составляет:

$$C_{\text{ам ИТОГО}} = 3\,258,14 \text{ руб.}$$

Таблица 2.9 – Общая себестоимость метода (пункт 4)

№	Статья затрат	Условное обозначение	Сумма, руб
1	Основные средства и запасы		5 313 534,35
2	Расходы на электроэнергию		176,96
3	Амортизация средств		3 258,14
4	ИТОГО		5 316 969,45

В качестве сравнения метода с существующими методами синтеза углеродных наноматериалов, подобных нашему, рассмотрен метод А. И. Охупкина и др. [177,178]:



Таблица 2.10 – Затраты основных средств и материальных/нематериальных запасов (пункт 1)

Наименование	Цена (ед., руб.)	Количество (шт.)	Сумма (руб.)
Установка плазмохимического травления PlasmaPro 80, Oxford Instruments, Великобритания	7 400 000 (2007 г.)	1	7 400 000 (2007 г.)
Установка термоотжига, печь AsuThermo AW 410	3 000 000 (2008 г.)	1	3 000 000 (2008 г.)
Метан особой чистоты, Россия	84 300	1	84 300
Аргон высокой чистоты, Россия	7 300	1	7 300
Подложка диэлектрическая алмазная НРНТ	11 706,23	1	11 706,23 руб
ИТОГО			10 503 306,23

Таблица 2.11 – Расходы на электроэнергию (пункт 2)

Наименование	Время работы, ч	Тариф э/э в г. Якутске, 2022-2023 г.	Потребляемая мощность, кВт	Затраты, руб.
Установка плазмохимического травления PlasmaPro 80	5	5,53	5	138,25

Продолжение таблицы 2.11

Установка термоотжига, печь AcuThermo AW 410	5	5,53	1	27,65
Персональный компьютер	5	5,53	0,4	11,06
ИТОГО				176,96

Расчет амортизационных расходов (пункт 3):

Расчет амортизации основных средств был подсчитан в соответствии с уравнением (2.1), из которого получилось, что:

$$C_{\text{ам PlasmaPro}} = 0.25 * 7400000 / 1995 * 5 * 1 = 4\,636,59 \text{ руб.}$$

$$C_{\text{ам AcuThermo}} = 0.25 * 3000000 / 1995 * 5 * 1 = 1\,879,69 \text{ руб.}$$

Итого, амортизация основных средств по методу А. И. Охупкина и др. составляет = 6 516,28 руб.

Таблица 2.12 – Общая себестоимость метода Охупкина А.И. и др. (по пункту 4)

№	Статья затрат	Условное обозначение	Сумма, руб
1	Основные средства и запасы		10 503 306,23
2	Расходы на электроэнергию		176,96
3	Амортизация средств		6 516,28
4	ИТОГО		10 509 999,47

Таким образом, из проведенного анализа техник получения углеродных пленочных структур, представленная в диссертации двухэтапная последовательная

методика синтеза обходится дешевле метода А. И. Охапкина и др. примерно в два раза.

Также был посчитан расход экономических затрат на получение углеродных пленок за один процесс в максимальном исполнении. В таблицах 2.13 и 2.14 указаны расходы материальных запасов и экономические затраты для получения наноструктурированных углеродных пленок на площади подложек до 33.39 см<sup>2</sup> (Si/SiO<sub>2</sub>), 12.5 см<sup>2</sup> (кварц), итог: 46 (до 50) см<sup>2</sup> за проведение одного синтеза.

Таблица 2.13 – Расход материальных запасов и экономические затраты по предлагаемому методу

Наименование	Исходное количество	Исходная цена	Расход за проведение процесса	Время процесса	Себестоимость, руб
Метан	10 л	84 300	30 см <sup>3</sup> /мин	до 15 мин	3793,5
Аргон	40 л	7 300	100 см <sup>3</sup> /мин	до 1 мин	18,25
Подложка Si/SiO <sub>2</sub>	10 листов	2994,6 8	½ листа	-	149,7
Кварцевая подложка	10 шт	1245,3 1	2 шт	-	249,06
Э/э (плазма)	5 кВт	5,53	7 кВт	до 90 мин	38,71
Э/э (отжиг)	1.4 кВт	5,53	7.5 кВт	до 90 мин	41,475
ИТОГО					4 290,70

Таблица 2.14 – Расход материальных запасов и экономические затраты синтеза углеродных пленок по методу А.И. Охапкина и др.

Наименование	Исходное количество	Исходная цена	Расход за проведение процесса	Время процесса	Себестоимость, руб
--------------	---------------------	---------------	-------------------------------	----------------	--------------------

Продолжение таблицы 2.13

Метан	10 л	84 300	60 см <sup>3</sup> /мин	до 15 мин	7 587
Аргон	40 л	7 300	100 см <sup>3</sup> /мин	до 15 мин	273,75
Подложка диэлектрическ ая алмазная НРНТ	10 шт	11 706,23	5 шт	-	2 341,246
Э/э (плазма)	5 кВт	5,53	7 кВт	до 90 мин	38,71
Э/э (отжиг)	1.4 кВт	5,53	1.4 кВт	до 60 мин	7,74
ИТОГО					10 248,44

Таким образом, из таблиц 2.13 и 2.14 следует, что представленная в диссертации методика синтеза углеродных пленок примерно в 2.5 раза обходится дешевле, чем при методике синтеза А. И. Охапкина и др. [177] при одинаковых условиях.

### Глава 3. Структура углеродных пленок, сформированных осаждением в плазме метана и термообработкой

#### 3.1. Морфология углеродных пленок, полученных осаждением в плазме метана

Исследование структуры углеродных пленок, сформированных осаждением атомов углерода в плазме метана на поверхности твердотельных подложек (кремний, диоксид кремния и кварцевое стекло) проводились методами АСМ, СЭМ, РЭДС, ИК-Фурье микроскопии и рамановской спектроскопии. Условия получения углеродных пленок осаждением в плазме метана, параметры и наименования образцов приведены в таблице 3.1, где  $P_{\text{ICP}}$  – мощность разряда плазмы,  $t$  – длительность воздействия. На рисунках 3.1 а), б) приведены изображения поэтапного синтеза углеродных пленок.

Таблица 3.1 – Образцы углеродных пленок, полученных осаждением атомов углерода в плазме метана на твердотельные подложки

Наименование (тип материала подложки)	Давление в камере после откачки, мбар	Скорость потока метана, см <sup>3</sup> /мин	Давление в камере после ввода метана, мбар	$P_{\text{ICP}}$ плазмы, Вт	$t$ , мин
SiO <sub>2</sub> _19-1 (SiO <sub>2</sub> )	~0.001	30	~0.044	200	6
SiO <sub>2</sub> _19-2 (SiO <sub>2</sub> )	~0.001	30	~0.044	200	9
SiO <sub>2</sub> _19-3 (SiO <sub>2</sub> )	~0.001	30	~0.044	200	12
SiO <sub>2</sub> _19-4 (SiO <sub>2</sub> )	~0.001	30	~0.044	150	6
SiO <sub>2</sub> _19-5 (SiO <sub>2</sub> )	~0.001	30	~0.044	200	6
SiO <sub>2</sub> _19-6 (SiO <sub>2</sub> )	~0.001	30	~0.044	200	9
SiO <sub>2</sub> _19-7 (SiO <sub>2</sub> )	~0.001	30	~0.044	150	6

SiO <sub>2</sub> _21-1 (SiO <sub>2</sub> )	~0.001	30	~0.044	200	6
SiO <sub>2</sub> _21-2 (SiO <sub>2</sub> )	~0.001	30	~0.044	200	9
Si_20-8 (Si)	~0.001	30	~0.044	200	6
Si_20-9 (Si)	~0.001	30	~0.044	200	9
Si_20-10 (Si)	~0.001	30	~0.044	150	6
Si_21-11 (Si)	~0.001	30	~0.044	200	6
Q1 (кварц)	~0.001	30	~0.044	200	6
Q2 (кварц)	~0.001	30	~0.044	150	6
Q3 (кварц)	~0.001	30	~0.044	200	6
Q4 (кварц)	~0.001	30	~0.044	200	9

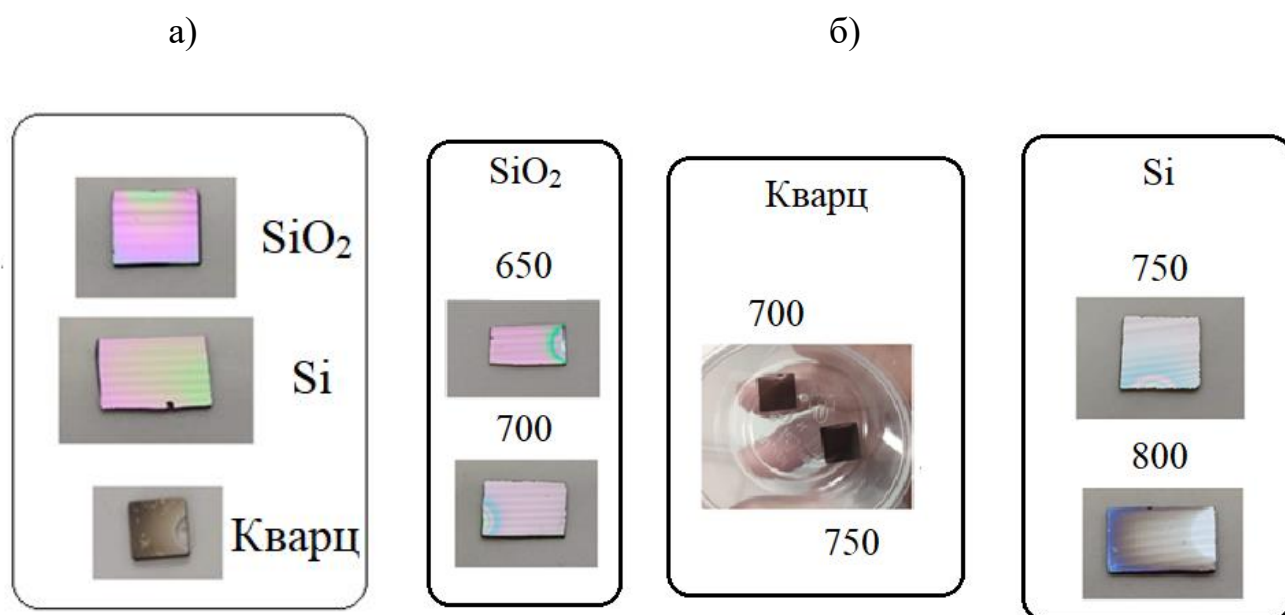


Рисунок 3.1 – Углеродные пленки, сформированные: а) после плазменного осаждения атомов углерода в метане (подложки SiO<sub>2</sub>, Si, кварц); б) после термообработки в диапазоне от 650 °С до 800 °С соответственно

Для измерения толщины полученных пленок были предварительно сделаны надрезы на поверхностях образцов алмазным резцом. Толщина осажденных углеродных пленок была измерена методом АСМ на границе раздела между

подложкой и пленкой. Высота сформированной ступеньки соответствовала толщине пленки. На рисунке 3.2 представлены: а) АСМ-изображение образца  $\text{SiO}_2$ 19-2, б) высота образовавшейся ступеньки. Замеры проводились в различных точках поверхности образца. Поперечное сечение границы раздела показывает толщину пленки, равную  $100 \pm 10$  нм. Оценка шероховатости поверхности осажденной углеродной пленки, проведенная с помощью АСМ, показала, что пленки отличаются относительно высокой степенью гладкости. Как можно видеть на вставке рисунка 3.2, шероховатость поверхности колебалась от 1 до 2 нм.

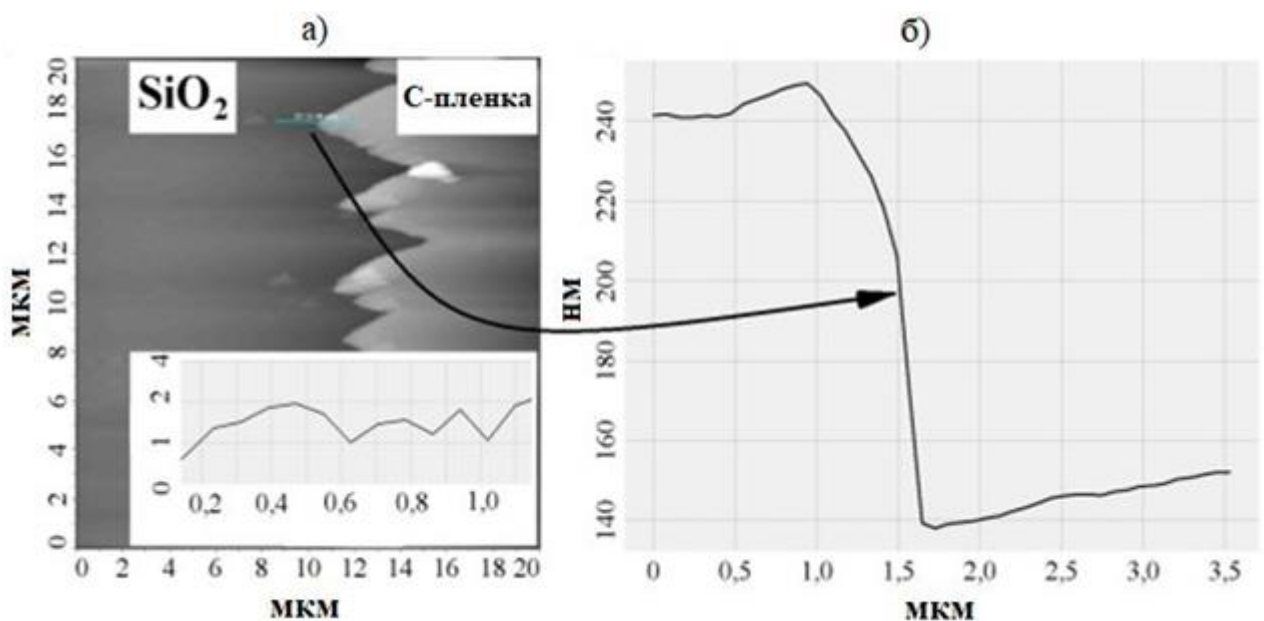


Рисунок 3.2 – а) АСМ-изображение в точке раздела границы углеродной пленки/ $\text{SiO}_2$ -подложки, обработанной в плазме метана (9 мин, 200 Вт). Надписи к рисункам соответствуют:  $\text{SiO}_2$  - подложке, С-пленка – углеродной пленке. Вставка к рисунку указывает на профиль шероховатости; б) профиль толщины образованной пленки по отношению к  $\text{SiO}_2$ -подложке [A2]

Для остальных пленок результаты АСМ-измерений показывали схожие результаты при таких же параметрах осаждения. Толщины полученных пленок, в зависимости от условий плазменного процесса, составляли от 40 до 300 нм. Исходя из серии полученных экспериментальных данных, эмпирическим путем была построена зависимость толщины углеродных пленок от времени осаждения и мощности плазмы для твердотельных подложек (кварц, кремний, оксид кремния).

Экспериментально определено, что толщины формируемых углеродных пленок на первом этапе синтеза в целом не зависят от типа материала подложки. На рисунке 3.3 показаны усредненные значения толщин углеродных пленок в зависимости от времени обработки при двух значениях мощности плазмы метана.

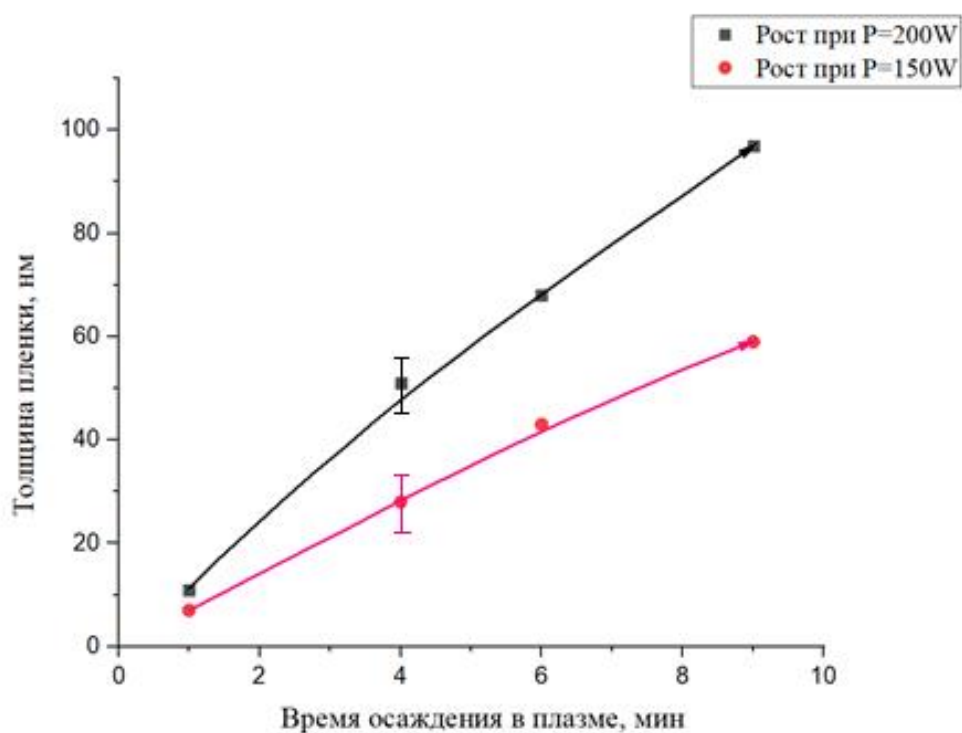


Рисунок 3.3 – Зависимость толщины углеродной пленки от длительности осаждения при различных мощностях разряда плазмы

Таким образом, из результатов АСМ-измерений следует, что рост углеродной пленки в условиях, приведенных на первом этапе синтеза углеродных пленок (см. таблицу 3.1) при  $T < 50$  °С, составляет порядка 6–12 нм/мин и увеличивается с ростом мощности (от 150 до 200 Вт) плазмы. При более низких мощностях разряда плазмы углеродная пленка не осаждается.

Для определения химического состава пленок использовался метод рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (РЭДС) (см. раздел 2.2). На рисунке 3.4 представлено СЭМ-изображение образца SiO<sub>2</sub>\_19-6. Область, обозначенная на рисунке как «Спектр 1», соответствует углеродной пленке, сформированной осаждением в плазме метана. Область, обозначенная как «Спектр



2», соответствует поверхности  $\text{SiO}_2$ -подложки. Измерения РЭДС в этих областях показывают присутствие углерода и кислорода в соотношении примерно 4:1, как указано в таблице 3.2. В то же время на поверхности  $\text{SiO}_2$  были обнаружены атомы кремния и кислорода в соотношении, близком 1:2. Следует отметить, что метод РЭДС не позволяет обнаруживать присутствие атомов водорода в образцах. Колебания связей, относящихся к С-Н, О-Н, и молекул водорода были идентифицированы методами ИК-Фурье спектроскопии и КРС-спектроскопии (параграф 3.3).

