

УДК 533.924, 538.958, 538.975  
DOI 10.25587/SVFU.2022.50.47.004

*А. Р. Прокопьев, Е. П. Неустроев*

Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, г. Якутск, Россия

E-mail: aisenprokopiev@mail.ru

E-mail: neustr@mail.ru

## **Воздействие тепловой и СВЧ-обработки на свойства аморфных алмазоподобных пленок, полученных осаждением в плазме метана**

Аннотация. Благодаря открытию возможности синтеза двумерных материалов, таких как графен, интерес к углеродным пленкам значительно возрос в последние декады. Немаловажным фактором практического использования углеродных пленок является масштабируемость производства. Природные углеродные структуры, такие как алмаз и графит, нашли широкое применение в различных областях сферы деятельности человечества. Популярность этих материалов обусловлена уникальностью связей атомов углерода, находящихся в состояниях с  $sp^2$ - (графит) и  $sp^3$ -гибридизацией (алмаз). Возможность управления отношением долей атомов углерода, находящихся в состоянии  $sp^n$ -гибридизации, способствует получению материалов с контролируемыми свойствами. Хотя существующие методы плазменного осаждения (PECVD) позволяют контролировать рост пленочных структур, все еще остается актуальным вопрос разработки быстрой, дешевой и экологически безопасной техники для синтеза. В работе были исследованы углеродные пленки, сформированные на кремниевых подложках методом двухэтапного последовательного процесса. На первом этапе были получены аморфные углеродные пленки методом осаждения атомов углерода в плазме метана. На втором этапе часть образцов была подвергнута термообработке при температуре 700 °С в течение 30 мин. Другая часть была облучена СВЧ-волнами частотой 2,45 ГГц в течение 5 мин. Для сравнительного анализа синтезированных пленок были проведены измерения спектров комбинационного рассеяния света, рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии и вольтамперных характеристик. Из результатов измерений спектров КРС следует, что сформированные пленки представляют собой нанокристаллическую углеродную структуру с латеральными размерами от 5 до 10 нм. Причем в углеродных пленках, подвергнутых воздействию микроволн, отмечается высокое содержание остаточного гидрогенизированного аморфного углерода (а-С:Н) и более высокое отношение С/О. Исследования влияния освещения галогеновой лампой на вольтамперные характеристики показали, что слоевое сопротивление пленок, облученных СВЧ-волнами уменьшается в 3–4 раза, в то время как в термообработанных образцах сопротивление изменяется только до 10%. В то же время, по абсолютному значению, фототоки для обоих видов образцов имеют одинаковый порядок.

*Ключевые слова:* плазма метана, осаждение углерода, тонкие пленки, аморфный углерод, кристаллизация термообработкой и СВЧ-волнами, алмаз-графитовая структура, графеновые домены, спектры комбинационного рассеяния света, вольтамперная характеристика, фототок.

*Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ «Аспиранты» 19-32-90133 и гранта Главы РС(Я) для молодых ученых, специалистов и студентов, проект “Получение углеродсодержащих пленочных покрытий, осажденных на различные поверхности в плазме метана”.*

*А. Р. Prokopen, E. P. Neustroev*

M.K. Ammosov North-Eastern Federal University, Yakutsk, Russia

E-mail: aisenprokopiev@mail.ru

E-mail: neustr@mail.ru

**The effect of thermal and microwave treatments on the properties of amorphous DLC-films formed by deposition in  $CH_4$  plasma**

**Abstract.** Due to the discovery of the possibility of synthesizing two-dimensional (2D) materials such as graphene, interest in carbon films has increased significantly in recent decades. An important factor in the practical use of carbon films is the scalability of production. Natural carbon structures, such as diamond and graphite, have found wide application in various fields of human activity. The popularity of these materials is due to the uniqueness of the bonds of carbon atoms in the states with  $sp^2$ - (graphite) and  $sp^3$ -hybridization (diamond). The ability to control the ratio of the proportions of carbon atoms in the state of  $sp^n$  hybridization contributes to the production of materials with controlled properties. Although existing methods of PECVD make it possible to control the growth of film structures, the development of a fast, cheap, and eco-friendly technique for synthesis still remains a topical issue. Hence, in this work, the carbon films formed on silicon substrates by a two-step process were studied. The carbon atoms were deposited by the deposition in methane plasma at the first stage. At the second stage, some of the samples annealed at a temperature of 700°C for 30 minutes. The other samples were irradiated with microwave radiation at a frequency of 2.45 GHz for 5 minutes. The methods of Raman, X-ray energy-dispersive spectroscopies, and current-voltage (C-V) characteristics for a comparative analysis of the synthesized films were measured. It follows from the results of measurements of the Raman spectra that the formed films are a nanocrystalline carbon structure with crystallite size ( $L_a$ ) from 5 to 10 nm. Moreover, in carbon films exposed to microwaves, there is a high content of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) and a higher C/O ratio. The effect of illumination with a halogen lamp on the C-V characteristics showed that the sheet resistance of films irradiated with microwave waves decreases by a 3–4 order, while in annealed samples the resistance changes only up to 10%. At the same time, in absolute values, the photocurrents for both types of samples are of the same order.

