

УДК 538.97;539.23;539.216.1
МРНТИ 29.19.22; 29.19.16

<https://doi.org/10.55452/1998-6688-2025-22-2-322-332>

^{1*}Рягузов А.П.,

к.ф.-м.н., главный научный сотрудник,

ORCID ID: 0000-0002-6255-7299,

*e-mail: ryaguzov_a@mail.ru

²Әсембаева Ә.Р.,

PhD, ст. преподаватель, ORCID ID: 0000-0002-4033-5492,

e-mail: a.assembayeva@satbayev.university

¹Гусейнов Н.Г.,

магистр, научный сотрудник,

ORCID ID: 0000-0003-4804-5323

e-mail: solar_neo@mail.ru

¹Бекмурат Ф.,

магистр физ.-техн. н., научный сотрудник,

ORCID ID: 0000-0002-7136-0404

e-mail: zh.farizal@mail.ru

¹ИНЛЮТ, Казахский национальный университет им. аль-Фараби,

г. Алматы, Казахстан

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

г. Алматы, Казахстан

О ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ГИДРОГЕНИЗИРОВАННЫХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ

Аннотация

В представленной работе рассмотрен синтез аморфных алмазоподобных углеродных пленок магнетронным методом в атмосфере смеси газов $\text{CH}_4 + \text{Ar}$. Синтез алмазоподобных пленок осуществлялся в широком диапазоне температур от 80 °C до 240 °C. Изучена локальная структура синтезированных образцов методом рамановской спектроскопии. Кроме того, изучены механические и оптические свойства полученных тонких пленок алмазоподобного углерода. Показана зависимость исследуемых характеристик от условий синтеза. Выявлено, что температура подложки существенно влияет на формирование структуры и свойства гидрогенизированных алмазоподобных углеродных пленок. Показана зависимость величины запрещенной зоны от температуры подложки. Было выявлено, что ширина запрещенной зоны синтезированных гидрогенизированных образцов уменьшается от 1,78 эВ до 1,63 эВ при увеличении температуры от 80 до 240 °C, которое можно связать с увеличением sp^2 гибридизированных связей и увеличением плотности π -электронных состояний. Показано, что изменение микротвердости гидрогенизированных алмазоподобных углеродных пленок коррелирует с изменением оптической ширины запрещенной зоны. Оценка микротвердости по методу Кнупа показала, что микротвердость гидрогенизированных образцов принимает значения в интервале от $37,5 \times 10^2$ кгс/мм² до $29,5 \times 10^2$ кгс/мм², в зависимости от температуры подложки. Такое изменение микротвердости пленок а-С:Н подтверждает уменьшение sp^3 гибридизированных связей в структуре пленок.

Ключевые слова: гидрогенизированный, алмазоподобная углеродная пленка, рамановская спектроскопия, ширина запрещенной зоны, микротвердость.

Введение

Аморфные гидрогенизированные алмазоподобные углеродные (HDLC) пленки получили широкое распространение в качестве твердых, износостойких и химически инертных покры-

тий для элементов памяти в микроэлектронике, различных механических устройств, а также в качестве просветляющих покрытий для фотоники [1–7]. В то же время еще отсутствует информация о разработках и применении в качестве определенных оптических устройств, в которых возможно была бы трансформация и управление оптическим сигналом [8–9]. Аморфные HDLC пленки относятся к оптическим изотропным покрытиям с определенными оптическими характеристиками: коэффициентом экстинкции, диэлектрической проницаемостью (ϵ), коэффициентом преломления (n), шириной запрещенной зоны (E_g). Для более эффективного управления этими значениями необходимо научиться управлять как формированием структуры HDLC пленок, так и введением примеси [10–11].

На данный момент существует много различных методов синтеза, но они все направлены на формирование определенных свойств получаемых тонких пленок [12–16]. Но существует метод, использование которого позволяет проводить эффективную структурно-примесную модификацию и управлять свойствами синтезируемых пленок. Метод относится к ионно-плазменным, также широко применяемым в промышленности, а именно с применением магнетрона. Магнетронный метод синтеза широко применяется для получения определенных металлических покрытий или, например, получения пленок аморфного кремния в качестве промежуточного слоя в солнечных элементах. В ряде работ приводится информация о невозможности синтеза HDLC пленок магнетронным методом на постоянном токе [17–18]. Поэтому в работе предлагаем к рассмотрению возможности синтеза HDLC пленок на постоянном токе с использованием не постоянного неодимового магнита в магнетроне, а электромагнита.