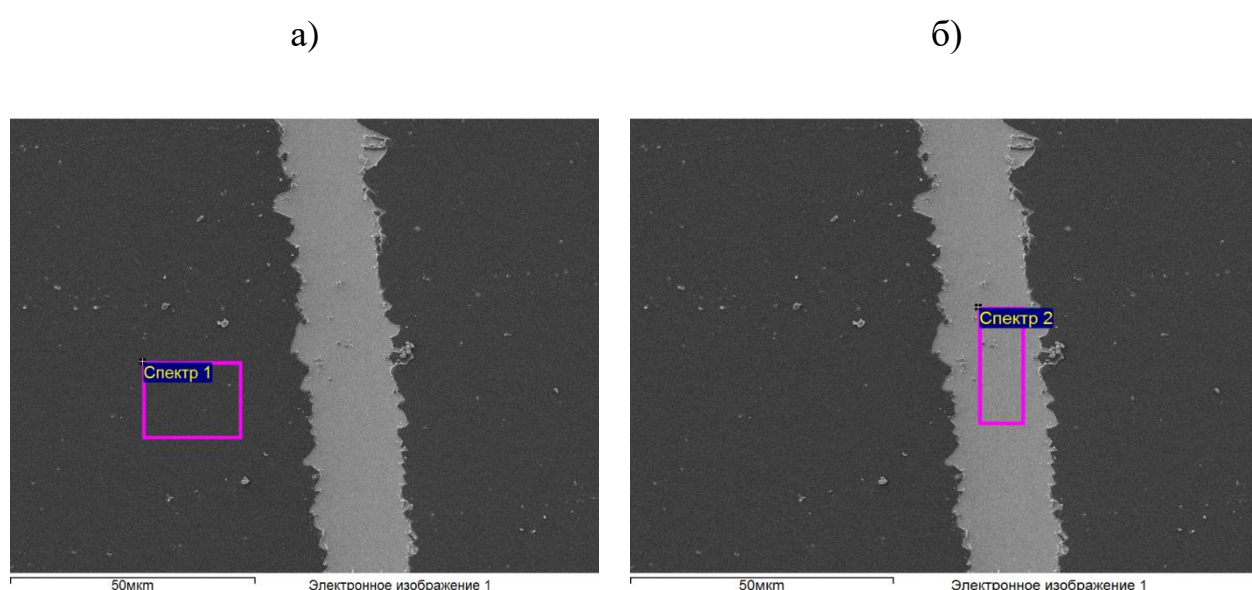


Рисунок 3.4 – СЭМ-изображение образца  $\text{SiO}_2$ \_19-6, осажденного в плазме метана (9 мин, 200 Вт). Выделенные области соответствуют: а) осажденной пленке; б) подложке

Таблица 3.2 – Содержание химических элементов образца  $\text{SiO}_2$ \_19-6. Данные получены методом РЭДС

Элементы	Элементное содержание, %	
	Спектр 1	Спектр 2
С	~90	-
О	~10	~70
Si	-	~30
Итого	100	100

### 3.2. Влияние термообработки на морфологию сформированных углеродных плёнок

Исследование структуры сформированных углеродных пленок после второго этапа синтеза (термообработки) были проведены методами АСМ, СЭМ, РЭДС, ИК-Фурье микроскопии и рамановской спектроскопии. Условия термообработки углеродных пленок, а также наименования образцов приведены в таблице 3.3, где Т – температура отжига, t – длительность термообработки.

Таблица 3.3 – Условия термообработки

Наименование (тип материала подложки)	Т отжига, °С	t, мин
SiO <sub>2</sub> _19-1 (SiO <sub>2</sub> )	650	30
SiO <sub>2</sub> _19-2 (SiO <sub>2</sub> )	700	30
SiO <sub>2</sub> _19-3 (SiO <sub>2</sub> )	650	30
SiO <sub>2</sub> _19-4 (SiO <sub>2</sub> )	800	15
SiO <sub>2</sub> _19-5 (SiO <sub>2</sub> )	650	45
SiO <sub>2</sub> _19-6 (SiO <sub>2</sub> )	750	45
SiO <sub>2</sub> _19-7 (SiO <sub>2</sub> )	750	30
SiO <sub>2</sub> _21-1 (SiO <sub>2</sub> )	700	30
SiO <sub>2</sub> _21-2 (SiO <sub>2</sub> )	700	15
Si_20-8 (Si)	650	30
Si_20-9 (Si)	700	30
Si_20-10 (Si)	800	15
Si_21-11 (Si)	750	30
Q1 (кварц)	650	30
Q2 (кварц)	700	30
Q3 (кварц)	700	45
Q4 (кварц)	650	30

Установлено, что толщины синтезированных пленок, полученных осаждением атомов углерода в плазме метана, после их термообработки в интервалах температур от 650 °С до 800 °С различной длительности (от 15 до 45 мин) в атмосфере аргона, уменьшаются. Как следует из результатов измерений АСМ, представленных на рисунке 3.5, толщина уменьшается примерно на порядок по сравнению с исходными значениями после плазменного осаждения. Для образца на подложке SiO<sub>2</sub>, полученного после термообработки при 650 °С в течение 30 мин, толщина пленки составила от 2 до 40 нм при измерениях различных точек поверхности пленки.

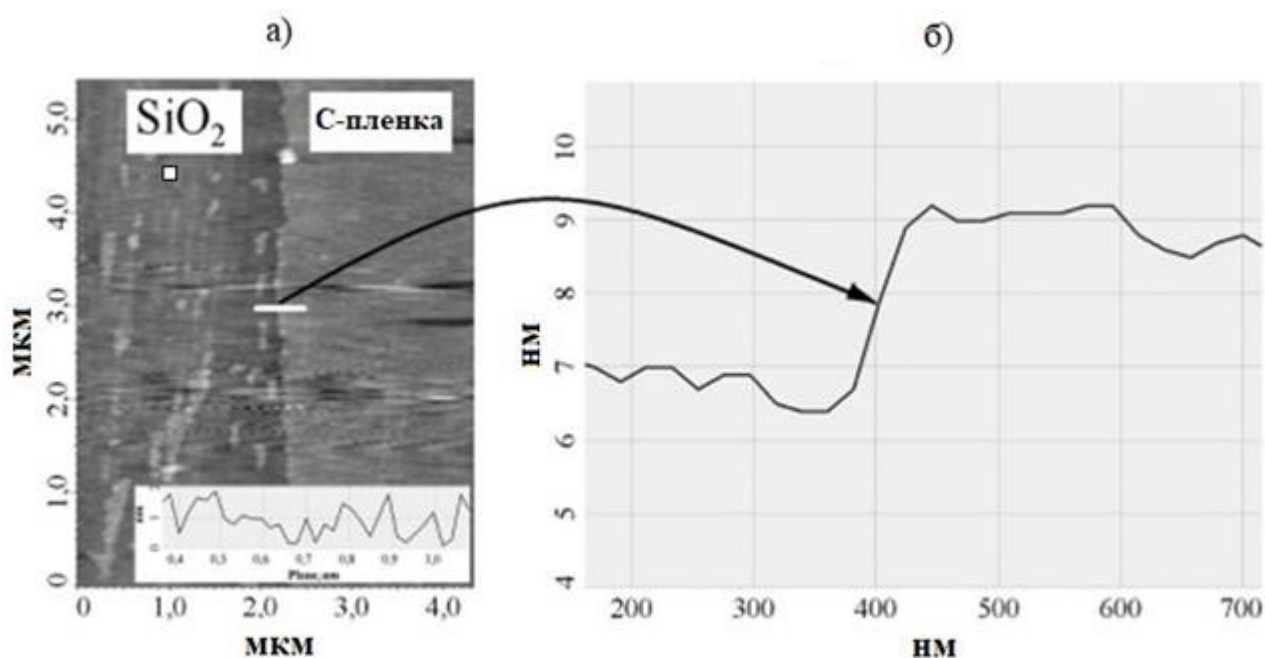


Рисунок 3.5 – а) АСМ-изображение образца SiO<sub>2</sub>\_19-1 в точке раздела границы углеродной пленки/SiO<sub>2</sub>-подложки. Надписи к рисункам указывают: SiO<sub>2</sub> – соответствует подложке, C-пленка – углеродной пленке. Вставка к рисунку указывает на профиль шероховатости; б) профиль толщины образованной пленки по отношению к SiO<sub>2</sub>-подложке [A2]

Небольшая шероховатость пленки, присутствовавшая на этой же самой пленке до отжига (2–4 нм), осталась примерно на таком же уровне, что и после (около 2 нм), как показано во вставке рисунка 3.5 а). Стоит отметить, что несмотря на кажущуюся неизменность морфологии пленки (количественное соотношение

высоты пленки в границе раздела), АСМ-измерения показывают, что последующая термообработка при  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 30 мин увеличивает количество неоднородностей на поверхности пленки по сравнению с исходными значениями, показанными на рисунке 3.2. В то же время при осаждении в плазме метана длительностью 6 мин (образец Q1) и последующей термообработки  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 30 мин, толщина углеродной пленки составила от  $60\pm 10\text{ нм}$ , как представлено на рисунке 3.6 а, б). Как видно из результатов АСМ-измерений, толщина пленки составляет около 65 нм в указанном сечении. В других точках, где проводился замер, величина составляла до 70 нм. Поверхность пленки также содержала в себе небольшую шероховатость, значение которой колебалось до 3 нм.

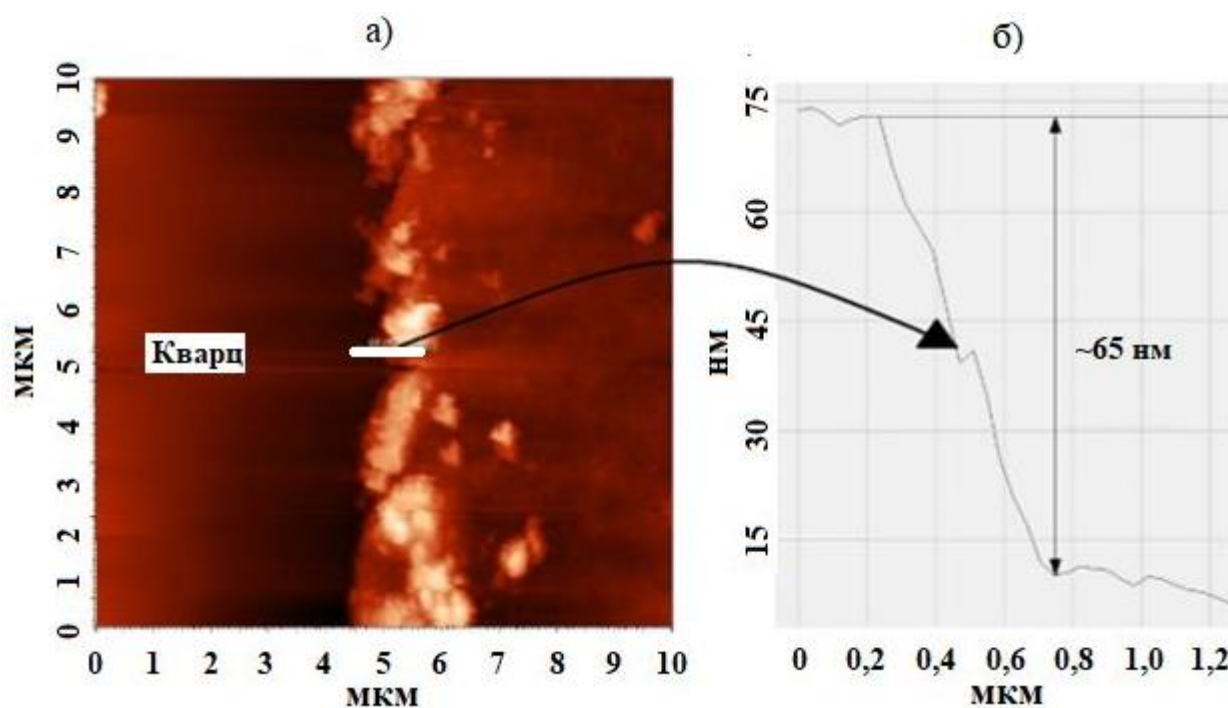


Рисунок 3.6 – а) АСМ-изображение границы раздела пленки/кварцевой подложки, обработанной в плазме (6 мин, 200 Вт); б) профиль толщины образованной пленки по отношению к кварцевой подложке

На рисунке 3.7 а), б), в), г) приведены 3D-профили углеродных пленок, сформированных на подложках  $\text{SiO}_2$  ( $P=200\text{ Вт}$ , до 12 мин) в зависимости от проведенного температурного отжига в диапазонах от  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Из приведенных рисунков видно, что толщина образовавшихся структур на

поверхностях подложек уменьшается с увеличением температуры термообработки. Самым «толстым», со средним значением высоты границы раздела пленка/подложка (около 150 нм) является образец, сформированный при 650 °С, длительностью 15 мин (рисунок 3.7 а). Синтезированная при такой же длительности углеродная пленка, но при температуре 800 °С, демонстрирует значение примерно  $38 \pm 10$  нм (см. рисунок 3.7 г).

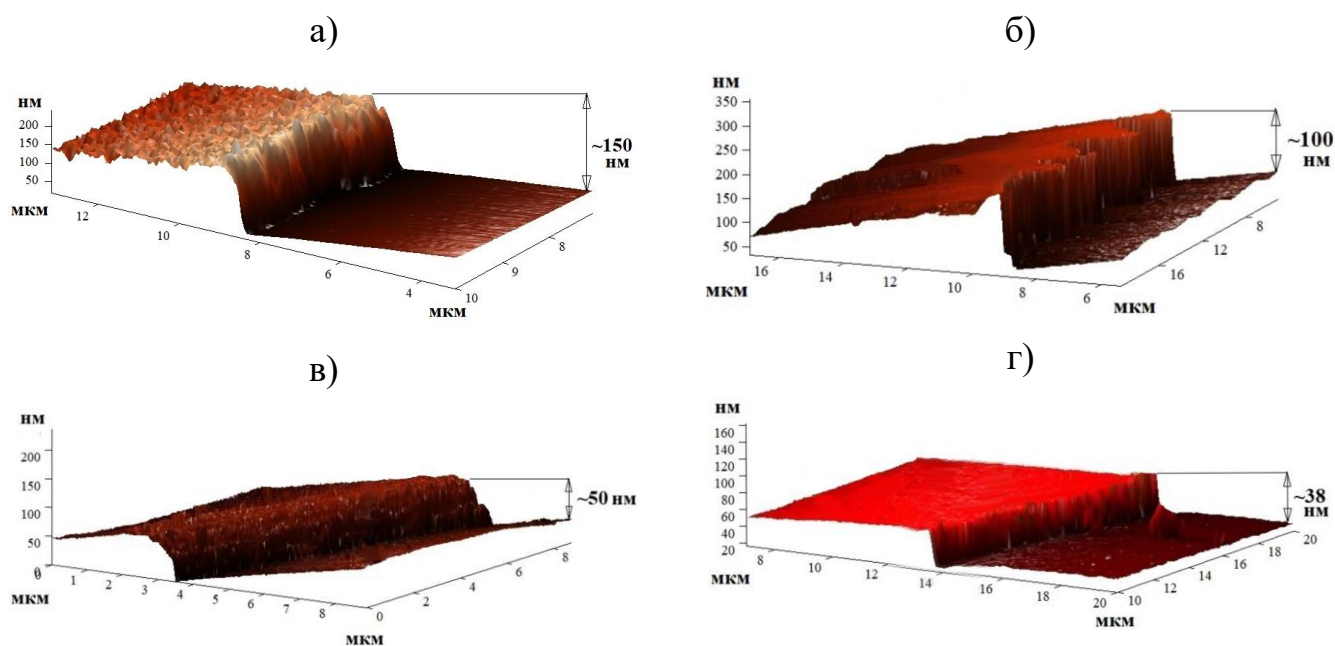


Рисунок 3.7 а), б), в), г) – 3D-профили сформированных на  $\text{SiO}_2$ -подложках углеродных пленок при температурах отжига от 650 °С до 800 °С соответственно.

Сбоку на каждом рисунке приведены размеры толщин образцов

Стоит отметить, что пленки, сформированные при 700 °С и 750 °С (200 Вт, 6 мин), были отожжены при длительности 30 минут (рисунки 3.7 б, в). Из приведенных рисунков видно, что при длительной термообработке толщина пленки уменьшается примерно в два раза. Увеличение температуры на 50 °С так же уменьшает значения толщин в таком же объеме. Аналогичные результаты наблюдались и при других интервалах отжига. Таким образом, из совокупности результатов следует, что увеличение как температуры, так и длительности последующей термообработки уменьшает толщину углеродных пленок.

На рисунке 3.8 а) показано АСМ-изображение образца  $\text{SiO}_2$ \_21-1, сформированного осаждением ( $P=200$  Вт, 6 мин) в плазме метана с последующей

термообработкой при 700 °С, 30 мин. Площадь сканирования составляет 5x5 мкм. Из результатов измерений наблюдаются чешуйки с разными размерами и геометрическими формами. На рисунке 3.8 б) выделено то же изображение с увеличением (площадь 2x3 мкм). Обнаружены многоугольные кристаллиты размерами от десятков до сотен нанометров. Для удобства восприятия границы кристаллитов выделены желтым цветом.

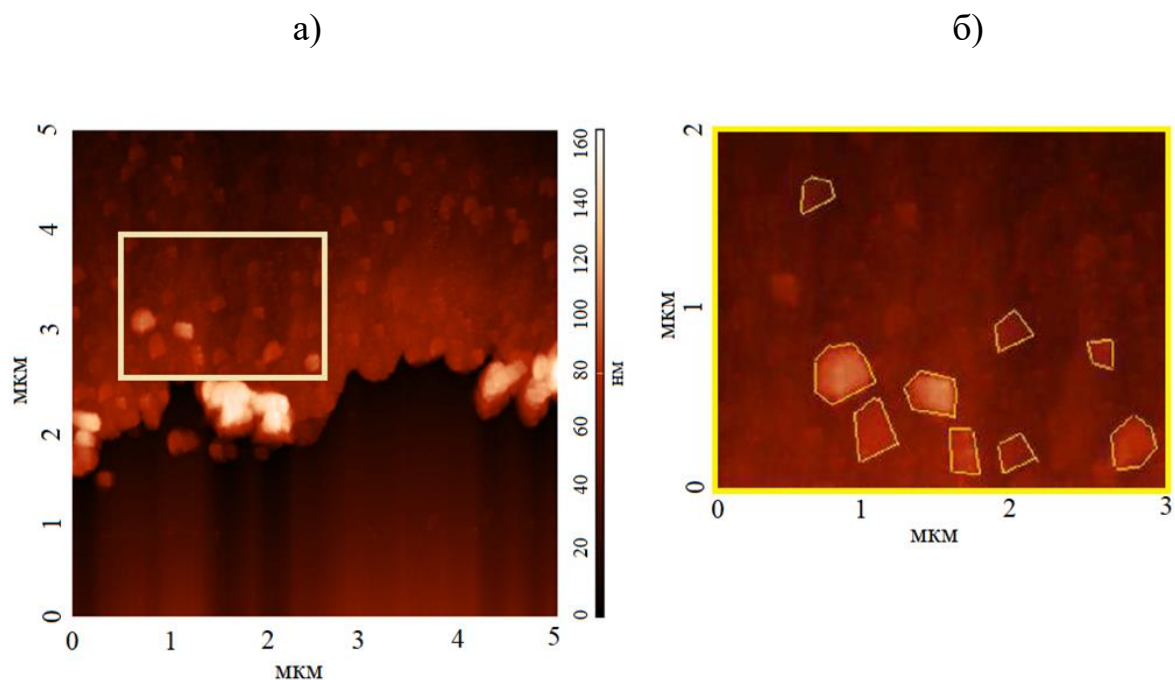


Рисунок 3.8 – а) АСМ-изображение образца SiO<sub>2</sub>\_21-1; б) образованные кристаллиты углеродной пленки из того же АСМ-изображения

Методом СЭМ были выявлены чешуйки, предположительно относящиеся к нанографитовым включениям. На рисунке 3.9 а) приведено СЭМ-изображение (100 нм) образца SiO<sub>2</sub>\_19-6. Из рисунка видно, что пленка сплошная и содержит в себе различные наноразмерные включения с размерами от единиц до десятков нм.