**Keywords:** methane plasma, carbon deposition, thin films, amorphous carbon, crystallization by annealing, crystallization by microwave radiation, diamond-graphite structure, graphene domains, Raman spectrum, C-V characteristics, photocurrent.

*The study was carried out with the support of the Grant from RFBR “Graduate Students” 19-32-90133 and the Grant of the Head of the Republic of Sakha (Yakutia) for young scientists, specialists and students, the project “Process of Generation of Carbon-containing Film Coatings Deposited on Various Surfaces in Methane Plasma.”*

## Введение

Благодаря открытию возможности синтеза двумерных материалов, таких как графен, интерес к углеродным пленкам значительно возрос в последние декады. Немаловажным фактором практического использования углеродных пленок является масштабируемость производства. В связи с этим в настоящее время наблюдается тенденция к значительному росту количества исследований, связанных с получением углеродных структур различными методами осаждения [1]. Природные углеродные структуры, такие как алмаз и графит, нашли широкое применение в различных областях сферы деятельности человечества. Популярность этих материалов обусловлена уникальностью связей атомов углерода, находящихся в состояниях с  $sp^2$ - (графит) и  $sp^3$ -гибридизациями (алмаз). Такие связи не только обладают высокой энергией, обеспечивающей прочность кристаллической структуры, но и обуславливают другие уникальные свойства, такие как высокие тепло- и электропроводность, химическая устойчивость, фотосенсорные свойства и др. [2–4]. Возможность управления отношением долей атомов углерода, находящихся в состоянии с  $sp^n$ -гибридизацией, способствует получению материалов с контролируемыми свойствами. Таким образом, материалы, сочетающие структуры алмаза и графита, могут обеспечивать как высокую механическую прочность и устойчивость к различным внешним воздействиям [3], так и высокие значения электропроводности и фоточувствительности [1,2].

Для получения алмаз-графитовых структур могут быть использованы методы химического осаждения из газовой фазы (chemical vapor deposition – CVD), в которых в

качестве прекурсоров выступают газообразные формы углеводорода [4,5]. Несмотря на то, что CVD-методы обладают рядом преимуществ, такими, как относительно быстрый синтез, минимальное участие человеческого фактора и возможность проводить крупномасштабное производство тонкопленочных материалов, существуют и недостатки. К таким факторам относятся высокие температуры синтеза ( $> 1000^{\circ}\text{C}$ ) и, связанное с этим, низкая энергоэффективность. Уменьшение температуры синтеза возможно повышением эффективности метода CVD за счет использования плазмы (PECVD) [6]. В то же время, применение плазмы непосредственно в реакционной камере приводит к повышению дефектности синтезируемых пленок [7]. Для устранения этого эффекта плазмы области разложения газа-прекурсора на составляющие компоненты, с одной стороны, и области осаждения и термической кристаллизации, с другой стороны, пространственно разделяют (remote PECVD) [7,8]. Термическую кристаллизацию также возможно проводить и после завершения процесса осаждения углерода [9,10]. В этом случае, спектр возможных способов кристаллизации становится более разнообразным. В частности, в данной работе использован микроволновой нагрев осажденных углеродных пленок. Микроволны частотами в диапазоне от 300 МГц до 300 ГГц (СВЧ-диапазон) находят широкое применение в различных областях таких как телекоммуникации, системы позиционирования, радиолокация и др. Кроме того, СВЧ волны используются для разогрева продуктов питания в домашних условиях, а также материалов в лабораториях и производстве. Микроволновой нагрев имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными методами за счет скорости процесса и передачи энергии от микроволн мишени при минимальном участии среды-посредника. В углеродных материалах основными механизмами нагрева являются межфазная поляризация (поляризация Максвелла Вагнера-Силларса) и джоулев нагрев за счет делокализованных  $\pi$ -электронов [11]. Несмотря на преимущества нагрева СВЧ-волнами, в настоящее время механизм нагрева и кристаллизации аморфных углеродных структур недостаточно изучен и является барьером для широкого практического применения. Таким образом, целью данной работы стал сравнительный анализ свойств двух групп углеродных пленок, синтезированных осаждением в плазме метана. Одна группа была облучена микроволнами, а другая термообработана в ИК-печи.