Графит относится к самым трудно распыляемым материалам. Как известно, его коэффициент распыления – число распыленных атомов на один ион аргона, один из самых низких и составляет 0,4 [19]. В то время как у тугоплавких металлов коэффициент распыления больше 1. Это влияет на скорость распыления и рост пленки. Поэтому время синтеза HDLC пленки составило 50 минут непрерывного распыления графитовой мишени. За данный промежуток времени температура анода увеличивалась до $\sim 100^\circ\text{C}$, что существенно влияло на кинетику рабочего газа в процессе синтеза. Изменение температуры рабочего газа, в свою очередь, существенно влияет на величину тока плазмы, что приводит к изменению задаваемого напряжения. Нестабильность в основных параметрах распыления мишени приводит к изменению условий конденсации на подложку. Поэтому целью работы была разработка магнетрона с электромагнитом, позволяющего контролировать и регулировать ток плазмы и напряжение между анодом и катодом, изменяя магнитное поле. Это позволило в процессе синтеза контролировать постоянство отношения напряженности поля к давлению газа.

Как отмечено в работе [20], простые изменения в структуре локальных связей могут привести к получению разнообразных углеродных материалов как из уже широко известных кристаллических форм, так и из различных разупорядоченных, наноструктурированных и аморфных структур углерода. Такое огромное разнообразие в структуре приводит к существенным отличиям в механических, электронных, электрохимических свойствах и, как следствие, к большому диапазону возможных их применений. И в этом случае особое внимание уделяется управлению свойствами углеродных пленок нанокластерами различной химической природы, что может дать более широкие возможности применения в различных устройствах.

Диэлектрическая проницаемость является одной из важных характеристик вещества и зависит от соотношения sp , sp^2 , sp^3 гибридизированных связей в углеродной матрице. Изменение диэлектрической проницаемости может существенно влиять на свойства нанокластеров и характеристики модифицированных пленок. От значения ϵ зависит коэффициент преломления. Изменение n приводит к изменению коэффициента экстинкции, что, в свою очередь, повлияет на величину ширины запрещенной зоны. Поэтому важно определить условия и режимы синтеза углеродной пленки.

Материалы и методы

Были проведены исследования комбинированного плазменного метода синтеза аморфных гидрогенизированных пленок углерода (a-C:H). Для проведения синтеза тонких гидрогенизированных алмазоподобных пленок использовалась установка магнетронного распыления TSU-600 (Beijing Technology Science Co., Ltd., Китай).

Рабочая камера (рисунок 1) состояла из катода (1), состоящего из плоской круглой мишени углерода, помещенного в магнитное поле (4), анода – заземленное металлическое кольцо (2) и подложкодержателя с регулируемой температурой нагрева (3) и подложкодержателя с регулируемой температурой нагрева.

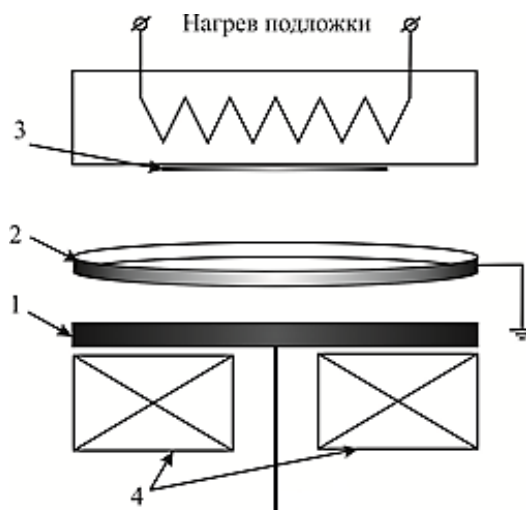


Рисунок 1 – Принципиальная схема рабочей камеры:
1 – катод (углеродная круглая пластина), 2 – анод (металлическое кольцо),
3 – подложка (стекло, кремний), 4 – магнит

Использовался магнетрон с электромагнитом, который мог изменять магнитное поле в диапазоне от 20 до 70 мТл. Такая величина магнитного поля является достаточной для создания стабильной плазмы на постоянном токе.