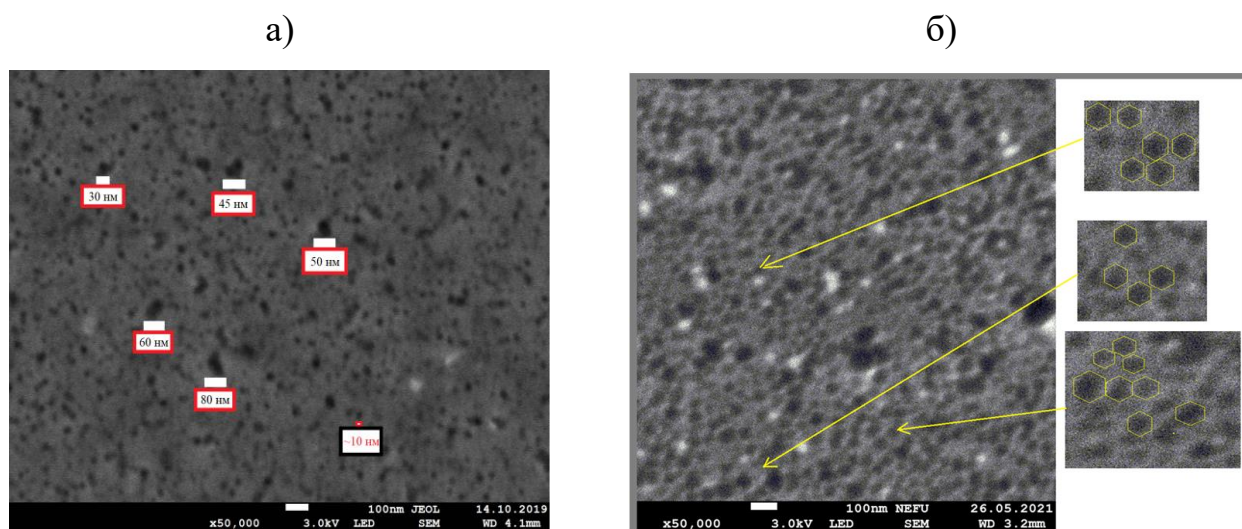


Рисунок 3.9 – СЭМ-изображения образцов. Масштаб, разрешение (образец): а) 100 нм, x50000 ( $\text{SiO}_2$ \_19-6); б) 100 нм, x50000 ( $\text{SiO}_2$ \_21-1)

На рисунке 3.9 б) приведены СЭМ-изображения образца  $\text{SiO}_2$ \_21-1 с x50000-увеличением. Вставки к рисунку указывают на то же СЭМ-изображение с выделенными образованиями на различных участках исследования. Из рисунка видно, что наблюдаются чешуйки шестиугольной формы. Однако, вследствие низкой разрешающей способности однозначно точно оценить размеры наблюдаемых кластеров не представляется возможным.

Таким образом, по результатам метода АСМ установлено, что после проведения двухэтапного последовательного синтеза на поверхности углеродных пленок содержатся кристаллиты, преимущественно имеющие правильные многоугольные формы с размерами до 300 нм. Из результатов СЭМ обнаружено, что пленка содержит в себе графитовые включения от единиц до десятков нм.

### 3.3. Исследование структуры сформированных углеродных пленок методами рамановской спектроскопии и ИК-Фурье микроскопии

Присутствие атомов водорода на пленках, полученных плазменным осаждением, было определено двумя методами исследования. В первом случае использовался метод измерения оптической плотности (ИК-Фурье микроскоп «Spotlight 200i»), во втором – метод рамановской спектроскопии («Ntegra Spectra»).

На рисунке 3.10 показана зависимость коэффициента пропускания углеродной пленки, осажденной на кварцевую подложку до проведения термообработки. Спектры были измерены в диапазоне от 650 до 3500  $\text{см}^{-1}$  при комнатной температуре.

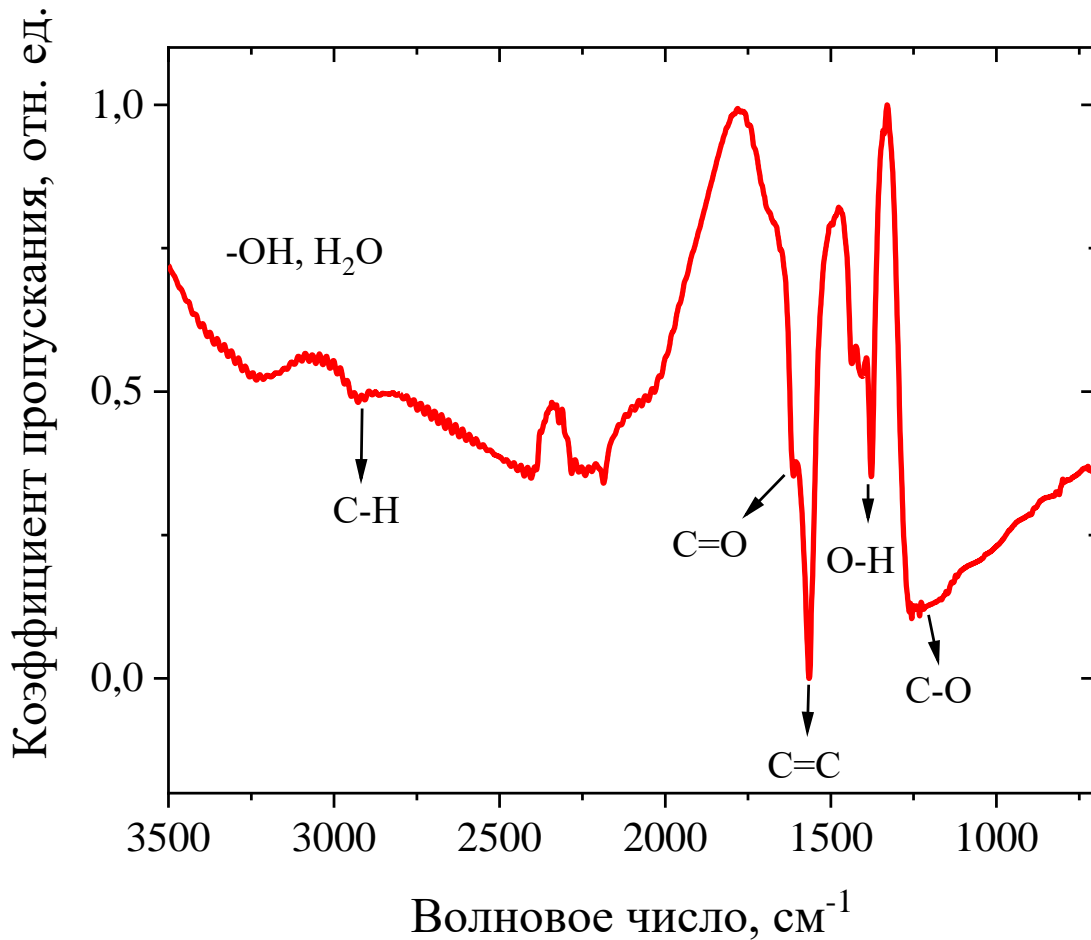


Рисунок 3.10 – Зависимость коэффициента пропускания от волнового числа в ИК-диапазоне в пленках, осажденных в плазме метана (200 Вт, 9 мин) на кварцевую подложку

В представленной зависимости коэффициента пропускания образца можно выделить следующие характерные полосы, обусловленные присутствием атомов водорода: полоса, начинающаяся от 3000 до 3500  $\text{см}^{-1}$  с максимумом, локализованным в районе около 3200-3400  $\text{см}^{-1}$ , связана с валентными колебаниями гидроксильных групп О-Н [А3]; пики с максимумами, локализованные в области



$\sim 2919 \text{ см}^{-1}$  и  $\sim 3013 \text{ см}^{-1}$  [A3]. Природу данных возмущений относят к вынужденным колебаниям в графитовых чешуйках [136, 138], обусловленных наличием С-Н и С-Н<sub>2</sub> – связей [138]. Появление полосы в диапазоне от 1280 до 1340  $\text{см}^{-1}$ , указывает на группу связи С-О [138]. Деформация этих групп приводит к появлению пика в полосе частот 690-790  $\text{см}^{-1}$  [136]. Природа пика с максимумом при  $\sim 1781 \text{ см}^{-1}$  также может быть связана с колебаниями карбоксильных или карбонильных групп С=О [A3]. Связанные с данным пиком колебания ( $\sim 1632 \text{ см}^{-1}$ ) относятся к С=С группам [136]. Также пик, локализованный около частоты 1475  $\text{см}^{-1}$ , относится к вынужденным колебаниям связей О-Н.

На рисунке 3.11 представлены спектры КРС углеродной пленки (SiO<sub>2</sub>\_19-3). Как видно из рисунка, после плазменного осаждения (кривая «После осаждения») атомов углерода на поверхность подложки в полосе частот (от 920  $\text{см}^{-1}$  до 1050  $\text{см}^{-1}$ ) наблюдается пик, связанный с влиянием самой подложки SiO<sub>2</sub> [A4, A5], а также возникает широкая полоса фотолюминесценции, характерная для пленок аморфного гидрогенизированного углерода (а-С:Н) [A4]. Таким образом, из полученных результатов спектроскопии КРС следует, что после первого этапа синтеза (осаждение атомов углерода в плазме метана) на поверхности твердых подложек образуется аморфная гидрогенизированная углеродная пленка (а-С:Н-пленка).

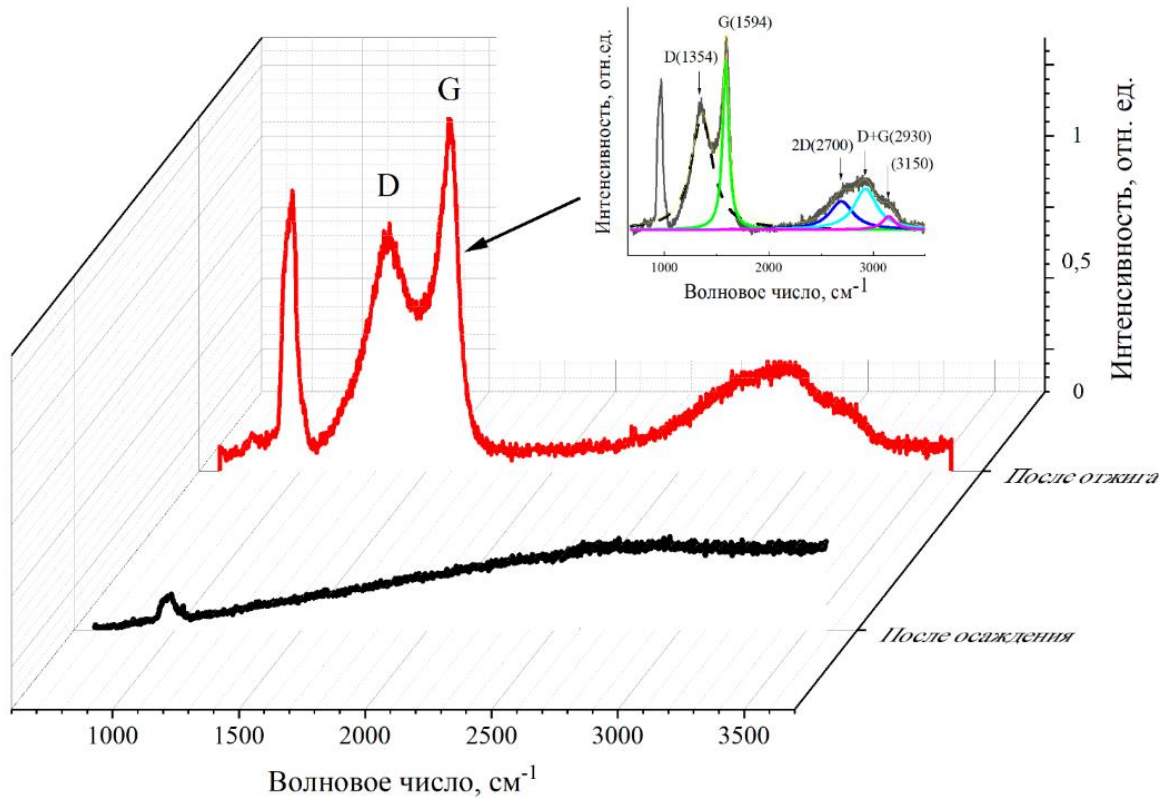


Рисунок 3.11 – Спектры КРС образца SiO<sub>2</sub>\_19-3 (осаждение в плазме P<sub>ос</sub>=200 Вт, t=12 мин) до и после отжига (650 °С, 30 мин). Во вставке указаны разложение спектров КРС пленки по лоренцианам и идентификация основных пиков и их обертонов

После проведения второго этапа синтеза картина КРС для всех образцов имеет следующие закономерности (кривая «После отжига»). Значительное увеличение пика в окрестности частот (от 920 см<sup>-1</sup> до 1050 см<sup>-1</sup>) объясняется уменьшением толщины слоя образованного аморфного углерода [A4]. Вместе с исчезновением широкой полосы фотолюминесценции возникают пики, наиболее заметными из которых являются локализованные в окрестностях частот 1354 см<sup>-1</sup> (соответствует D-пику) и 1594 см<sup>-1</sup> (G-пик). Основной G-пик, наблюдаемый в спектрах КРС, характеризует колебания sp<sup>2</sup>-гибридизированных связей в углеродной плоскости [107–110], а D-пик обычно связан с внеплоскостными колебаниями sp<sup>3</sup>-связей и разупорядочением решетки углеродной структуры [105–

112]. Как известно, для идеального графена и графита (к примеру, у ВОПГ) D-пик не присутствует [108], и появление интенсивного D-пика свидетельствует о том, что исследуемая структура является поликристаллической [179]. Из литературы известно, что стандартный G-пик расположен в районе  $1580 \text{ см}^{-1}$  [99, 105–116, 179–180]. Сдвиг G-пика в сторону  $1600 \text{ см}^{-1}$  указывает на образование нанокристаллического графита, как показано в работе [179]. Вместе с тем, как можно видеть из рисунка, появляются обертоны основных пиков (2D, D+G-пики), так же соответствующие нанокристаллическим структурам графита [A4]. Разложение этой широкой полосы в области частот от  $2300 \text{ см}^{-1}$  до  $3300 \text{ см}^{-1}$  с использованием функции Лоренца дает пики, локализованные в окрестностях 2D-пика ( $2700 \text{ см}^{-1}$ ), D+G-пика ( $2930 \text{ см}^{-1}$ ). Пик, наблюдаемый при  $\sim 3150 \text{ см}^{-1}$ , предположительно объясняется колебаниями связей C-H ароматического углеродного кольца [A4, A5].

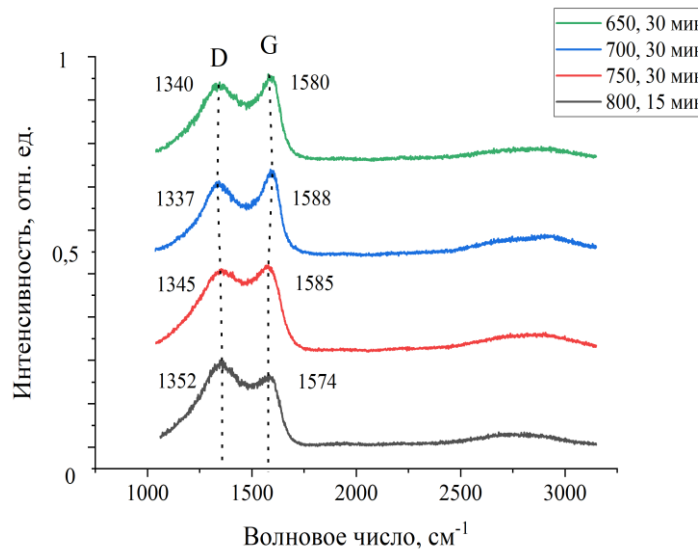
Таким образом, измерения коэффициентов пропускания света в спектрах инфракрасного диапазона подтверждают наличие водорода в пленке, сформированной после первого этапа синтеза. Кроме того, из анализа спектров КРС углеродных пленок следует, что при непосредственном осаждении атомов углерода в плазме метана до 12 мин образуется аморфная гидрогенизированная пленка (a-C:H), которая после проведения второго этапа синтеза (последующая термообработка в атмосфере аргона до 45 мин) переходит в наноструктурированную углеродную пленку с характерными пиками, соответствующими нанокристаллическому графиту. Наличие водородной связи C-H также установлено методом рамановской спектроскопии (пик при  $3150 \text{ см}^{-1}$ ). Следует отметить, что при длительной термообработке (до 2 ч) углеродная пленка испаряется с подложки, что было видно визуально и подтверждено методами АСМ и спектроскопии КРС.

### 3.4. Влияние условий последующей термообработки и материала подложек на спектры КРС углеродных пленок

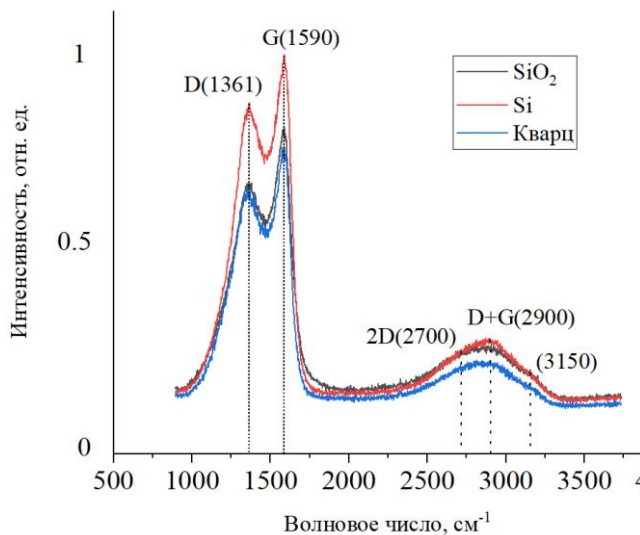
В работе были исследованы спектры КРС углеродных пленок, полученных при различных условиях синтеза. На рисунке 3.12 а) показаны Раман-спектры пленок, сформированных осаждением (плазма: 6 мин, 200 Вт) и последующей термообработкой (650, 700 и 750 °С – 30 мин, 800 °С – 15 мин) в интервале рамановского сдвига от 900 до 3150 см<sup>-1</sup>. Как следует из результатов измерений, в образцах наблюдаются основные пики, (D, G-пики), характерные для графитсодержащих углеродных пленок. Дополнительную информацию о структуре углеродных пленок содержат пики комбинационного рассеяния второго порядка [117], локализованные в окрестностях частот 2700 см<sup>-1</sup>, 2900 см<sup>-1</sup>, (2D, D+G соответственно). Обнаружено, что интенсивности как основных пиков, так и обертонов уменьшаются с увеличением температуры отжига.

Широкая и интенсивная полоса обертонов, локализованных в окрестностях 2D, D+G-пику, указывает на образование нанокристаллического графита [99, 105–109], интенсивности полос которых указывают на количественное содержание sp<sup>2</sup>-гибридизированного углерода [117]. Как показано на рисунке 3.12 а, при 800 °С наблюдается превалирование интенсивности D-пика над G-пиком. Кроме того, обнаружено, что с увеличением температуры последующей термообработки основной пик D смещается в сторону высоких частот на 12 см<sup>-1</sup>, который согласно [105–109], ответственен за количественное содержание sp<sup>3</sup>-гибридизированного C. В то же время наблюдается сдвиг полосы G в сторону меньших частот при температуре отжига 800 °С, отклонение которого указывает на количественное уменьшение sp<sup>2</sup>-гибридизированно связанного углерода.