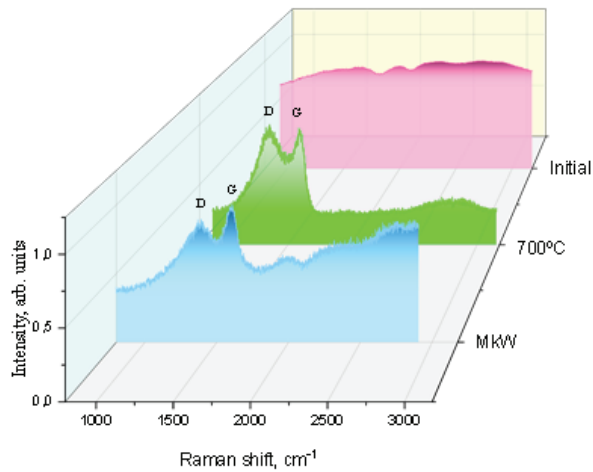
#### **Материалы и методы**

Исходные образцы аморфных углеродных пленок были получены осаждением атомов углерода (C) в индуктивно-связанной плазме метана ( $\text{CH}_4$ ) на поверхность кристаллического кремния. Длительность процесса осаждения в плазме ( $P = 200$  Вт, частота 13,56 МГц) составляла 6 мин. Скорость потока метана была  $60 \text{ см}^3/\text{мин}$  при давлении плазмы в реакционной камере 0,044 мТорр. Полученные образцы были подвергнуты облучению микроволнами в СВЧ-печи (2,45 ГГц) мощностью 700 Вт длительностью 5 мин. Другая часть исходных образцов была термообработана в атмосфере аргона (Ar) при температуре  $700^{\circ}\text{C}$  длительностью 30 мин.

Для исследования были привлечены методы спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) (Ntegra Spectra, NT MDT). Длина волны излучения лазера мощностью 2 Вт составляла 532 нм, диаметр пучка луча не превышал 1 мкм. Элементный состав определен с помощью системы рентгеновского энергодисперсионного анализа (Oxford Instruments). Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) проведены двухзондовым методом в диапазоне напряжений от  $-8$  до  $+8$  В при комнатной температуре. Для освещения использовалась галогеновая лампа с электрической мощностью 36 Вт.

#### **Результаты и обсуждение**

На рис. показаны спектры КРС исследованных образцов. Для исходного образца спектры имеют вид, соответствующий аморфному углероду с высоким содержанием водорода (a-C:H), имеющий широкую полосу рассеяния, начиная от  $1000 \text{ см}^{-1}$  и выше [5].



**Рис.** Спектры комбинационного рассеяния в исходной аморфной углеродной пленке (initial) и в образцах после термообработки при  $T = 700^\circ\text{C}$  длительностью 30 мин ( $700^\circ\text{C}$ ) и воздействия СВЧ-излучения (MkW) в течение 5 мин

**Fig.** Spectra of combination (Raman) scattering in the initial amorphous carbon film (initial) and in samples after thermal treatment at  $T = 700^\circ\text{C}$  with duration of 30 min. ( $700^\circ\text{C}$ ) and after exposure to microwave radiation (MkW) with duration of 5 min.

Термообработка при  $700^\circ\text{C}$  приводит к относительному увеличению интенсивностей D- ( $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ ) и G-пиков ( $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ ), которые проявляются в графитовых кристаллических структурах [6, 7]. Из уменьшения интенсивности КРС при других частотах следует, что количество а-С:Н становится значительно меньше. В образцах, подвергнутых воздействию СВЧ-излучения, также отчетливо проявляются D- и G-пики, что также свидетельствует о графитизации структуры и увеличении доли атомов углерода с  $sp^2$ -гибридизацией. В то же время следует отметить, что в этих образцах остается высоким содержание гидрогенизированного углерода (а-С:Н). Возможно, что длительная тепловая обработка способствует более эффективному удалению водорода из формируемой кристаллической структуры графита.

Из аппроксимаций лоренцианами D- и G-полос спектров КРС были определены отношения интегральных интенсивностей этих пиков ( $I_D/I_G$ ). Для образцов, обработанных при  $T = 700^\circ\text{C}$ , значение  $I_D/I_G$  находилось в диапазоне от 2 до 4. Воздействие СВЧ-излучения привело к величинам  $I_D/I_G = 2,5 \div 3,5$ . Известно, что из отношения основных пиков можно провести оценку размеров доменов графита, присутствующих в структуре исследуемых образцов [8, 9]. Для оценки была использована формула, предложенная в [9]:

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

где  $\lambda$  – длина волны лазерного излучения источника (532 нм). В результате полученные размеры доменов графита находились в диапазоне от 5 до 10 нм.