Синтез пленок a-C:H осуществлялся при давлении $\sim 0,3$ Па на постоянном токе, напряженности поля $\sim 0,3 \times 10^5$ В/м и при температуре кварцевых подложек от 80 °C до 240 °C с интервалом 40 °C.

В качестве катода использовалась графитовая мишень высокой плотности ($1,85$ г/см³). Чистота графита составляла $>99,999$ ат.%. Графитовая мишень радиусом 40 мм и толщиной 2 мм предварительно проходила очистку от примесей методом травления в смеси соляной кислоты, перекиси водорода и дистиллированной воды (20%×20%×60%), после мишень кипятили в дистиллированной воде. Пройдя очистку и промывку в дистиллированной воде, графитовая мишень дополнительно отжигалась в муфельной печи при температуре 500 °C в течение 30 минут.

Пленки a-C:H синтезировались в атмосфере $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ смеси в соотношении $1/4$. Применение метана способствовало дополнительному осуществлению двух механизмов синтеза – плазменно-усиленного химического вакуумного осаждения (PECVD) и термохимического разложения метана на составляющие при достижении температуры подложки 200 °C. Таким образом, при температуре 200 °C и 240 °C участвовало три механизма в формировании структуры пленки. До температуры подложки $T_{\text{sb}} = 200$ °C конденсация атомов на кварцевые и кремниевые подложки осуществлялась одновременно двумя способами: физического ионно-плазменного

распыления ионами аргона графитовой мишени и в результате диссоциации молекул метана в плазме разряда.

Толщина исследуемых пленок определялась на электронном микроскопе Quanta 3D 200i (FEI company, США) на сколе кремниевой пластинки и составляла $\sim 100\div 200$ нм. На рисунке 2 показана морфология и толщина синтезированной при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$

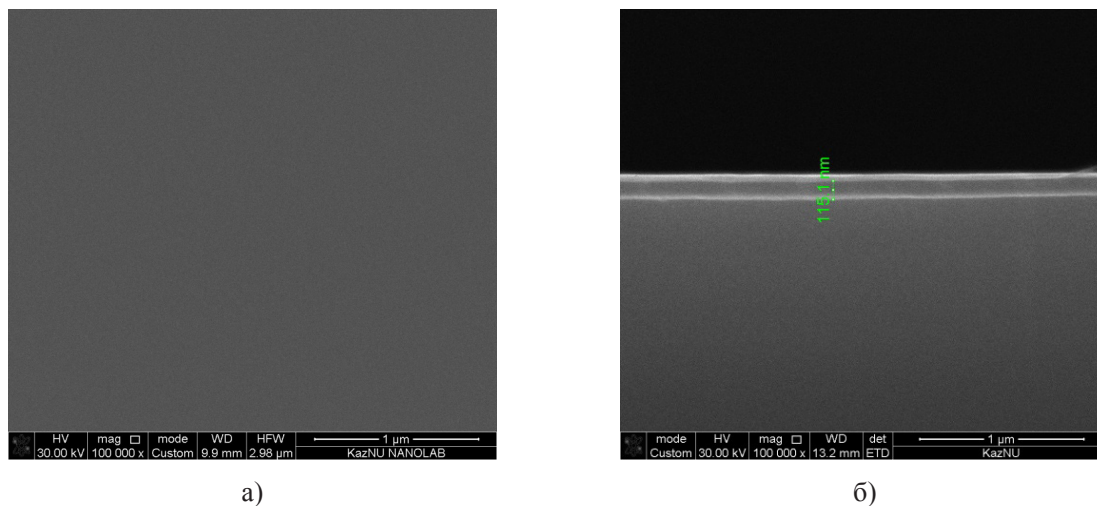


Рисунок 2 – Электронная микроскопия свежего скола кремниевой пластины с пленкой а-С:Н ($T_{\text{sb}} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Были проведены структурные исследования пленок методом рамановской спектроскопии на установке NTegra Spectra (НТ-МДТ, Россия).