а)



б)



в)

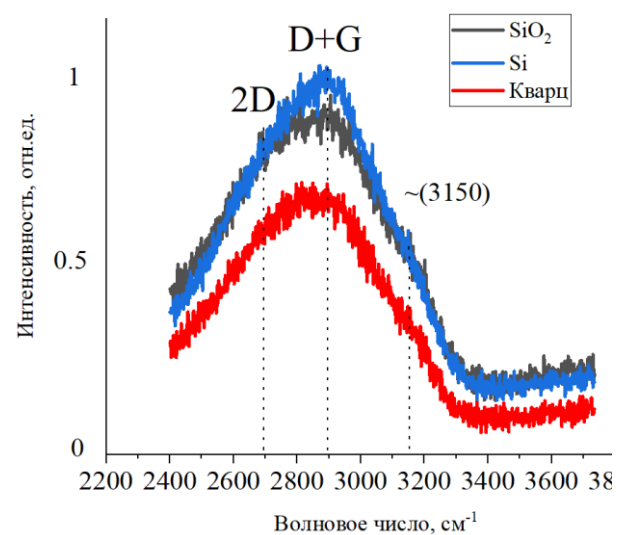


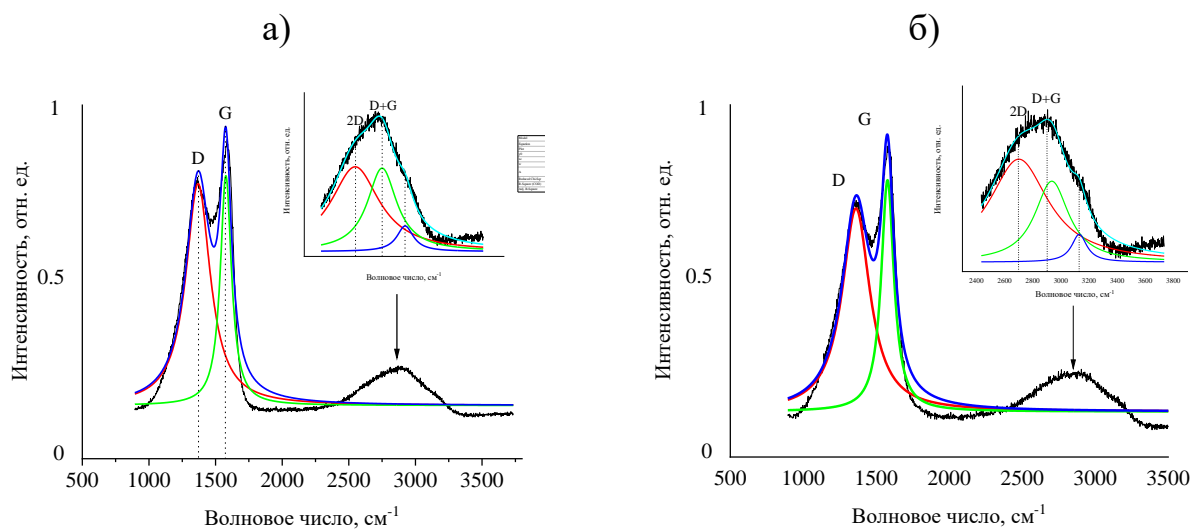
Рисунок 3.12 – Спектры КРС углеродных пленок на SiO<sub>2</sub>-подложке, осажденных в метане (P=200 Вт, 6 мин) и термообработанных: а) 650, 700 °С, 750, 30 мин и 800°С, 15 мин соответственно; б) спектры КРС пленок, осажденных (P=200 Вт, 9 мин) и термообработанных при 750°С, 30 мин на твердотельных подложках; в) те же спектры КРС, локализованные в обертонах

Также были проведены сравнения Раман-спектров углеродных пленок, сформированных на различных твердотельных подложках. На рисунке 3.12 б) приведены спектры КРС образцов, осажденных при P=200 Вт, 9 мин и термообработанных при 750 °С, 30 мин. В случае с пленкой, сформированной на кварцевой подложке, наблюдается следующая картина: отмечается более низкая

интенсивность обертонов 2D, D+G по сравнению с пленками, осажденными на подложках Si, SiO<sub>2</sub>. Это может указывать на уменьшение количества колебаний связей CH, CH<sub>2</sub> [117]. По-видимому, сказывается влияние ближнего порядка материала подложки (аморфного кварца) на формирование кристаллитов графита. Стоит отметить, что расположения основных пиков углеродных структур, а также их обертонов (D, G, 2D, D+G) соответствуют тем же частотам, что и для пленок на Si, SiO<sub>2</sub>, полученных при одинаковых условиях синтеза (рисунок 3.12 в).

### 3.5. Оценка размеров нанокристаллитов графита углеродных пленок

Из отношений интегральных интенсивностей основных пиков ( $I_D/I_G$ ) из спектров КРС можно оценить латеральные размеры  $sp^2$ -нанокристаллитов графита ( $L_a$ ) [99, 105–117, 179–180]. Для расчетов  $L_a$  использовалась эмпирическая формула из работы Канкадо и др (см. главу 1, параграф 1.4 [122]). На рисунке 3.13 приведен пример разложения спектров КРС по Лоренцу углеродных пленок, сформированных на различных подложках при термообработке 750 °С, 30 мин. Обнаружено, что при увеличении температуры и длительности отжига (от 750 °С, 45 мин до 800 °С), отношение пиков  $I_D/I_G$  возрастает. Значения  $I_D/I_G$  в зависимости от типа подложки и условий отжига приведены в таблице 3.4.



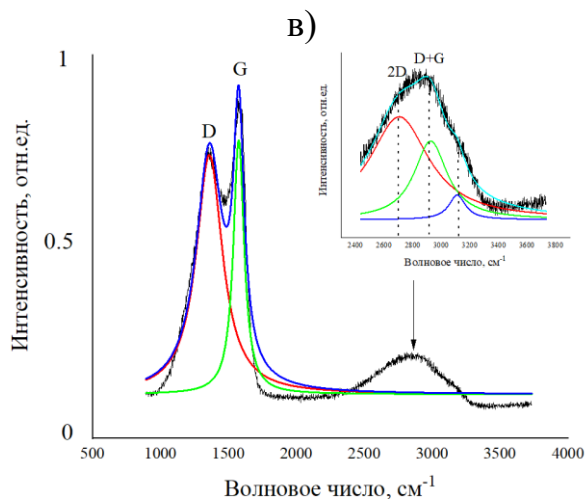


Рисунок 3.13 – Аппроксимация пиков спектров КРС пленок ( $P=200$  Вт, 6 мин,  $750$  °С, 30 мин) сформированных на: а) Si, б)  $\text{SiO}_2$ , в) кварцевой подложках по лоренцианам. Вставки к рисункам показывают разложения обертонов

Таблица 3.4 – Значения  $I_D/I_G$  образцов в зависимости от типа подложки и условия отжига

Образец	Мощность разряда и длительность воздействия плазмы	Температура и время отжига	$I_D/I_G$ ( $\pm 0.1$ )
Q4	200 Вт, 9 мин	$750$ °С, 30 мин	3.8
$\text{SiO}_2$ _19-2	200 Вт, 9 мин	$650$ °С, 30 мин	1.7
$\text{SiO}_2$ _19-3	200 Вт, 9 мин	$750$ °С, 30 мин	2.5
Si_20-9	200 Вт, 9 мин	$700$ °С, 30 мин	1.4
Q1	200 Вт, 6 мин	$650$ °С, 30 мин	2.0
Q2	200 Вт, 6 мин	$700$ °С, 30 мин	2.1
$\text{SiO}_2$ _19-4	200 Вт, 6 мин	$650$ °С, 30 мин	1.4
$\text{SiO}_2$ _21-1	200 Вт, 6 мин	$700$ °С, 30 мин	1.5
Si_20-8	200 Вт, 6 мин	$650$ °С, 30 мин	1.2

Из полученных значений  $I_D/I_G$  построен график зависимости  $I_D/I_G$  (левая ордината) и положения G-пика углеродных пленок, осажденных на  $\text{SiO}_2$ , кварцевых подложках от температуры термообработки (рисунок 3.14). Надпись

а:С-Н соответствует пленке до отжига. Из рисунка и таблицы 3.4 видно, что значения  $I_D/I_G$  проявляют зависимость от типа материала подложки. Наименьшее изменение  $I_D/I_G$  наблюдается в образцах, осажденных на Si, SiO<sub>2</sub>-подложках. Это, по-видимому, обусловлено тем, что они являются более упорядоченной структурой по сравнению с кварцем.

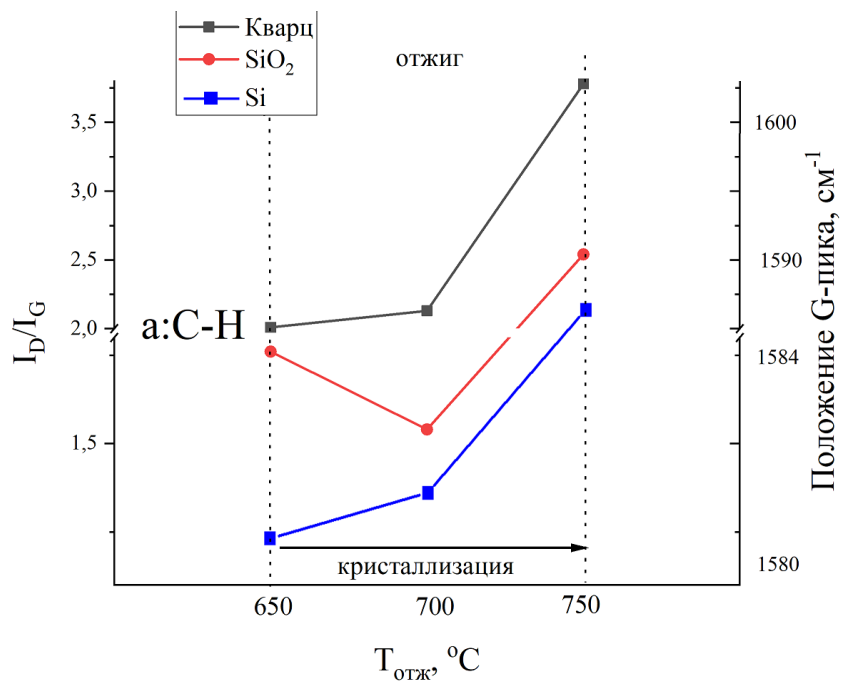


Рисунок 3.14 – Зависимости отношений интегральных интенсивностей основных пиков  $I_D/I_G$  углеродных пленок от температуры отжига

Из графика видно, что с увеличением температуры в соответствии с трехступенчатой моделью аморфизации/графитизации Феррари и Робертсона [14, 99, 100, 179] происходит переход от аморфной структуры в нанокристаллический графит [14, 99]. Причем, как можно видеть из рисунка 3.14, наиболее оптимальным условием синтеза является отжиг при 650°, 700 °C, на что указывают более низкие значения  $I_D/I_G$  по сравнению с другими температурами. В то же время повышение температуры отжига способствует повышению степени разупорядочения углеродной структуры. Также наблюдается увеличение отношений  $I_D/I_G$  между пленками, сформированными на различных подложках. Наиболее сильная степень разупорядочения обнаружена в пленках, сформированных на кварцевых подложках (изменение значений  $I_D/I_G$  составляет до 1.6 раз). В то же время



углеродные пленки на Si, SiO<sub>2</sub>-подложках наиболее сильно соответствуют показателям нанокристаллического графита, исходя из положения сдвига G-пика и значениям I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> [99].

Полученные результаты отношений D и G-пиков (из таблицы 3.4) позволили определить L<sub>a</sub> по следующей эмпирической формуле (см. параграф 1.4, формула 1.3):

$$L_a(\text{nm}) = (2.4 * 10^{-10})\lambda^4\left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1},$$

где I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> – отношение пиков интенсивностей D и G соответственно, λ – длина волны лазерного излучения источника (532 нм).

В таблице 3.5 приведены значения латеральных размеров (L<sub>a</sub>) sp<sup>2</sup>-нанокристаллитов (доменов) графита, которые были равны от 5 до 20 нм (±0.1 – ±2 нм) в зависимости от типа подложки (SiO<sub>2</sub>, Si, кварцевая подложка). Наибольшие значения наблюдались в пленках, сформированных на Si. Для кварцевых подложек размеры доменов были на порядок меньше. В то же время, как видно из таблицы, L<sub>a</sub> в пленках прямо пропорционально зависят от увеличения температуры последующей термообработки.

Таблица 3.5 – Латеральные размеры (L<sub>a</sub>) нанографитовых доменов

Температура и время отжига, °С	L <sub>a</sub> , нм (Кварц)	L <sub>a</sub> , нм (Si)	L <sub>a</sub> , нм (SiO <sub>2</sub> )
650, 30 мин	6.5	16.3	10.0
700, 30 мин	6.0	12.5	8.6
750, 30 мин	5.0	9.1	7.6
800, 15 мин	-	6.4	5.5

На рисунке 3.15 приведен график зависимости L<sub>a</sub> углеродных пленок, сформированных от 650 до 750 °С от I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>. Из графика видно, что размеры кристаллитов подчиняются графику распределения ~ 1/L<sub>a</sub> (см. главу 1, рисунок 1.14

б) и соответствуют распределению  $L_a$  от  $I_D/I_G$  нанокристаллического графита, определенного Туинстрой и Кенигом в [99, 121].

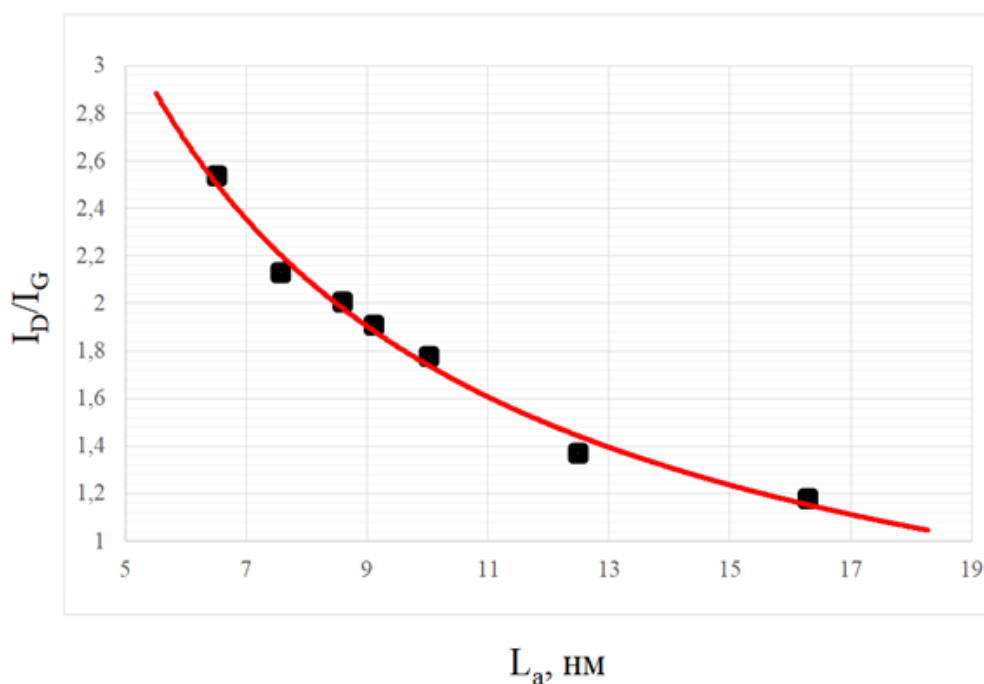


Рисунок 3.15 – Зависимость  $I_D/I_G$  от латеральных размеров  $L_a$  углеродных пленок. Красная линия – соответствует аппроксимации  $1/L_a$ , синяя – экспериментальные значения размеров  $L_a$

### 3.6. Вывод к 3 главе

Методами РЭДС, ИК-микроскопии и рамановской спектроскопии установлено, что после проведения первого этапа синтеза образуется аморфная гидрогенизированная пленка (a:C-H), рост которой не зависит от типа материала подложки. Толщины углеродных пленок (граница раздела пленка/подложка), сформированных осаждением в плазме метана, составили от десятков до 300 нм в зависимости от длительности и мощности осаждения, которые были установлены методом АСМ.

Измерения методом АСМ показали, что толщины углеродных пленок, полученных после второго этапа синтеза, в среднем составляют от 20 (15 мин, 800

°С) до 150 (15 мин, 650 °С) нм. Установлено методами АСМ и СЭМ, что на поверхности сформированных углеродных пленок присутствуют кристаллиты с размерами от 2 до 300 нм. Из анализа спектров КРС обнаружено, что после второго этапа синтеза спектры КРС полученных углеродных пленок наиболее близки к показателям нанокристаллического графита с содержанием  $sp^2$ -кристаллитов, латеральные размеры которых колеблются от 5 до 20 нм. Показано, что  $L_a$  нанокристаллитов зависят как от типа материала подложки, так и от параметров последующей термообработки.

## Глава 4. Электрические и оптоэлектронные свойства сформированных углеродных пленок

### 4.1. Электрические сопротивления синтезированных углеродных пленок

В ходе исследования температурных зависимостей вольтамперных характеристик (ВАХ) было обнаружено, что углеродные пленки, сформированные методикой двухэтапного последовательного синтеза, обладают различной электропроводностью. Образцы показывали следующие значения слоевых сопротивлений ( $R_{сл}$ ): от 2 МОм/□ (при отжиге 650 °С, 15 мин) до 8 кОм/□ (750-800 °С). Стоит отметить следующее: при 800 °С от 30 до 45 мин углеродная пленка испаряется с поверхности твердотельной подложки. Поэтому были проведены термообработки длительностью только до 15 мин при 800 °С. Также испарение углеродной пленки наблюдается и при более длительной термообработке (до 1.5 ч) при температурах отжига  $\leq 750$  °С.

Также были проведены измерения слоевых сопротивлений углеродных пленок при переменном напряжении 1 В, частотой 1 кГц. Было обнаружено, что значения сопротивлений при переменном источнике напряжения несколько меньше, чем при постоянном. Полагаем, что при частотах от 1 кГц и выше больший вклад вносит объемное сопротивление без учета барьерного. Однако в процентном соотношении отличие сопротивлений при постоянном и переменном источниках напряжения составляет до 10%, чем можно пренебречь, поэтому в дальнейшем исследования электрических параметров были проведены лишь на постоянном.

Как было указано выше, слоевые сопротивления сформированных углеродных пленок зависят от условий термообработки. На рисунке 4.1 а) приведены значения относительных сопротивлений ( $R_i/R_0$ ) образцов, сформированных на подложке SiO<sub>2</sub> при различной длительности и температуры отжига, где за  $R_0$  взято значение сопротивления при 650 °С. Как можно видеть из рисунка, повышение температуры от 650 °С до 700 °С приводит к уменьшению

электрического сопротивления образцов до 4 – 5 раз в зависимости от длительности термообработки. В то же время увеличение времени отжига от 15 до 45 мин позволяют существенно снизить значения слоевых сопротивлений на образцах от единиц МОм до десятков кОм при отжиге  $T=650$  °С. Также было установлено, что при термообработке 800 °С удается снизить значение  $R_{сл}$  пленок от состояния изолятора до десятков кОм всего за 15 мин.

Кроме того, обнаружено, что сопротивления углеродных пленок также зависят от материала используемой подложки. На рисунке 4.1 б) приведены значения  $R_{сл}$  образцов в зависимости от материала подложки. Длительность термообработки составляла 30 мин во всех случаях. Из приведенных на рисунке результатов следует, что наилучшая электропроводность достигается на пленках, сформированных на Si-подложке. При повышении температуры термообработки от 700 °С до 750 °С слоевое сопротивление углеродных пленок снижается от сотен кОм до единиц кОм.

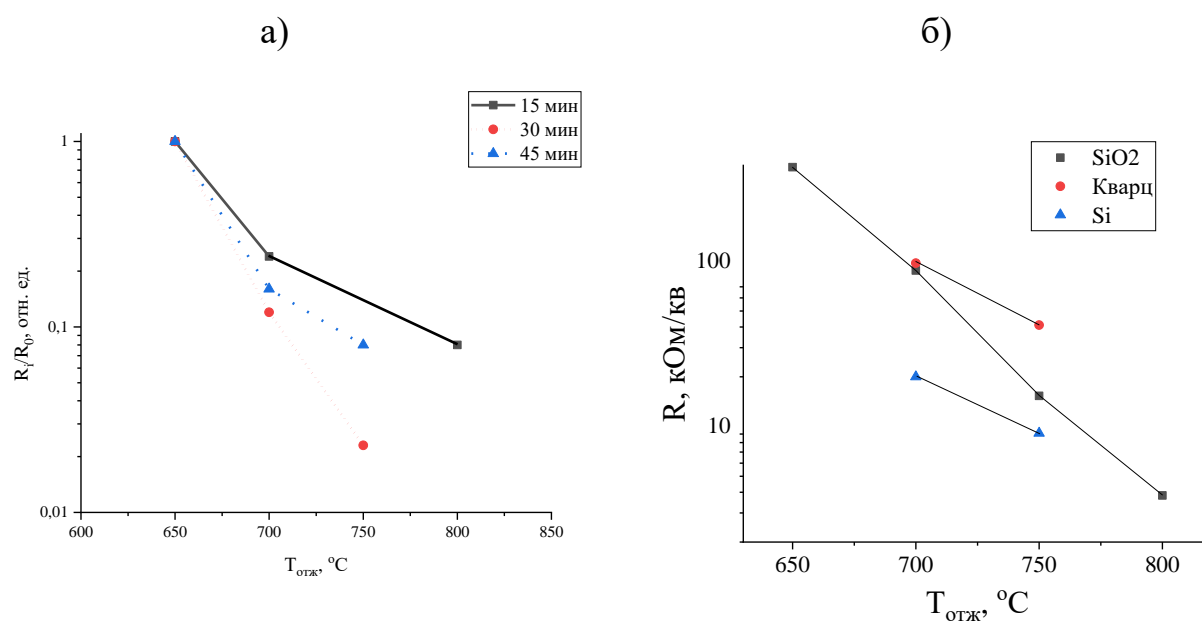


Рисунок 4.1 – Значения относительных и слоевых сопротивлений сформированных углеродных пленок в зависимости от  $T$  отжига: а) на  $SiO_2$ -подложке при различной длительности отжига; б) на всех подложках при  $t=30$

МИН

Как следует из литературных источников [95, 97, 148–154, 156], на электропроводность полученных пленок могут влиять следующие факторы:

1. более высокая температура способствует графитизации [95, 99, 154] (переход разупорядоченного  $sp^3$ -гибридизированного углерода в неупорядоченный  $sp^2$ -C).
2. разброс значений сопротивлений образцов может зависеть как от типа подложки [153], так и от плотности дефектов в структуре [156].