Из данных измерений рентгеновского энергодисперсионного анализатора были определены химические составы исследуемых углеродных пленок. Было обнаружено,

что углеродные пленки, подвергнутые тепловой обработке, содержат атомы углерода и кислорода (О) в отношении примерно 4:1. В то время, как в образцах после СВЧ-обработки отношение С:О составило 10:1. Следует отметить, что данный метод не чувствителен к содержанию водорода.

Из вольт-амперных характеристик, которые имели линейный вид, были определены сопротивления исследуемых образцов. Исходная аморфная пленка являлась изолятором и имела сопротивление, превышающее  $10^{12}$  Ом. Термообработанные пленки имели слоиое сопротивление несколько десятков кОм на квадрат поверхности, а после СВЧ-обработки – сотни кОм/квадрат. В результате воздействия освещения галогеновой лампой сопротивления углеродных пленок обоих типов уменьшились. Для термически обработанных пленок сопротивление уменьшалось максимально до 10% от исходной величины, в то время как СВЧ-обработка приводит к изменению сопротивления в 3–4 раза. Величина фототока, найденная как разность токов при освещении и в темноте, равнялась ~50 мкА и ~20 мкА при тепловой и СВЧ-обработках соответственно. Высокие значения сопротивлений в пленках, облученных микроволнами, можно объяснить высокой долей содержания аморфного углерода, имеющего низкую электропроводность. С другой стороны, высокое содержание аморфизированного углерода может быть ответственно за более высокую фоточувствительность материала [10].

### Заключение

Из результатов проведенных исследований следует, что как в результате воздействия тепловой обработки при  $T=700^{\circ}\text{C}$  длительностью 30 мин, так и при воздействии микроволн частотой 2,45 ГГц на аморфную углеродную пленку формируются графитовые наноразмерные кристаллические структуры с латеральными размерами от 5 до 10 нм. В спектрах КРС углеродных пленок, подвергнутых воздействию микроволн, наблюдается широкая полоса поглощения, связанная с присутствием значительного количества гидрогенизированного аморфного углерода (а-С:Н). Кроме того, как следует из данных элементного анализа, в полученных пленках отношение С/О составляет 10:1, в то время как после тепловой обработки оно равно 4:1. Исследования влияния освещения галогеновой лампой на вольт-амперные характеристики показали, что слоиое сопротивление пленок, облученных СВЧ-волнами уменьшается в 3–4 раза, когда как в термообработанных образцах сопротивление изменяется только до 10%. В то же время по абсолютному значению фототока для обоих видов образцов имеют одинаковый порядок (десятки мкА). Таким образом, различие свойств исследованных углеродных пленок может быть вызвано влиянием а-С:Н или различием долей С/О. Другим важным фактором может являться изменение отношения атомов углерода, находящихся в состояниях с  $sp^3$  и  $sp^2$ -гибридизаций, при воздействии микроволн и термообработки.

### Л и т е р а т у р а

1. Jia, K. Toward the commercialization of chemical vapor deposition graphene films / K. Jia, J. Zhang, Y. Zhu // *Applied Physics Reviews*. – 2021. – Т. 8. – №. 4. – С. 041306.
2. Яфаров, Р. К. Фазовые превращения и автоэмиссионные свойства алмазграфитовых структур при ионной имплантации азота / Р. К. Яфаров, А. В. Смирнов, А. Р. Яфаров // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2019. – №. 8. – С. 82–85.
3. Hirono, S. Superhard conductive carbon nanocrystallite films. / S. Hirono, S. Umemura, M. Tomita // *Applied Physics Letters*. – 2002. – Т. 80. – №. 3. – С. 425–427.
4. Yamamoto, S. Relationship between tribological properties and  $sp^3/sp^2$  structure of nitrogenated diamond-like carbon deposited by plasma CVD. / S. Yamamoto, A. Kawana, H. Ichimura // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – Т. 210. – С. 1–9.
5. Chu, P. K. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films. / R. K. Chu, L. Li // *Materials Chemistry and Physics*. – 2006. – V. 96. – P. 253–277.

6. Неустроев, Е. П. Оптоэлектронные свойства углеродных пленок, полученных методом осаждения в плазме  $\text{CH}_4$  и последующей термообработкой / Е. П. Неустроев, А. Р. Прокопьев // Вестник СВФУ. – 2021. – № 1 (81) – С. 34–42.