#### **4.2. Определение механизма проводимости синтезированных пленок**

На рисунке 4.2 представлены графики зависимостей вычисленных относительных сопротивлений образцов на  $SiO_2$ -подложке от температуры. Были проведены линейные аппроксимации  $R(T)$  экспериментальных значений графиком  $y=a+kx$ . Как видно из рисунка, при термообработках  $T = 650\text{ }^\circ\text{C}$  при длительности до 30 мин наблюдается увеличение сопротивления до трех порядков от области высоких температур (300 К) до низких (80 К). Такое же изменение наблюдается при  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , но только при длительности отжига 15 минут, в остальных  $T_{отж}$  – около порядка. Следует отметить нелинейный характер перечисленных зависимостей. В то же время, как можно заметить из приведенных графиков, при высоких температурах термообработки ( $750\text{ }^\circ\text{C}$  и  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ),  $R(T)$  имеет линейную зависимость. Таким образом, исходя из полученных результатов температурных зависимостей  $R(T)$  образцов, осажденных в плазме метана и сформированных после термообработки при  $T < 750\text{ }^\circ\text{C}$ , можно сделать вывод, что сопротивление с ростом температуры измерения убывает за счет того, что синтезированные пленки имеют полупроводниковые свойства.

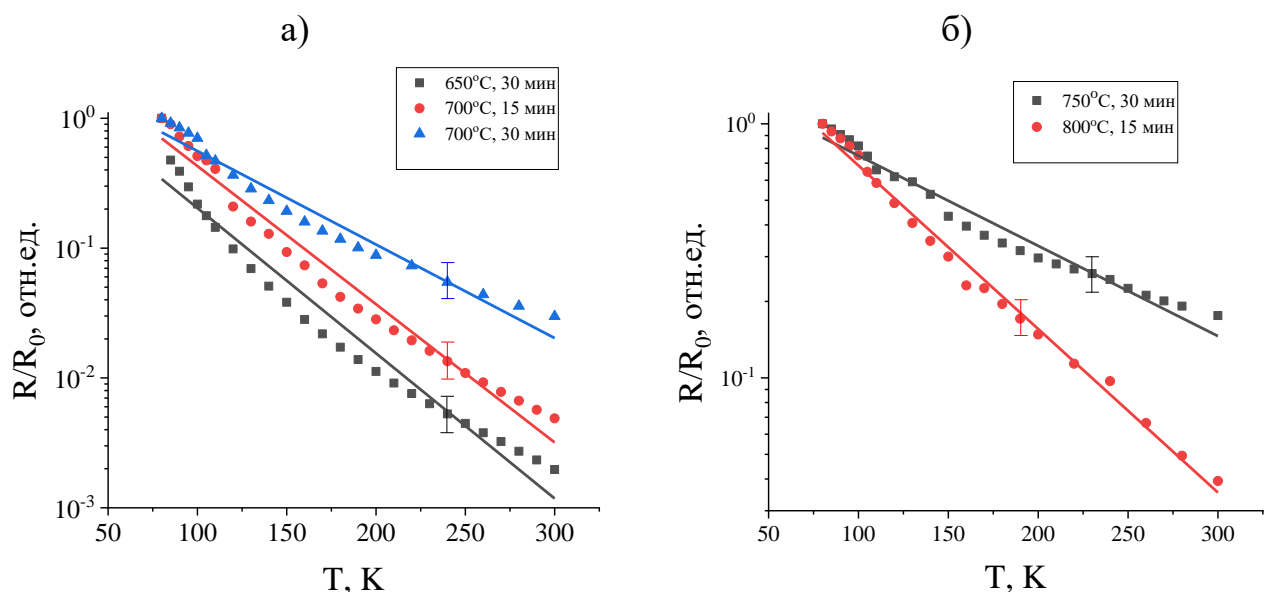


Рисунок 4.2 – Относительные сопротивления пленок в зависимости от  $T_{отж}$ : а) 650 °С, 30 мин, 700 °С, 15 мин и 700 °С, 30 мин; б) 750 °С, 30 мин и 800 °С, 15 мин.

Прямые линии соответствуют линейной аппроксимации графиков  $R(T)$ .

Экспериментальные значения – в виде символов

Для определения механизма проводимости полученных углеродных пленок исследованы образцы, сформированные при  $T \leq 700$  °С длительностью 30 минут. На рисунке 4.3 показаны графики относительных сопротивлений ( $\Delta R/R_0$ ) углеродной пленки (SiO<sub>2</sub>\_19-1) в зависимости от обратной температуры ( $1000/T$ ). Относительные сопротивления ( $\Delta R/R_0$ ) были вычислены исходя из полученных данных температурных зависимостей ВАХ в широком интервале температур от 80 до 480 К. Далее значения сопротивлений были нормированы относительно сопротивления при температуре 80 К [А4].

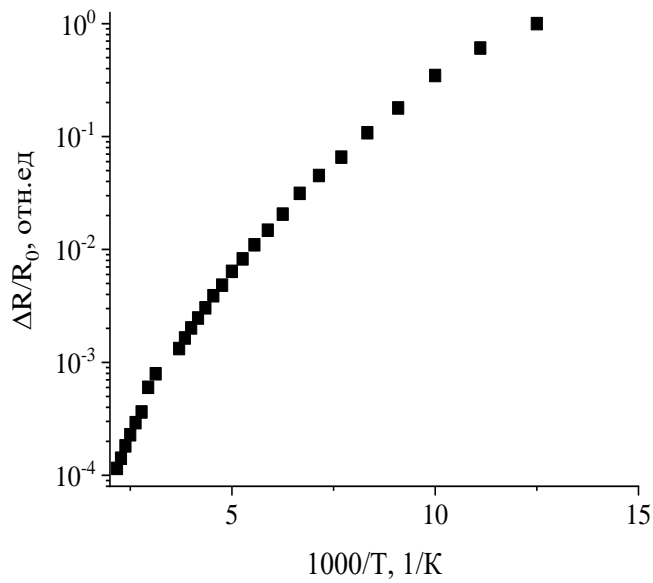


Рисунок 4.3 – Зависимость величины относительного сопротивления от обратной температуры образца SiO<sub>2</sub>\_19-1 [A4, A5]

Из приведенного графика зависимостей относительных сопротивлений видно, что при температурах менее 300 К наблюдается нелинейный характер зависимости  $R(T)$ . Кроме того,  $R(T)$  изменяется более чем на три порядка при понижении температуры измерения до 80 К [A5]. Соответственно, были построены зависимости относительных сопротивлений от  $T^{-1/2}$  и  $T^{-1/3}$ , приведенные на рисунке 4.4:

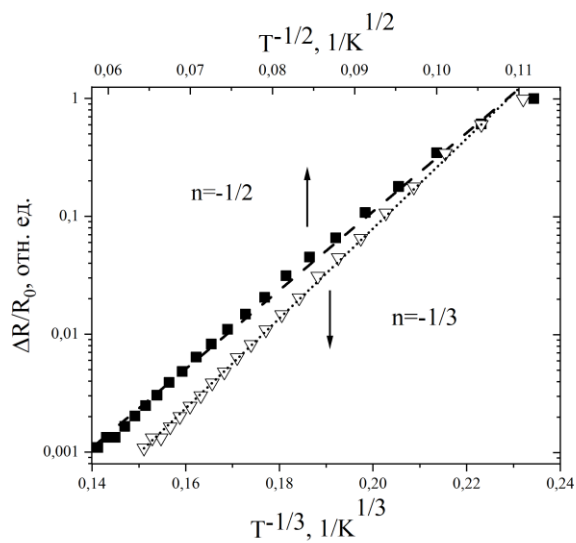


Рисунок 4.4 – Зависимости относительных сопротивлений от  $T^{-1/2}$  и  $T^{-1/3}$  [A2]



Величину  $n$  можно определить из построенных зависимостей на рисунке 4.5, но по представленным графикам экспериментальных значений невозможно однозначно определить механизм проводимости [A5]. Как известно из литературных данных, для оценки прыжкового механизма проводимости можно перейти к анализу безразмерной энергии активации (параграф 1.4, формула 1.8) [144]. Данный метод позволяет избавиться от степенной зависимости.

Зависимость приведенной энергии активации, построенная по самосогласованному методу из [148] [A4, A5], показана на рисунке 4.5. Экспериментальные значения показаны в виде круглых точек. Из наклона зависимости приведенной энергии активации ( $\text{Ln}W$ ) от  $\text{Ln}T$  было найдено значение  $n = 1/2$ , что соответствует прыжковой проводимости в соответствии с законом Эфроса-Шкловского в двумерных структурах [A5]. Небольшое отклонение, возникающее при повышении температуры, может быть вызвано влиянием механизма термоактивации, преобладающего при температурах, близких к 200 К и выше [A5]. Таким образом, следуя закону Мотта [182], степень будет  $n = 1$ , и механизм проводимости в диапазоне от 200 К и выше будет соответствовать термоактивационному механизму с энергией активации 4.31 мэВ. Можно предположить, что при высоких температурах измерения материала сказывается влияние дефектной проводимости.

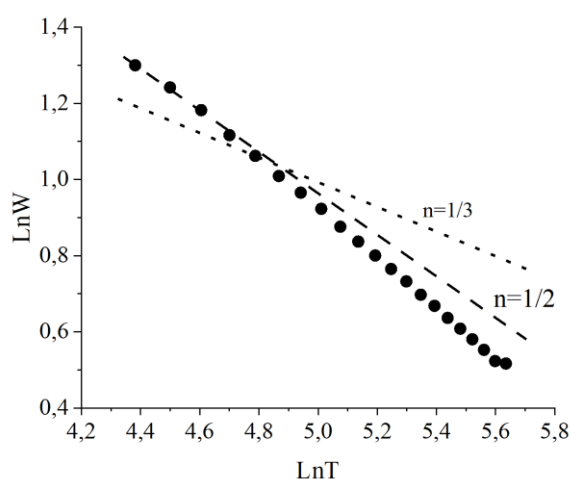


Рисунок 4.5 – График приведенной энергии активации образца на  $\text{SiO}_2$ -подложке (650 °С, 30 мин) в зависимости от температуры в логарифмическом масштабе [A4,

A5]

Значение характеристической температуры  $T_0$  было определено из наклона зависимости  $\ln R$  от  $T^{-1/2}$  (рисунок 4.4), которое составило  $\sim 13500$  К [A5]. Необходимо отметить, что характеристическая температура для углеродных структур находится выше  $>1000$  К. К примеру, для природного алмаза  $T_0$  составляет 2230-3000 К, а в нанокристаллическом графите может быть много больше за счет большого количества мелких графитовых чешуек [182] и, по-видимому, из-за большой степени разупорядочения структуры.

По результатам АСМ-измерений, толщина пленки SiO<sub>2</sub>\_19-1 составила от единиц (2-4) до десятков (10-30) нм (см. главу 3, параграф 3.2). Шероховатость пленки, по-видимому, указывает на размер (высоту) графитовых доменов, локализованных на краях sp<sup>3</sup>-связанного С. По-видимому, sp<sup>2</sup>-кристаллиты графита наложены друг на друга, образуя сплошную пленку, и перенос носителей заряда при низких  $T$  проходит вдоль этой пленки. Таким образом, по оценке маленьких зерен нанографита (графитовых наночешуек) из формулы 1.6 (см. в первой главе), учитывая, что толщина графенового слоя равна  $3.41 \text{ \AA}$ , количество слоев составило  $L \approx 3-4$  (участок с измеренной шероховатостью). Взяв значение  $\epsilon = 4$  для графитовых наночешуек при количестве слоев, равном  $L$ , было найдено значение  $\xi = 0.95$  нм [A4, A5]. Таким образом, размер нанографитового домена составил  $d = 2\xi = \sim 2$  нм [A5]. Точность оценки с учетом [183] составляет примерно  $\pm 0.1$  нм.

Аналогичным образом был оценен размер нанографитового домена пленки Q3. Чешуйки нанографита в этом случае были примерно в 5 раз больше ( $\pm 1$  нм), чем для образцов на SiO<sub>2</sub>-подложке [A6]. В таблице 4.1 приведены размеры нанографитовых доменов углеродных пленок.

Таблица 4.1 – Размеры нанографитовых доменов

Материал подложки	$\xi$ , нм	d, нм	Мощность разряда и длительность воздействия плазмы	Температура и длительность отжига
SiO <sub>2</sub>	0.95	2±0.1	200 Вт, 6 мин	650 °С, 30 мин
Кварц	5.35	10±1	200 Вт, 6 мин	700 °С, 30 мин

Стоит отметить, что в образцах, сформированных при  $T_{отж}$  от 750 °С и выше, не наблюдался механизм прыжковой проводимости. Из рисунка 4.3 б) видно, что при данных условиях зависимость  $\ln R(T)$  имеет линейный характер. Исходя из полученных результатов следует, что как условия получения, так и тип материала подложки оказывают влияние на размеры образующихся нанографитовых чешуек. Полученные методом электрофизических измерений значения  $L_a$  в целом совпадают со значениями доменов, полученных при оценке  $L_a$  методом Канкадо и др. (параграф 3.5). Можно предположить, что более мелкие чешуйки графита оказывают больший вклад в транспорт носителей заряда при низких температурах.

Таким образом, было обнаружено, что для пленок, сформированных на кварцевых подложках при отжиге  $T < 750$  °С, зависимость  $\ln W$  от  $\ln T$  подчиняется механизму проводимости для двумерных структур Эфроса-Шкловского. Кроме того, значительное уменьшение  $R_{сл}$  пленок можно объяснить двумя факторами:

1. графитизацией углеродных фаз (переход  $sp^3$ -гибридизированного углерода в  $sp^2$ -С). В результате высокотемпературного отжига увеличивается доля  $sp^2$ -гибридизированного углерода, что способствует снижению  $R_{сл}$  пленок;
2. использованием более упорядоченной подложки (Si, SiO<sub>2</sub> по сравнению с кварцем).

### 4.3. Фоточувствительности углеродных пленок

На рисунке 4.6 представлены спектры оптической плотности углеродных пленок на кварцевой подложке в диапазоне от 250 до 15000 нм. Измерения в указанной области были проведены на двух установках: Lambda 750S (до 1000 нм) и Spotlight 200i (от 2500 до 15000 нм). Параметры синтеза углеродных пленок указаны в таблице 4.2.

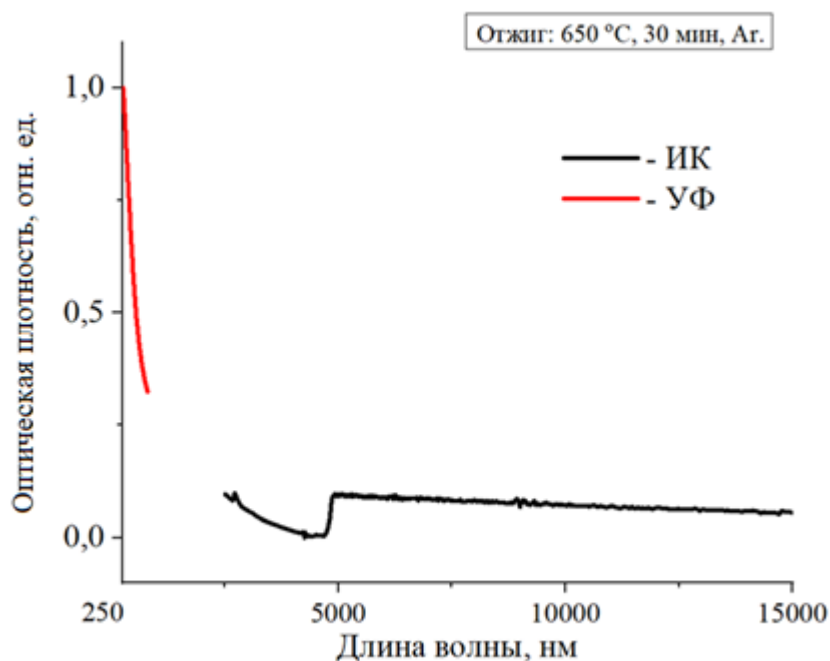


Рисунок 4.6 – Зависимости коэффициентов оптической плотности в УФ- и ИК-диапазонах образца Q1 [A7]

Таблица 4.2 – Параметры синтеза и толщины углеродных пленок

Наименование образца	$P_{oc}$ плазмы, Вт	t осаждения, мин	T отжига, °C	t отжига, мин	Толщина пленки, нм
Q1	200	6	650	30	~55
Q2	150	6	700	30	-
Q4	200	9	650	30	~90

Из рисунка следует, что наибольшее значение коэффициентов оптической плотности приходится на УФ-область. Далее идет плавный спад зависимостей до 15000 нм. В ИК-области происходит небольшой скачок в окрестности  $\sim 5 \cdot 10^3$  нм, который, вероятно, связан с переключением источника фотодетектора (приборный эффект).

Исходя из наибольшей чувствительности материала к освещению была исследована более подробно УФ- и прилегающая к ней видимая область оптического диапазона. На рисунке 4.7 приведены спектры оптической плотности углеродных пленок в диапазоне до 1000 нм. На рисунке представлены зависимости для образцов на кварцевой подложке с разными временами осаждения (6 и 9 мин) в плазме (200 Вт) и одинаковыми условиями термообработки (650 °С, 30 мин). Как и на рисунке 4.6, приведенные спектры оптической плотности сформированных углеродных пленок проявляют наибольшее значение в УФ-области. Максимальные значения для исследованных образцов наблюдались при длине волны, локализованной в окрестности 250 нм (5 эВ). По данным литературы [131, 134] это соответствует характеру отклика плазмонного пика  $\pi$ - $\pi^*$ , связанного с графеновыми структурами. В то же время данный пик характерен для  $sp^2$ -доменов графита [134]. Например, для ОГ оптический спектр плотности имеет один пик при 231 нм, который после восстановления смещается в сторону более высоких длин волн (красное смещение) [131]. Кроме того, из рисунка следует, что длительность выдержки в плазме увеличивает коэффициент оптической плотности углеродных пленок. Как было показано в параграфе 3.1, рост пленки составляет в среднем 9–12 нм/мин. Оценка удельного поглощения на единицу толщины показывает, что коэффициенты удельной оптической плотности одинаковы для обоих образцов.

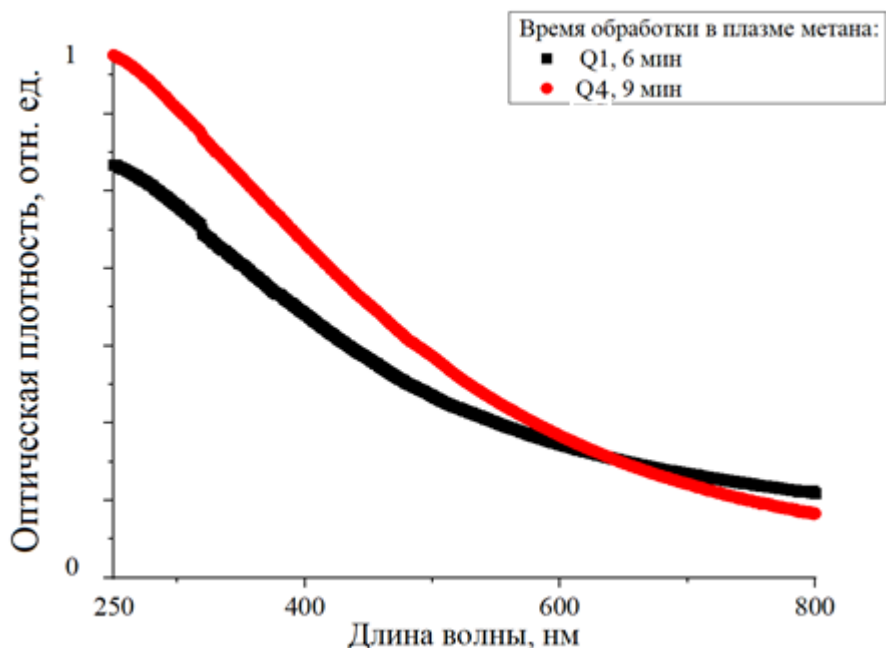


Рисунок 4.7 – Зависимости спектров оптической плотности образцов Q1, Q4 в УФ- и ближнем ИК- диапазоне от длины волны излучения

Наличие полосы поглощения в УФ- и в видимой областях позволило использовать галогеновые лампы, излучение которых охватывает данный диапазон, для исследования фотопроводимости углеродных пленок. Для этого, дополнительно были исследованы углеродные пленки на Si и на SiO<sub>2</sub>-подложках, сформированные при различных условиях термообработки (T=650 °C, 700 °C и 750 °C, t=30, 45 мин). В качестве источника оптического излучения была использована галогеновая лампа мощностью 35 Вт. Такой источник света генерирует излучение в области УФ (от 320 нм) и ИК (до 1200 нм) области длин волн. Регистрации пульсаций тока при включении/отключении источника света проводили с помощью двухзондового метода (ASEC-03) измерения электрического тока. Значения I<sub>ф</sub> были определены в соответствии с формулой:

$$I_{\text{ф}} = I_{\text{С}} - I_{\text{Т}},$$

где I<sub>С</sub> – сила тока при освещении, I<sub>Т</sub> – сила тока при отсутствии освещения (темновой ток). Стоит отметить, что зарегистрированные пульсации I<sub>ф</sub> носили квазиимпульсный характер с фронтом нарастания ~0.3 с при включении и спада

(среза) при выключении  $\sim 0.2$  с источника света, что немного превышает время включения/выключения лампы накаливания [185].

На рисунке 4.8 приведена гистограмма значений  $I_{\Phi}$  образцов, полученных на кварцевой,  $\text{SiO}_2$ -,  $\text{Si}$ -подложках при одинаковых условиях плазменного осаждения (200 Вт, 9 мин) и последующей термообработкой при  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 30 мин. Величины  $I_{\Phi}$  были использованы для сравнения при напряжении смещения  $U_{\text{см}} = 8$  В.

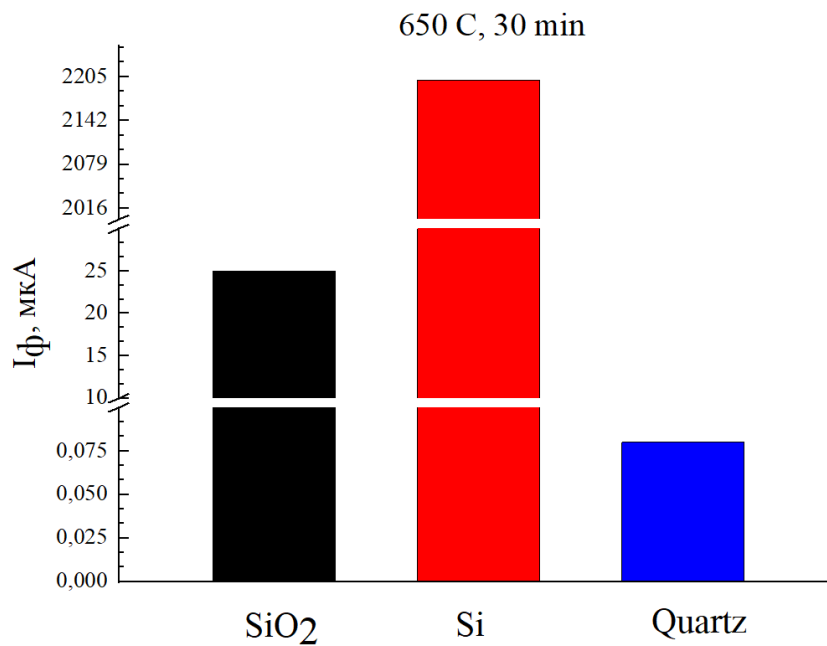


Рисунок 4.8 – Гистограмма значений  $I_{\Phi}$  образцов, сформированных на различных подложках при включении/выключении освещения при  $U_{\text{см}} = 8$  В [A3]

Как следует из приведенной гистограммы на рисунке 4.9, наибольшее значение  $I_{\Phi}$  достигает для пленок, сформированных на кремниевой подложке, и составляет порядка 2.2 мА. Значения фототоков на кварцевой подложке были минимальны и составляли 0.075 мкА. Поэтому, для дальнейших исследований фоточувствительности были отобраны образцы на  $\text{Si}$ -,  $\text{SiO}_2$ -подложках.

На рисунке 4.9 представлены графики значений  $I_{\Phi}$  пленок на  $\text{Si}$ -подложке при отжиге длительностью до 45 мин. Как можно видеть из приведенного рисунка,  $I_{\Phi}$  максимален при  $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$  и составляет около 1860 мкА. При  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  значения  $I_{\Phi}$  несколько ниже и составляют порядка 1580 мкА.

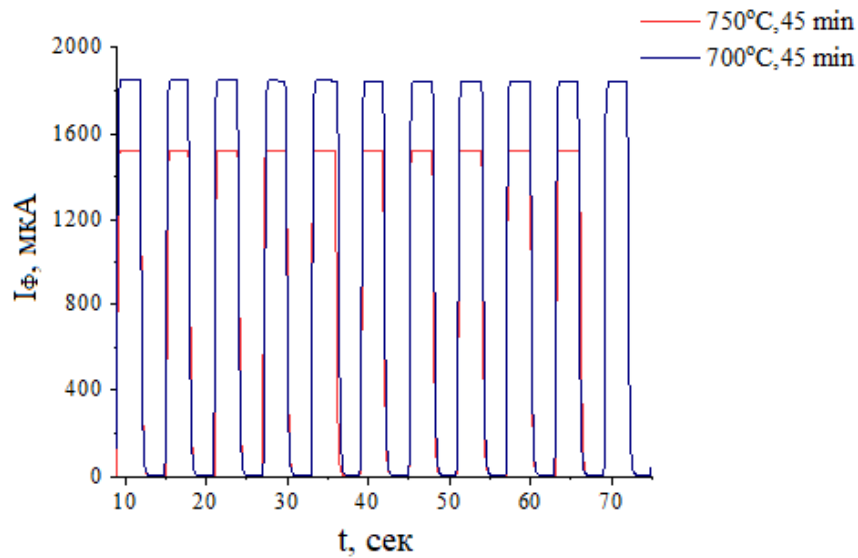


Рисунок 4.9 – Зависимости изменения фототока при включении и выключении освещения для пленок, подвергнутых термической обработке 700 и 750 °C в течение 45 мин [A3]

На рисунке 4.10 а) и б) приведены графики  $I_{\Phi}$  от  $U_{см}$  в зависимости от температуры термообработки на различных подложках (Si, SiO<sub>2</sub>). Как видно из рисунка, для образцов на Si-подложке увеличение как времени, так и  $T$  отжига не вносит заметного вклада на величину фототока, а при SiO<sub>2</sub> увеличение происходит в 4 раза.

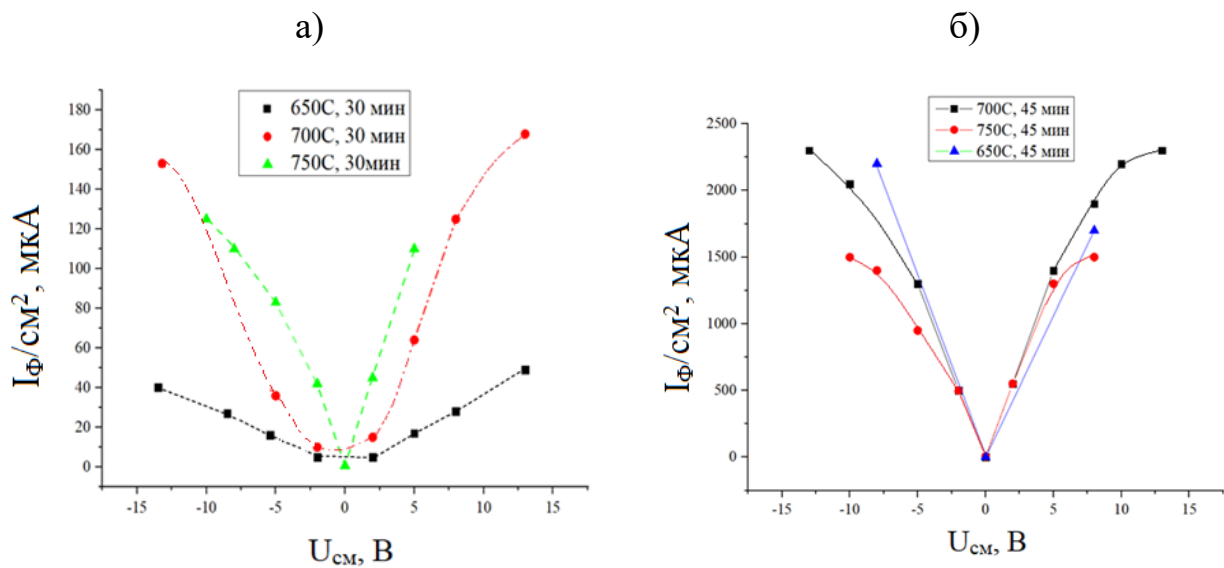


Рисунок 4.10 – Графики зависимости  $I_{\Phi}(U_{см})$  от  $T$  отжига пленок, полученных на: а) SiO<sub>2</sub>-, б) Si- подложках [A3]



Также были оценены квантовый выход ( $\eta$ ) и фоточувствительность ( $S$ ) полученной углеродной пленки на подложке Si. Параметры оценки  $\eta$ : КПД лампы мощностью 35 Вт равнялся 1%, среднее значение длины волны излучения – 550 нм, площадь сечения конуса светового излучения, падающего на образец, составляла около 90 см<sup>2</sup>. С учетом этого, оптическая мощность излучения, падающего на квадрат поверхности образца, была оценена как 0.04 Вт/см<sup>2</sup>. Результаты оценки квантового выхода, определяемого выражением  $\eta = \frac{n_e}{n_\phi}$ , где  $n_e$  – концентрация носителей заряда (электронов),  $n_\phi$  – концентрация фотонов, представлены в таблице 4.3.

Фоточувствительность образца, сформированного на Si-подложке (700 °C), была оценена следующим выражением:

$$S = \frac{I_\phi}{P_{\text{опт}}},$$

где  $I_\phi$  – сила фототока,  $P_{\text{опт}}$  – оптическая мощность излучения на квадрат поверхности. Соответственно,  $S$  была оценена как 55 мА/Вт. В таблице 4.3 приведены результаты оценок фоточувствительности углеродных пленок.

Таблица 4.3 – Значения  $S$  и  $\eta$  полученных углеродных пленок

Наименование образца	Значения фототоков	Квантовый выход	Фоточувствительность
SiO <sub>2</sub> _19-2	170 мкА	~0.004	4.25 мА/Вт
SiO <sub>2</sub> _19-3	40 мкА	~0.00025	1 мА/Вт
Si_20-8	2.1 мА	~0.001	52.5 мА/Вт
Si_20-9	2.2 мА	0.001	55 мА/Вт

Наблюдаемую фоточувствительность наноструктурированных пленок можно объяснить содержанием в структуре тетраэдрического углерода [187–189]. Известно, что конфигурация фазового состояния sp<sup>3</sup>-C чувствительна к излучению в ближнем ИК-диапазоне [184]. Можно предположить, что нанографитовые чешуйки в сформированных углеродных пленках, включены в аморфную

тетраэдрическую матрицу. Это подтверждается данными КРС (см. главу 3, раздел 3.5, 3.6), из которых следует, что с ростом температуры отжига от 650 °С до 700 °С увеличивается концентрация долей  $sp^3$ -гибридизированных атомов углерода.

#### 4.4. Вывод к 4 главе

Углеродные пленки, полученные предложенным двухэтапным последовательным процессом, имеют различную электропроводность. В зависимости от условий формирования,  $R_{сл}$  образцов ранжируются от 2 МОм до 8 кОм. Также установлено, что пленки, сформированные при  $T_{отж} < 750$  °С, демонстрируют нелинейную температурную зависимость  $R(T)$ . При высоких температурах измерения (от -70 °С и выше) в образцах преобладает термоактивационный механизм проводимости. В области низких температур (от -73 °С до -193 °С) действует, как было обнаружено, закон Эфроса-Шкловского, справедливый для квазидвумерных систем. Из зависимости  $\ln R$  от  $T^{-1/2}$  для данного механизма электропроводности также были проведены оценки латеральных размеров чешуек наногрифта, которые составили от 2 до 10 нанометров, что в целом согласуется с результатами расчетов  $L_a$  методом Канкадо и др.

Наблюдаемую фоточувствительность синтезированных углеродных плёнок можно объяснить фотогенерацией носителей заряда (электронов и дырок) при освещении [A7], а также наличием в структуре аморфного тетраэдрического углерода. Насыщение фототока при увеличении напряжения обуславливается тем, что практически все генерируемые при освещении носители заряда достигают электродов и дальнейшее его повышение не приводит к росту тока [A3]. Увеличение температуры термообработки от 650 °С до 700 °С приводит к возрастанию значений  $I_{ф}$ . Обнаружено, что материал используемой подложки также влияет на значения фототоков, от 0.0075 мкА для кварца до 2.2 мА для Si. Для пленок на SiO<sub>2</sub>-, Si-подложках были проведены оценки квантового выхода и фоточувствительности, которые составили от  $\sim 10^{-5}$ , 1 мА/Вт до  $\sim 10^{-3}$ , 55 мА/Вт

соответственно. Из совокупности полученных результатов можно сделать вывод, что использование упорядоченных кристаллических структур в качестве подложек приводит к увеличению количества образующихся нанографитовых доменов, ответственных за перенос носителей заряда.

Таким образом, из представленных результатов в диссертации можно предложить несколько вариантов использования получаемых углеродных пленок. Пленки, сформированные при термообработке от 650 °С до 750 °С, могут применяться в качестве сенсоров и датчиков температуры в диапазоне от -193 °С до +200 °С благодаря наличию возможности переключения механизма проводимости Эфроса-Шкловского на термоактивационный. Не менее интересным выглядит направление в области оптоэлектроники, где полученные пленки могут найти применение в синтезе фотодатчиков дневного и ночного освещения в широком оптическом диапазоне.

## Заключение

В работе исследованы тонкие углеродные пленки, впервые полученные методикой осаждения в плазме метана с последующей термообработкой в атмосфере аргона. В соответствии с целью и задачами работы был проведен комплексный анализ существующих методик получения тонких углеродных пленок, изучены механизмы формирования пленочных структур методом плазменного осаждения, влияние различных температурных режимов термообработок на аморфный углерод, рассмотрены современные методы характеристики углеродных структур. Основными результатами практической части диссертационной работы являются:

1. Предложена методика двухэтапного последовательного синтеза наноструктурированных углеродных пленок на твердотельных подложках (Si, SiO<sub>2</sub>, кварцевое стекло), включающий 1) осаждение в плазме метана мощностью от 150 до 200 Вт длительностью от 6 до 12 мин, скоростью потока газа CH<sub>4</sub> – 30 см<sup>3</sup>/мин при давлении в реакционной камере ~10<sup>-3</sup> мбар; 2) термообработку в атмосфере аргона в диапазоне температур от 650 °C до 800 °C длительностью от 15 до 45 мин.
2. Сформированные предложенной методикой углеродные пленки содержат нанокристаллы графита (sp<sup>2</sup>-кристаллиты) с латеральными размерами sp<sup>2</sup>-кристаллитов от 5±0.5 до 20±2 нм. Размеры нанокристаллитов зависят в большей степени от температуры термообработки и достигают максимальных размеров при 700–750 °C. Пленки имеют высокую гладкость поверхности, шероховатость которой в среднем составляет ~1,5 нм.
3. Толщины пленок составляют от 20 до полусотен нанометров и зависят от мощности плазмы и длительности выдержки в ней, а также температуры и длительности термообработки. При использовании других параметров пленки могут не сформироваться из-за преобладания процессов травления в плазме и испарения при термообработке.

4. Сопротивления пленок составляют от единиц кОм до ГОм на квадрат и зависят от температуры и длительности термообработки. При изменении температуры внешней среды образцы, сформированные при  $T_{отж}$  от 650 °С до 750 °С, демонстрируют линейную температурную зависимость логарифма сопротивления от обратной температуры  $\ln R(1/T)$  при температурах от -70 °С до +200 °С. Такое поведение сопротивления соответствует термоактивационному механизму электропроводности. В области низких температур (от -70 °С до -193 °С) зависимость сопротивления от температуры пропорциональна  $1/T^{1/2}$ , что соответствует прыжковому механизму электропроводности в двумерных структурах (закон Эфроса-Шкловского). Результаты анализа показали, что основной вклад в электрический транспорт носителей заряда вносят домены размерами от 2 ( $\pm 0.1$ ) до 10 ( $\pm 1$ ) нанометров.
5. Установлено, что при использовании температуры термообработки от 650 °С до 750 °С в процессе синтеза на втором этапе в формируемых пленках наблюдается фотопроводимость при действии освещения в широком спектральном диапазоне (от 400 до 800 нм).
6. Использование упорядоченных твердотельных подложек способствует повышению значений фототоков. Пленки, сформированные на кварцевом стекле, проявляют низкую фотопроводимость ( $\sim 0.075$  мкА). Наибольшая фотопроводимость ( $\sim 2.2$  мА/см<sup>2</sup>) наблюдается в углеродных пленках, сформированных на кремниевых подложках.

## Благодарности

Автор работы благодарен своему научному руководителю, Е. П. Неустроеву, за интересно поставленную задачу и чуткое руководство в ходе всего исследования.

Автор работы признателен своей жене, Л. И. Федоровой и своей дочери А. А. Прокопьевой, а также родственникам и коллективу отдела телекоммуникаций ДЦТ СВФУ за поддержку в ходе написания диссертации.

Также автор работы выражает благодарность коллективу учебно-технологической лаборатории «Графеновые нанотехнологии» СВФУ и молодежной лаборатории дизайн-центра электроники «Север» СВФУ, на базе которых была проведена научно-исследовательская работа.

**ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ДИССЕРТАЦИИ**

**АСМ** – атомно-силовая микроскопия

**ВОГ** – восстановленный оксид графена

**ВОПГ** – высокоориентированный пиролитический графит

**ВАХ** – вольтамперная характеристика

**ВЧ** – высокочастотный

**ИК** – инфракрасный

**КРС** – комбинационное рассеяние света

**ОГ** – оксид графена

**РЭДС** – рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия

**УФ** – ультрафиолетовый

**СЭМ** – сканирующая электронная микроскопия

**а:С** – аморфный углерод

**а:С-Н** – аморфный гидрированный (гидрогенизированный) углерод

**Ar** – аргон

**ССР** – capacitively coupled plasma, емкостно-связанная плазма

**СН<sub>4</sub>** – метан

**CVD** – chemical vapor deposition, химическое осаждение из паровой фазы

**DLC** – diamond like carbon, алмазоподобный углерод

**DC** – direct current, постоянный ток

**I<sub>ф</sub>** – фототок

**ICP** – inductively coupled plasma, индуктивно-связанная плазма

**L<sub>a</sub>** – латеральные размеры нанографитовых доменов

**LnW** – энергия активации в логарифмическом масштабе

**GNF** – graphite nanofibers, нанографитовое волокно

**GLC** – graphite-like carbon, графитоподобный углерод

**NCG** – нанокристаллический графит

**PECVD** – plasma enhanced CVD, плазменное осаждение из паровой фазы

**PVD** – physical vapor deposition, физическое осаждение из паровой фазы

**RF** – radio frequency, радиочастотный

**R(T)** – температурная зависимость сопротивления

**RTA** – rapid thermal annealing, быстрый термический отжиг

**Si** – кремний

**SiO<sub>2</sub>** – диоксид кремния

**ta:C** – алмазоподобный углерод или тетраэдрический аморфный углерод



Англоязычные термины, используемые в диссертации

**Multi-layer graphene** – многослойный графен

**Graphene-like** – графеноподобный

**Graphene nanosheets** – нанолисты графена

**Few-layer graphene** – графен с несколькими слоями

**Список публикаций по теме диссертации, включенных в рукопись**

A1. Neustroev E. P., Popov V.I., **Prokopiev A.R.**, Davydova Z.Y., and Semenov S.O. Formation of nanographite flakes on SiO<sub>2</sub> substrate by plasma deposition of carbon and subsequent annealing //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2019. – Т. 2179. – №. 1. – С. 020019.