7. Neustroev, E. P. Research of Properties of a Carbon Film Formed in Methane Plasma and the Following Annealing. / E. P. Neustroev, A. R. Prokopyev, S. O. Semenov // IOP Conference Series : Materials Science and Engineering. – 2021. – V. 1079. – No 4. – P. 042086.

8. Sheka, E. F. Graphene domain signature of Raman spectra of  $\text{sp}^2$  amorphous carbons / E. F. Sheka, Y. A. Golubev, N. A. Popova // Nanomaterials. – 2020. – V. 10. – No 10. – P. 2021.

9. Cançado, L. G. General equation for the determination of the crystallite size  $L_a$  of nanographite by Raman spectroscopy / L. G. Cançado, K. Takai, T. Enoki // Appl. Phys. Lett. – 2006. – 88. – 163106.

10. Patsalas, P. Optical properties of amorphous carbons and their applications and perspectives in photonics / P. Patsalas // Thin Solid Films. – 2011. – V. 519. – P. 3990–3996.

## References

1. Jia, K. Toward the commercialization of chemical vapor deposition graphene films / K. Jia, J. Zhang, Y. Zhu // Applied Physics Reviews. – 2021. – T. 8. – № 4. – S. 041306.

2. Yafarov, R. K. Fazovye prevrashcheniya i avtoemissionnye svoystvaalmazografитovyh struktur pri ionnoj implantacii azota / R. K. Yafarov, A. V. Smirnov, A. R. Yafarov // Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovaniya. – 2019. – № 8. – S. 82–85.

3. Hirono, S. Superhard conductive carbon nanocrystallite films. / S. Hirono, S. Umemura, M. Tomita // Applied Physics Letters. – 2002. – T. 80. – № 3. – S. 425–427.

4. Yamamoto, S. Relationship between tribological properties and  $\text{sp}^3/\text{sp}^2$  structure of nitrogenated diamond-like carbon deposited by plasma CVD. / S. Yamamoto, A. Kawana, H. Ichimura // Surface and Coatings Technology. – 2012. – T. 210. – S. 1–9.

5. Chu, P. K. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films. / R. K. Chu, L. Li // Materials Chemistry and Physics. – 2006. – V. 96. – P. 253–277.

6. Neustroev, E. P. Optoelektronnye svoystva ugleodnyh plenok, poluchennyh metodom osazhdeniya v plazme  $\text{SN}_4$  i posleduyushchej termoobrabotkoj / E. P. Neustroev, A. R. Prokop'ev // Vestnik SVFU. – 2021. – № 1 (81) – С. 34–42.

7. Neustroev, E. P. Research of Properties of a Carbon Film Formed in Methane Plasma and the Following Annealing. / E. P. Neustroev, A. R. Prokopyev, S. O. Semenov // IOP Conference Series : Materials Science and Engineering. – 2021. – V. 1079. – No 4. – P. 042086.

8. Sheka, E. F. Graphene domain signature of Raman spectra of  $\text{sp}^2$  amorphous carbons / E. F. Sheka, Y. A. Golubev, N. A. Popova // Nanomaterials. – 2020. – V. 10. – No 10. – P. 2021.

9. Cançado, L. G. General equation for the determination of the crystallite size  $L_a$  of nanographite by Raman spectroscopy / L. G. Cançado, K. Takai, T. Enoki // Appl. Phys. Lett. – 2006. – 88. – 163106.

10. Patsalas, P. Optical properties of amorphous carbons and their applications and perspectives in photonics / P. Patsalas // Thin Solid Films. – 2011. – V. 519. – P. 3990–3996.

---

**ПРОКОПЬЕВ Айсен Русланович** – вед. инженер департамента цифровых технологий, ст. преподаватель кафедры радиофизики и электронных систем СВФУ им. М.К. Аммосова.

E-mail: aisenprokopiev@mail.ru

**PROKOPEV Aisen Ruslanovich** – head engineer, department of IT, senior lecturer of the Department of Radiophysics and Electronic Systems of the M.K. Ammosov North-Eastern Federal University.

**НЕУСТРОЕВ Ефим Петрович** – к.ф.-м.н., доцент кафедры радиофизики и электронных систем ФТИ СВФУ им. М.К. Аммосова.

E-mail: neustr@mail.ru

Neustroev Efim Petrovich – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of the Department of Radiophysics and Electronic Systems of the Institute of Physics and Technology M.K. Ammosov North-Eastern Federal University.