A2. Neustroev E. P., **Prokopiev A.R.**, Popov V.I., Semenov S.O., Protopopov F.F., Andreev A.S., Savvinova N.A and Lukin E.S. Research of Properties of a Carbon Film Formed in Methane Plasma and the Following Annealing //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2021. – Т. 1079. – №. 4. – С. 042086.

A3. Neustroev E. P., **Prokopiev A.R.**, Popov V.I., Protopopov F.F. and Semenov S.O. Optical properties of thin films formed by carbon deposition in methane plasma and subsequent annealing //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2021. – Т. 2328. – №. 1. – С. 050017.

A4. Неустроев Е. П., **Прокопьев А. Р.** Механизм проводимости графита, образованного осаждением в плазме метана и последующей термообработкой //Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. – 2019. – Т. 11. – №. 3. – С. 315-320.

A5. Неустроев Е. П., **Прокопьев А. Р.** Свойства графита, образованного плазменным осаждением и последующей термообработкой //Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – №. 11. – С. 629-635.

A6. Neustroev E. P., **Prokopiev A. R.**, Popov V. I. Influence of Substrates on Conductivity of Thin Carbon Films Deposited by Methane Plasma and Subsequent Annealed //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2020. – Т. 1611. – №. 1. – С. 012006.

A7. Неустроев Е. П., **Прокопьев А. Р.** Оптоэлектронные свойства углеродных пленок, полученных методом осаждения в плазме CH<sub>4</sub> и последующей

термообработкой. //Вестник Северо-Восточного федерального университета им.  
М.К. Аммосова. – 2021. – №. 1 (81). – С. 34-42.

**Список публикаций, рекомендованных списком ВАК**

1. Neustroev E. P., Burtseva E.K., Soloviev B.D., **Prokopiev A.R.**, Popov V.I., Timofeev V.B. Modification of graphene oxide films by radiofrequency N<sub>2</sub> plasma //Nanotechnology. – 2018. – Т. 29. – №. 14. – С. 144002.
2. Neustroev E. P., Popov V.I., **Prokopiev A.R.**, Davydova Z.Y., and Semenov S.O. Formation of nanographite flakes on SiO<sub>2</sub> substrate by plasma deposition of carbon and subsequent annealing //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2019. – Т. 2179. – №. 1. – С. 020019.
3. Neustroev, E. P., **Prokopiev, A. R.**, Timofeev, V. B., Popov, V. I., Kurkina, I. I., Davydova, Z. Y., and Semenov, S. O. Impact of plasma treatment in CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> on the properties of reduced graphene oxide //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2019. – Т. 693. – №. 1. – С. 012043.
4. Неустроев Е. П., **Прокопьев А. Р.** Свойства нанографита, образованного плазменным осаждением и последующей термообработкой //Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – №. 11. – С. 629-635.
5. Неустроев Е. П., **Прокопьев А. Р.** Механизм проводимости нанографита, образованного осаждением в плазме метана и последующей термообработкой //Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. – 2019. – Т. 11. – №. 3.
6. Neustroev E. P., **Prokopiev A. R.**, Popov V. I. Influence of Substrates on Conductivity of Thin Carbon Films Deposited by Methane Plasma and Subsequent Annealed //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2020. – Т. 1611. – №. 1. – С. 012006.
7. Neustroev E. P., **Prokopiev A.R.**, Popov V.I., Protopopov F.F. and Semenov S.O. Optical properties of thin films formed by carbon deposition in methane plasma and subsequent annealing //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2021. – Т. 2328. – №. 1. – С. 050017.

8. Neustroev E. P., **Prokopiev A.R.**, Popov V.I., Semenov S.O., Protopopov F.F., Andreev A.S., Savvinova N.A and Lukin E.S. Research of Properties of a Carbon Film Formed in Methane Plasma and the Following Annealing //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2021. – T. 1079. – №. 4. – C. 042086.

**Список литературы**

1. Bleu Y. et al. Review of graphene growth from a solid carbon source by pulsed laser deposition (PLD) //Frontiers in chemistry. – 2018. – Т. 6. – С. 572.
2. Warner J. H. et al. Graphene: Fundamentals and emergent applications. – Newnes, 2012.
3. Huang M. et al. Graphite-like carbon films by high power impulse magnetron sputtering //Applied surface science. – 2013. – Т. 283. – С. 321-326.
4. Huang J. Y. et al. Real-time observation of tubule formation from amorphous carbon nanowires under high-bias Joule heating //Nano letters. – 2006. – Т. 6. – №. 8. – С. 1699-1705.
5. Shavelkina M. et al. Distinctive features of graphene synthesized in a plasma jet created by a DC plasma torch //Materials. – 2020. – Т. 13. – №. 7. – С. 1728.
6. Chugh S. et al. Comparison of graphene growth on arbitrary non-catalytic substrates using low-temperature PECVD //Carbon. – 2015. – Т. 93. – С. 393-399.
7. Cuxart M. G. et al. Inductively coupled remote plasma-enhanced chemical vapor deposition (rPE-CVD) as a versatile route for the deposition of graphene micro- and nanostructures //Carbon. – 2017. – Т. 117. – С. 331-342
8. Nadler M. P., Donovan T. M., Green A. K. Thermal annealing study of carbon films formed by the plasma decomposition of hydrocarbons //Thin Solid Films. – 1984. – Т. 116. – №. 1-3. – С. 241-247.
9. Slobodian O. M. et al. Highly porous carbon films fabricated by magnetron plasma enhanced chemical vapor deposition: Structure, properties and implementation //Applied Surface Science. – 2019. – Т. 496. – С. 143735.
10. Ридли М. Эволюция всего / М.Ридли. – Litres, 2021. – 414 с.
11. Хомченко И.Г. Общая химия: учебник / И.Г. Хомченко. – [2-е изд., испр. и доп.]. – Москва: РИА «Новая волна», 2010. – 463 с.
12. Заварицкая Т. Н. и др. Алмазоподобные и графитоподобные состояния углерода в короткопериодных сверхрешетках //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2004. – Т. 79. – №. 6. – С. 340-343.

13. Файзрахманов И. А. и др. Модификация наноструктуры алмазоподобных пленок углерода бомбардировкой ионами ксенона //Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т. 37. – №. 6. – С. 748.
14. Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon //Physical review B. – 2000. – Т. 61. – №. 20. – С. 14095
15. Robertson J. Amorphous carbon //Advances in physics. – 1986. – Т. 35. – №. 4. – С. 317-374.
16. Kozlov G. V., Novikov V. U. A cluster model for the amorphous state of a polymer //Успехи физических наук. – 2001. – Т. 171. – №. 7. – С. 761-764.
17. McKenzie D. R. et al. Analysis of films prepared by plasma polymerization of acetylene in a dc magnetron //Thin Solid Films. – 1983. – Т. 108. – №. 3. – С. 247-256.
18. Robertson J., O'Reilly E. P. Electronic and atomic structure of amorphous carbon //Physical Review B. – 1987. – Т. 35. – №. 6. – С. 2946.
19. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon //Materials science and engineering: R: Reports. – 2002. – Т. 37. – №. 4-6. – С. 129-281.
20. Mrovec M. et al. Atomistic modeling of hydrocarbon systems using analytic bond-order potentials //Progress in materials science. – 2007. – Т. 52. – №. 2-3. – С. 230-254.
21. Camargo Jr S. S. et al. Improved high-temperature stability of Si incorporated aC: H films //Diamond and Related Materials. – 1998. – Т. 7. – №. 8. – С. 1155-1162.
22. Endrino J. L. et al. Structure and properties of silver-containing aC (H) films deposited by plasma immersion ion implantation //Surface and Coatings Technology. – 2008. – Т. 202. – №. 15. – С. 3675-3682.
23. Țălu S. et al. Microstructure and tribological properties of FeNPs-aC: H films by micromorphology analysis and fractal geometry //Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2015. – Т. 54. – №. 33. – С. 8212-8218.

24. Алмаз: материал из Википедии. [Электронный ресурс]. 2010. Дата обновления: 02.12.2022. URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Алмаз> (дата обращения: 10.10.2021).
25. Wei L. et al. Thermal conductivity of isotopically modified single crystal diamond // Physical review letters. – 1993. – Т. 70. – №. 24. – С. 3764.
26. Физика конденсированного состояния вещества: курс лекций. [Электронный ресурс]. URL: <portal.tpu.ru/SHARED/s/SHTANKO/Study/Tab/L1.pdf>. (дата обращения: 05.05.2021).
27. Углерод и кремний. Элементы IVA-группы: Конспект лекций. [Электронный ресурс]. 22.07.2019. URL: <https://uchitel.pro/углерод-и-кремний-элементы-iva-группы> (дата обращения: 03.05.2021).
28. Гейм А. К. Случайные блуждания: непредсказуемый путь к графену // Успехи физических наук. — 2011. — Т. 181. — С. 1284—1298.
29. Rao C. N. R. et al. Graphene, the new nanocarbon // Journal of Materials Chemistry. – 2009. – Т. 19. – №. 17. – С. 2457-2469.
30. Графен: материал из Википедии. [Электронный ресурс]. 2010. Дата обновления: 02.12.2022. URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Графен/> (дата обращения: 21.06.2021).
31. Yu Q. et al. Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators // Applied physics letters. – 2008. – Т. 93. – №. 11. – С. 113103.
32. Geim A. K., Novoselov K. S. The rise of graphene // Nature materials. – 2007. – Т. 6. – №. 3. – С. 183-191.
33. Lin Y. M. et al. 100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene // Science. – 2010. – Т. 327. – №. 5966. – С. 662-662.
34. Lee C. et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene // science. – 2008. – Т. 321. – №. 5887. – С. 385-388.
35. Nair R. R. et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene // science. – 2008. – Т. 320. – №. 5881. – С. 1308-1308.
36. Bonaccorso F. et al. Graphene photonics and optoelectronics // Nature photonics. – 2010. – Т. 4. – №. 9. – С. 611-622.



37. Torrisi F. et al. Inkjet-printed graphene electronics //ACS nano. – 2012. – Т. 6. – №. 4. – С. 2992-3006.
38. Z. Sun, T. Hasan, F. Torrisi et al. Graphene mode-locked ultrafast laser // ACS Nano. – 2010. – Vol. 4 – N. 2 – P.803–810.
39. Ивановский А. Л. Графеновые и графеноподобные материалы //Успехи химии. – 2012. – Т. 81. – №. 7. – С. 571-605.
40. Xu M. et al. Graphene-like two-dimensional materials //Chemical reviews. – 2013. – Т. 113. – №. 5. – С. 3766-3798.
41. De Arco L. G. et al. Synthesis, transfer, and devices of single-and few-layer graphene by chemical vapor deposition //IEEE Transactions on Nanotechnology. – 2009. – Т. 8. – №. 2. – С. 135-138.
42. Xu M. et al. Graphene-like two-dimensional materials //Chemical reviews. – 2013. – Т. 113. – №. 5. – С. 3766-3798.
43. Liu W. et al. Synthesis of high-quality monolayer and bilayer graphene on copper using chemical vapor deposition //Carbon. – 2011. – Т. 49. – №. 13. – С. 4122-4130.
44. Ohta T. et al. Controlling the electronic structure of bilayer graphene //Science. – 2006. – Т. 313. – №. 5789. – С. 951-954.
45. Pang J. et al. CVD growth of 1D and 2D  $sp^2$  carbon nanomaterials //Journal of materials science. – 2016. – Т. 51. – №. 2. – С. 640-667.
46. Purkait T. et al. Large area few-layer graphene with scalable preparation from waste biomass for high-performance supercapacitor //Scientific reports. – 2017. – Т. 7. – №. 1. – С. 1-14.
47. Schmellenmeier H. Die Beeinflussung von festen Oberflächen durch eine ionisierte //Exp. Tech. Phys. – 1953. – Т. 1. – С. 49-68.
48. Aisenberg S., Chabot R. Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon //Journal of applied physics. – 1971. – Т. 42. – №. 7. – С. 2953-2958.
49. Benedetti M. et al. Investigation of lubricated rolling sliding behaviour of WC/C, WC/C-CrN, DLC based coatings and plasma nitriding of steel for possible use in worm gearing //Wear. – 2017. – Т. 378. – С. 106-113.

50. Erdemir A., Donnet C. Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2006. – Т. 39. – №. 18. – С. R311.
51. Singh H. et al. Fatigue resistant carbon coatings for rolling/sliding contacts //Tribology International. – 2016. – Т. 98. – С. 172-178.
52. Ремпель А. А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // Успехи химии. 2007. Т. 76. С. 474—500.
53. Zbořil R. et al. Graphene fluoride: a stable stoichiometric graphene derivative and its chemical conversion to graphene //small. – 2010. – Т. 6. – №. 24. – С. 2885-2891.
54. Withers F., Dubois M., Savchenko A. K. Electron properties of fluorinated single-layer graphene transistors //Physical review B. – 2010. – Т. 82. – №. 7. – С. 073403.
55. Deng B., Liu Z., Peng H. Toward mass production of CVD graphene films //Advanced Materials. – 2019. – Т. 31. – №. 9. – С. 1800996.
56. Kim U. J. et al. Graphene/Carbon Nanotube Hybrid-Based Transparent 2D Optical Array //Advanced Materials. – 2011. – Т. 23. – №. 33. – С. 3809-3814.
57. Somani P. R., Somani S. P., Umeno M. Planer nano-graphenes from camphor by CVD //Chemical Physics Letters. – 2006. – Т. 430. – №. 1-3. – С. 56-59.
58. Kim K. S. et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes //nature. – 2009. – Т. 457. – №. 7230. – С. 706-710.
59. Li X. et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils //science. – 2009. – Т. 324. – №. 5932. – С. 1312-1314.
60. Bae S. et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes //Nature nanotechnology. – 2010. – Т. 5. – №. 8. – С. 574-578.
61. Bo Z. et al. Multi-pin dc glow discharge PECVD for uniform growth of vertically oriented graphene at atmospheric pressure //physica status solidi (b). – 2014. – Т. 251. – №. 1. – С. 155-161.

62. Weatherup R. S., Dlubak B., Hofmann S. Kinetic control of catalytic CVD for high-quality graphene at low temperatures //ACS nano. – 2012. – T. 6. – №. 11. – C. 9996-10003.
63. Martin M B, Dlubak B, Weatherup R S, et al. Protecting nickel with graphene spin-filtering membranes: a single layer is enough [J]. Applied Physics Letters, 2015, 107(1): 0124
64. Ando Y., Zhao X., Ohkohchi M. Production of petal-like graphite sheets by hydrogen arc discharge //Carbon. – 1997. – T. 35. – №. 1. – C. 153-158.
65. Adhikari S. et al. Catalyst-free growth of graphene by microwave surface wave plasma chemical vapor deposition at low temperature //Journal of Materials Science and Chemical Engineering. – 2016. – T. 4. – №. 03. – C. 10.
66. Kim J. et al. Low-temperature synthesis of large-area graphene-based transparent conductive films using surface wave plasma chemical vapor deposition //Applied physics letters. – 2011. – T. 98. – №. 9. – C. 091502.
67. Shi B., Meng W. J., Daulton T. L. Thermal expansion of Ti-containing hydrogenated amorphous carbon nanocomposite thin films //Applied physics letters. – 2004. – T. 85. – №. 19. – C. 4352-4354.
68. Qi J. L. et al. Synthesis of graphene on a Ni film by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition //Chinese science bulletin. – 2012. – T. 57. – №. 23. – C. 3040-3044.
69. Zhang L. et al. Catalyst-free growth of nanographene films on various substrates //Nano Research. – 2011. – T. 4. – №. 3. – C. 315-321.
70. Qi J. L. et al. Synthesis of graphene on a Ni film by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition //Chinese science bulletin. – 2012. – T. 57. – №. 23. – C. 3040-3044.
71. Bui X. L., Pei Y. T., De Hosson J. T. M. Magnetron reactively sputtered Ti-DLC coatings on HNBR rubber: The influence of substrate bias //Surface and Coatings Technology. – 2008. – T. 202. – №. 20. – C. 4939-4944.

72. Ma Y. et al. Copper-assisted direct growth of vertical graphene nanosheets on glass substrates by low-temperature plasma-enhanced chemical vapour deposition process //Nanoscale Research Letters. – 2015. – T. 10. – №. 1. – C. 1-8.
73. Li Z. et al. Comparative study on the load carrying capacities of DLC, GLC and CrN coatings under sliding-friction condition in different environments //Surface and Coatings Technology. – 2017. – T. 321. – C. 350-357.
74. Samad M. A., Sinha S. K. Effects of counterface material and UV radiation on the tribological performance of a UHMWPE/CNT nanocomposite coating on steel substrates //Wear. – 2011. – T. 271. – №. 11-12. – C. 2759-2765.
75. Obraztsov A. N. et al. CVD growth and field emission properties of nanostructured carbon films //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2002. – T. 35. – №. 4. – C. 357.
76. Chunjaemsri T. et al. Influence of RF power and CH<sub>4</sub> flow rate on properties of diamond-like carbon films deposited by PECVD technique //Radiation Physics and Chemistry. – 2020. – T. 176. – C. 109073.
77. Shi H. et al. Three elements for the preparation of vertical graphene by RF-PECVD method //FlatChem. – 2021. – T. 30. – C. 100306.
78. Hiramatsu M. et al. Fabrication of vertically aligned carbon nanowalls using capacitively coupled plasma-enhanced chemical vapor deposition assisted by hydrogen radical injection //Applied physics letters. – 2004. – T. 84. – №. 23. – C. 4708-4710.
79. Shiji K. et al. Vertical growth of carbon nanowalls using rf plasma-enhanced chemical vapor deposition //Diamond and related materials. – 2005. – T. 14. – №. 3-7. – C. 831-834.
80. Wei N. et al. Direct synthesis of flexible graphene glass with macroscopic uniformity enabled by copper-foam-assisted PECVD //Journal of Materials Chemistry A. – 2019. – T. 7. – №. 9. – C. 4813-4822.
81. Zhu M. Y. et al. Enhanced field emission of vertically oriented carbon nanosheets synthesized by C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> plasma enhanced CVD //Carbon. – 2011. – T. 49. – №. 7. – C. 2526-2531.

82. Ma Y. et al. Experimental Investigation on Vertically Oriented Graphene Grown in a Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition Process //ACS applied materials & interfaces. – 2019. – Т. 11. – №. 10. – С. 10237-10243.
83. Shan J. et al. Ethanol-Precursor-Mediated Growth and Thermo-chromic Applications of Highly Conductive Vertically Oriented Graphene on Soda-Lime Glass //ACS applied materials & interfaces. – 2020. – Т. 12. – №. 10. – С. 11972-11978.
84. Kondo S. et al. Initial growth process of carbon nanowalls synthesized by radical injection plasma-enhanced chemical vapor deposition //Journal of Applied Physics. – 2009. – Т. 106. – №. 9. – С. 094302.
85. Azam M. A. et al. Critical considerations of high quality graphene synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition for electronic and energy storage devices //ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2017. – Т. 6. – №. 6. – С. M3035.
86. Bo Z. et al. Plasma-enhanced chemical vapor deposition synthesis of vertically oriented graphene nanosheets //Nanoscale. – 2013. – Т. 5. – №. 12. – С. 5180-5204.
87. Алексеев А. М. Особенности формирования кристаллитов алмаза при химическом осаждении из газовой фазы. – М., 2018 г.
88. Li M. et al. Controllable synthesis of graphene by plasma-enhanced chemical vapor deposition and its related applications //Advanced Science. – 2016. – Т. 3. – №. 11. – С. 1600003.
89. Chatei H. et al. Growth and characterization of carbon nanostructures obtained by MPACVD system using CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> gas mixture //Diamond and related materials. – 2006. – Т. 15. – №. 4-8. – С. 1041-1046.
90. Obraztsov A. N. et al. DC discharge plasma studies for nanostructured carbon CVD //Diamond and Related Materials. – 2003. – Т. 12. – №. 3-7. – С. 917-920.
91. Шавелкина М. Б. и др. Влияние материала подложек на структуру углеродных наноматериалов при синтезе в плазмоструйном реакторе //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2016. – №. 8. – С. 75-81.

92. Krivchenko V. A. et al. Evolution of carbon film structure during its catalyst-free growth in the plasma of direct current glow discharge //Carbon. – 2012. – T. 50. – №. 4. – C. 1477-1487.
93. Sun J. et al. Large-scale nanoelectromechanical switches based on directly deposited nanocrystalline graphene on insulating substrates //Nanoscale. – 2016. – T. 8. – №. 12. – C. 6659-6665.
94. Schmidt M. E. et al. Metal-free plasma-enhanced chemical vapor deposition of large area nanocrystalline graphene //Materials Research Express. – 2014. – T. 1. – №. 2. – C. 025031.
95. Muñoz R. et al. Direct synthesis of graphene on silicon oxide by low temperature plasma enhanced chemical vapor deposition //Nanoscale. – 2018. – T. 10. – №. 26. – C. 12779-12787.
96. Lai L. H., Wu K. C., Shiue S. T. Effects of radio-frequency power on the properties of carbon thin films prepared by thermal chemical vapor deposition enhanced with remote inductively-coupled-plasma using acetylene/nitrogen mixtures //Thin Solid Films. – 2014. – T. 570. – C. 356-362.
97. Li M. et al. Controllable synthesis of graphene by plasma-enhanced chemical vapor deposition and its related applications //Advanced Science. – 2016. – T. 3. – №. 11. – C. 1600003.
98. Ferrari A. C. et al. Stress reduction and bond stability during thermal annealing of tetrahedral amorphous carbon //Journal of applied physics. – 1999. – T. 85. – №. 10. – C. 7191-7197.
99. Ferrari A. C., Robertson J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon //Physical review B. – 2001. – T. 64. – №. 7. – C. 075414.
100. Solin S. A., Ramdas A. K. Raman spectrum of diamond //Physical Review B. – 1970. – T. 1. – №. 4. – C. 1687.
101. Nemanich R. J., Solin S. A. First-and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite //Physical Review B. – 1979. – T. 20. – №. 2. – C. 392.

102. Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon //Physical review B. – 2000. – Т. 61. – №. 20. – С. 14095.
103. Schrader B. (ed.). Infrared and Raman spectroscopy: methods and applications. – John Wiley & Sons, 2008.
104. Hamelmann F. et al. Plasma-assisted deposition of thin carbon films from methane and the influence of the plasma parameters and additional gases //Vacuum. – 2004. – Т. 76. – №. 2-3. – С. 139-142.
105. Sharda T., Soga T., Jimbo T. Optical properties of nanocrystalline diamond films by prism coupling technique //Journal of applied physics. – 2003. – Т. 93. – №. 1. – С. 101-105.
106. Sharda T. et al. Biased enhanced growth of nanocrystalline diamond films by microwave plasma chemical vapor deposition //Diamond and related materials. – 2000. – Т. 9. – №. 7. – С. 1331-1335.
107. Yoshikawa H., Morel C., Koga Y. Synthesis of nanocrystalline diamond films using microwave plasma CVD //Diamond and Related Materials. – 2001. – Т. 10. – №. 9-10. – С. 1588-1591.
108. Shen T. D. et al. Structural disorder and phase transformation in graphite produced by ball milling //Nanostructured materials. – 1996. – Т. 7. – №. 4. – С. 393-399.
109. Гребенюк Г. С. и др. Интеркалирование графена на карбиде кремния кобальтом //Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61. – №. 7. – С. 1374-1384.
110. Praver S., Ninio F., Blanchonette I. Raman spectroscopic investigation of ion-beam-irradiated glassy carbon //Journal of applied physics. – 1990. – Т. 68. – №. 5. – С. 2361-2366.
111. Wang X. et al. High pressure effect on structural and electrical properties of glassy carbon //Journal of applied physics. – 2003. – Т. 93. – №. 4. – С. 1991-1994.
112. M. Yoshikawa, Na. Nagai, M. Matsuki, H. Fukuda, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, I. Nagai. Raman scattering from  $sp^2$  carbon clusters. Phys. Rev. B, 46 (11) (1992), pp. 7169-7174.

113. Amaratunga G. A. J. et al. Hard elastic carbon thin films from linking of carbon nanoparticles //Nature. – 1996. – T. 383. – №. 6598. – C. 321-323.
114. Zeng X. T. et al. Comparison of three types of carbon composite coatings with exceptional load-bearing capacity and high wear resistance //Thin Solid Films. – 2002. – T. 420. – C. 366-370.
115. Lacerda R. G. et al. On the structure of argon assisted amorphous carbon films //Diamond and Related Materials. – 2000. – T. 9. – №. 3-6. – C. 796-800.
116. Chu P. K., Li L. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films //Materials chemistry and physics. – 2006. – T. 96. – №. 2-3. – C. 253-277.
117. Robertson J. Properties of diamond-like carbon //Surface and Coatings Technology. – 1992. – T. 50. – №. 3. – C. 185-203.
118. Lu C. J. et al. Nano-tribological investigations of carbon overcoats: Correlation with Raman spectra //Thin Solid Films. – 1995. – T. 268. – №. 1-2. – C. 83-90.
119. Wu W. J., Hon M. H. Thermal stability of diamond-like carbon films with added silicon //Surface and Coatings Technology. – 1999. – T. 111. – №. 2-3. – C. 134-140.
120. Tuinstra F., Koenig J. L. Raman spectrum of graphite //The Journal of chemical physics. – 1970. – T. 53. – №. 3. – C. 1126-1130.
121. Cançado L. G. et al. General equation for the determination of the crystallite size  $L_a$  of nanographite by Raman spectroscopy //Applied Physics Letters. – 2006. – T. 88. – №. 16. – C. 163106.
122. Cho N. H. et al. Effects of substrate temperature on chemical structure of amorphous carbon films //Journal of applied physics. – 1992. – T. 71. – №. 5. – C. 2243-2248.
123. Dillon R. O., Woollam J. A., Katkanant V. Use of Raman scattering to investigate disorder and crystallite formation in as-deposited and annealed carbon films //Physical Review B. – 1984. – T. 29. – №. 6. – C. 3482.



124. Tsai H. et al. Structure and properties of sputtered carbon overcoats on rigid magnetic media disks //Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 1988. – Т. 6. – №. 4. – С. 2307-2315.
125. Wada N., Gaczi P. J., Solin S. A. “Diamond-like” 3-fold coordinated amorphous carbon //Journal of Non-Crystalline Solids. – 1980. – Т. 35. – С. 543-548.
126. Ferreira E. H. M. et al. Evolution of the Raman spectra from single-, few-, and many-layer graphene with increasing disorder //Physical Review B. – 2010. – Т. 82. – №. 12. – С. 125429.
127. Ferrari A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects //Solid state communications. – 2007. – Т. 143. – №. 1-2. – С. 47-57.
128. Nair R. R. et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene //Science. – 2008. – Т. 320. – №. 5881. – С. 1308-1308.
129. Chen D., Feng H., Li J. Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications //Chemical reviews. – 2012. – Т. 112. – №. 11. – С. 6027-6053.
130. Kudin K. N. et al. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets //Nano letters. – 2008. – Т. 8. – №. 1. – С. 36-41.
131. Nair R. R. et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene //Science. – 2008. – Т. 320. – №. 5881. – С. 1308-1308.
132. Chen D., Feng H., Li J. Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications //Chemical reviews. – 2012. – Т. 112. – №. 11. – С. 6027-6053.
133. Шульга Ю. М., Шульга Н. Ю., Пархоменко Ю. Н. Углеродные наноструктуры, восстановленные из оксида графита, как материалы для электродов суперконденсаторов //Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2015. – №. 3. – С. 157-167
134. Acik M. et al. The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy //The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – Т. 115. – №. 40. – С. 19761-19781

135. Jamil A. et al. Structural and optical properties of thermally reduced graphene oxide for energy devices //Chinese Physics B. – 2017. – Т. 26. – №. 8. – С. 086501
136. Gomaa M., Fattah G. A. Synthesis of Graphene and Graphene Oxide by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition //J. Am. Sci. – 2016. – Т. 12. – С. 72-80.
137. Radoń A., Łukowiec D. Structure of nanographite synthesised by electrochemical oxidation and exfoliation of polycrystalline graphite //Micro & Nano Letters. – 2017. – Т. 12. – №. 12. – С. 955-959.
138. Novoselov K. S. et al. Two-dimensional atomic crystals //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2005. – Т. 102. – №. 30. – С. 10451-10453.
139. Sang M. et al. Electronic and thermal properties of graphene and recent advances in graphene-based electronics applications //Nanomaterials. – 2019. – Т. 9. – №. 3. – С. 374.
140. Zhan B. et al. Graphene field-effect transistor and its application for electronic sensing //Small. – 2014. – Т. 10. – №. 20. – С. 4042-4065.
141. Avouris P., Freitag M. Graphene photonics, plasmonics, and optoelectronics //IEEE Journal of selected topics in quantum electronics. – 2013. – Т. 20. – №. 1. – С. 72-83.
142. Bonaccorso F. et al. Graphene photonics and optoelectronics //Nature photonics. – 2010. – Т. 4. – №. 9. – С. 611-622.
143. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред // Успехи физических наук. – 1975. – Т. 117. – №. 11. – С. 401-435.
144. Гантмахер В. Электроны в неупорядоченных средах. – Litres, 2022.
145. Мотт Н. Ф., Эдвард А. Электронные процессы в некристаллических веществах: В 2-х томах: Пер. с англ. Т. 2. – Мир, 1982.
146. Joung D., Khondaker S. I. Two-to one-dimensional crossover in graphene quantum dot arrays observed in reduced graphene oxide nanoribbons //Physical Review B. – 2014. – Т. 89. – №. 24. – С. 245411.

147. Zabrodskii A., Zinov'eva K. Low-temperature conductivity and metal-insulator transition in compensate n-Ge //Zh. Eksp. Teor. Fiz. – 1984. – Т. 86. – №. 2. – С. 727-742.
148. Gómez-Navarro C. et al. Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets //Nano letters. – 2007. – Т. 7. – №. 11. – С. 3499-3503.
149. Venugopal G. et al. An investigation of the electrical transport properties of graphene-oxide thin films //Materials Chemistry and Physics. – 2012. – Т. 132. – №. 1. – С. 29-33.
150. Venugopal G. et al. An investigation of the electrical transport properties of graphene-oxide thin films //Materials Chemistry and Physics. – 2012. – Т. 132. – №. 1. – С. 29-33.
151. Park M. et al. Electrical and thermoelectric transport by variable range hopping in reduced graphene oxide //Applied Physics Letters. – 2017. – Т. 111. – №. 17. – С. 173103.
152. Kaiser A. B. et al. Electrical conduction mechanism in chemically derived graphene monolayers //Nano letters. – 2009. – Т. 9. – №. 5. – С. 1787-1792.
153. Kumar R., Kaur A. Charge transport mechanism of hydrazine hydrate reduced graphene oxide. – 2015.
154. Joung D., Khondaker S. I. Efros-Shklovskii variable-range hopping in reduced graphene oxide sheets of varying carbon s p 2 fraction //Physical Review B. – 2012. – Т. 86. – №. 23. – С. 235423.
155. Haque A. et al. Temperature dependent electrical transport properties of high carrier mobility reduced graphene oxide thin film devices //IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing. – 2018. – Т. 31. – №. 4. – С. 535-544.
156. Takai K. et al. Structure and electronic properties of a nongraphitic disordered carbon system and its heat-treatment effects //Physical Review B. – 2003. – Т. 67. – №. 21. – С. 214202.
157. Яфаров Р. К. Фазовые превращения и автоэмиссионные свойства алмазографитовых структур при ионной имплантации азота / Яфаров Р. К.,

Смирнов А. В., Яфаров А. Р. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2019. – №. 8. – С. 82-85.

158. Gröning O. et al. Field emission from DLC films //Applied surface science. – 1997. – Т. 111. – С. 135-139.

159. Robertson J. Mechanisms of electron field emission from diamond, diamond-like carbon, and nanostructured carbon //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 1999. – Т. 17. – №. 2. – С. 659-665.

160. Carey J. D. Engineering the next generation of large-area displays: prospects and pitfalls //Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2003. – Т. 361. – №. 1813. – С. 2891-2907.

161. Rupesinghe N. L. et al. Influence of the heterojunction on the field emission from tetrahedral amorphous carbon on Si //Applied Physics Letters. – 2000. – Т. 77. – №. 12. – С. 1908-1910.

162. Merkulov V. I., Lowndes D. H., Baylor L. R. Field-emission studies of smooth and nanostructured carbon films //Applied physics letters. – 1999. – Т. 75. – №. 9. – С. 1228-1230.

163. Cui J. B., Robertson J., Milne W. I. Field emission site densities of nanostructured carbon films deposited by a cathodic arc //Journal of Applied Physics. – 2001. – Т. 89. – №. 10. – С. 5707-5711.

164. Kastner J. et al. Grinded nano-graphite inkjet inks for application in organic solar cells //Nanotechnology. – 2018. – Т. 30. – №. 4. – С. 045601.

165. Zhang X. et al. Bias-modulated high photoelectric response of graphene-nanocrystallite embedded carbon film coated on n-silicon //Nanomaterials. – 2019. – Т. 9. – №. 3. – С. 327.

166. Юнусов М. С. и др. Фотоприемники на основе кремния, легированного осмием //Физика и техника полупроводников. – 1999. – Т. 33. – №. 12. – С. 1465-1466.

167. Ismail R. A., Hamoudi W. K., Saleh K. K. Effect of rapid thermal annealing on the characteristics of amorphous carbon/n-type crystalline silicon heterojunction solar cells //Materials science in semiconductor processing. – 2014. – Т. 21. – С. 194-199.

168. Установка плазмохимического травления и осаждения ЭТНА-100-ПТ: описание установки. [Электронный ресурс]. URL: <https://ssau.ru/matbaza/device-110> (дата обращения: 10.03.2021).

169. Установка плазмохимического травления и осаждения ЭТНА-100-ПТ: Продукты. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.technounity.ru/uchastniki/produkty/etna-100-pt-1/> (дата обращения: 10.03.2021).

170. Установка Mila-5000: описание установки. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.ulvac-riko.co.jp> (дата обращения: 10.03.2021).

171. JSM-7800F: описание установки. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.jeol.co.jp/en/products/detail/JSM-7800F.html> (дата обращения: 15.07.2021).

172. Установка КРС, АСМ измерений Нтегра Спектра: описание установки. [Электронный ресурс]. URL: <https://ntmdt-russia.com/home/products/ntegra-spectra> (дата обращения: 21.01.2022).

173. Установка ИК-Фурье микроскопа Lambda 750S: описание установки. [Электронный ресурс]. URL: [https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/4474449BRO\\_LAMBDA-750-UV-Brochure.pdf](https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/4474449BRO_LAMBDA-750-UV-Brochure.pdf) (дата обращения: 10.11.2021).

174. Установка ИК-Фурье микроскопа Spotlight 200i: описание установки. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.perkinelmer.com/product/spotlight-200i-sp2-system-na-11862105> (дата обращения: 10.11.2021).

175. Установка двухзондового измерения электрофизических параметров ASEC-03: описание установки. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.nsc.gpi.ru/DLISP/DML/ASEC.html> (дата обращения: 10.11.2021).

176. Измеритель иммитанса E7-20: описание установки. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.mnipi.ru/products.php?group=6&device=0> (дата обращения: 12.02.2022).
177. Охапкин А. И. и др. Плазмохимическое осаждение алмазоподобных пленок на поверхности монокристаллического высоколегированного алмаза //Физика и техника полупроводников. – 2019. – Т. 53. – №. 9. – С. 1229-1232.
178. Дроздов М. Н. и др. Анализ углеродсодержащих материалов методом вторично-ионной масс-спектрометрии: содержание атомов углерода в  $sp^2$ -и  $sp^3$ -гибридных состояниях //Письма в Журнал технической физики. – 2020. – Т. 46. – №. 6. – С. 38-42.
179. Ferrari A. C. et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers //Physical review letters. – 2006. – Т. 97. – №. 18. – С. 187401.
180. Конакова Р. В. и др. Сравнительные характеристики спектров комбинационного рассеяния света пленок графена на проводящих и полупроводящих подложках 6H-SiC //Физика и техника полупроводников. – 2013. – Т. 47. – №. 6. – С. 802-804.
181. Lucchese M. M. et al. Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene //Carbon. – 2010. – Т. 48. – №. 5. – С. 1592-1597.
182. Valcheva E. et al. Low temperature electrical transport in thin carbon films deposited on SiO<sub>2</sub>/Si substrates by pulsed laser deposition //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2023. – Т. 2487. – №. 1. – С. 012038.
183. Морозов В. В., Сobotковский Б. Е., Шейнман И. Л. Методы обработки результатов физического эксперимента // СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2004.
184. Ситникова, В. Е. и др. Практикум по колебательной спектроскопии: Учебное пособие. / Т.Н. Носенко, В.Е. Ситникова, И.Е. Стрельникова, М.И. Фокина– СПб: Университет ИТМО, 2021. – 173 с.
185. Chitturi M. V., Venekahal R. F., Girianna M. Turn-on and turn-off characteristics of incandescent and light-emitting diode signal modules //ITE Journal. – 2005.

186. Marnadu R. et al. Significant enhancement in photosensitivity, responsivity, detectivity and quantum efficiency of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanostructured thin film-based photodetectors through Mo doping developed by spray pyrolysis method //Surfaces and Interfaces. – 2022. – Т. 34. – С. 102366.

187. Богомолов А. Б. и др. Получение флуоресцентных композитных материалов на основе графитоподобного нитрида углерода //Оптика и спектроскопия. – 2020. – Т. 128. – №. 7. – С. 910-913.

188. Бреслер М. С., Гусев О. Б., Теруков Е. И. Краевая электролюминесценция кремния: гетероструктура аморфный кремний–кристаллический кремний //Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – №. 1. – С. 18-20.

189. Федоров И. В. и др. Фотодетекторы на основе пленок однослойных углеродных нанотрубок и J-агрегатов тиамонетинцианина на гибком носителе //Физика и техника полупроводников. – 2015. – Т. 49. – №. 9. – С. 1282-1288.

**ПРИЛОЖЕНИЯ**



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Северо-Восточный федеральный университет  
имени М.К. Аммосова»

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке и инновациям  
Северо-Восточного федерального  
университета имени М.К. Аммосова

Соловьев Е.Э.

« 14 » января 2023 г.

### АКТ

внедрения результатов диссертационной работы

Прокопьева Айсена Руслановича

«Синтез и исследование свойств тонких углеродных пленок, полученных  
методом осаждения в плазме  $\text{CH}_4$  и последующей термообработкой»

Настоящим актом удостоверяется, что результаты диссертационной работы Прокопьева А.Р. «Синтез и исследование свойств тонких углеродных пленок, полученных методом осаждения в плазме  $\text{CH}_4$  и последующей термообработкой», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния, используются в учебном процессе на кафедре «Радиофизика и электронные системы» Физико-технического института Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова при выполнении УИРС, НИРС, выпускных квалификационных работ бакалавров и магистров, обучающихся по направлениям подготовки 03.03.03, 03.04.03 «Радиофизика».

Зав. каф.  
(на правах кафедры)



Жебсаин В.В.