Результаты и обсуждения

Исследования спектров рамановской спектроскопии проводились при возбуждении лазером на длине волны 473 нм и времени экспозиции 10 с. На рисунке 3 показаны типичные спектры а-С:Н пленок. Измерения показали, что в достаточно широком интервале температур подложки при синтезе пленок а-С:Н, колебательный спектр в диапазоне частот от 500 см^{-1} до 2000 см^{-1} , состоит из основного пика в области $\sim 1550\pm 15\text{ см}^{-1}$, характеризующего алмазоподобное состояние [20], и небольшого плеча в низкочастотной области при $\sim 1360\text{ см}^{-1}$. Стоит сразу отметить, что увеличение времени экспозиции не приводило к изменению формы и положения основного пика.

Как известно [20–22], основной пик обозначается буквой G (Graphite) и характеризует колебательный процесс двух атомов углерода в sp^2 гибридизации связей на растяжение. Плечо обозначается буквой D (Disordered) и характеризует дыхательную моду гексагональной молекулы, состоящей из шести атомов углерода (C_6).

При более детальном рассмотрении колебательных спектров КРС на рисунке 3 наблюдается существенное изменение положения основной полосы в зависимости от температуры синтеза пленок. Как видно из рисунка, при температуре подложки $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ частота основной полосы возбуждения равна 1545 см^{-1} и плечо в низкочастотной области имеет более чем в два раза меньшее значение по интенсивности относительно основного пика. Неявно выраженный пик в низкочастотной области в виде плеча (D пик) характеризует меру разупорядоченности структуры и изменение отношения sp^2/sp^3 гибридизированных связей [21, 22].

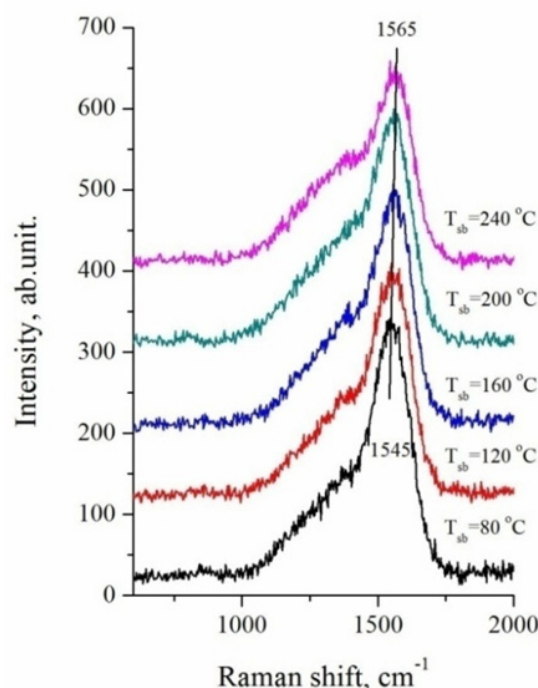


Рисунок 3 – КРС от пленок а-С:Н синтезированных при различных температурах подложки T_{sb}

Положение основного G пика синтезированных пленок а-С:Н при температуре подложки 240 °С смещается на 20 cm^{-1} в высокочастотную область и принимает значение 1565 cm^{-1} . Такое смещение характерно при увеличении в аморфной углеродной матрице sp^2 гибридизированных связей и приводит к графитизации структуры [22, 23]. То есть появляются молекулы и структуры, состоящие из гексагональных колец C_6 . Это подтверждает и плечо в низкочастотной области. D пик имеет более выраженный характер, и его интенсивность примерно в два раза меньше интенсивности основного пика. То есть наблюдается увеличение определенной упорядоченности в структуре пленки, которое обусловлено появлением нанографитовых структур из колец C_6 .

Для подтверждения такого существенного изменения структуры были проведены исследования оптических спектров пропускания и определения ширины запрещенной зоны. Как известно [24], ближний порядок структуры отвечает за формирование энергетического состояния электронов и, соответственно, формирование зонной структуры. А.Ф. Иоффе и А.Р. Регель сделали это заключение на основании того, что длина свободного пробега электронов не может быть меньше длины волны электрона.

Расчет зависимости коэффициента поглощения от частоты прошедшего излучения осуществлялся по квадратичному закону Тауца [25] для разрешенных прямозонных переходов в аморфных веществах. Ширина запрещенной зоны определялась в области коэффициента поглощения $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ при $\alpha \cdot d \sim 1$. На рисунке 4 показана зависимость величины запрещенной зоны от температуры подложки. Из рисунка видно, что значение ширины запрещенной зоны при температуре $T_{sb} = 80^\circ\text{C}$ равно $E_g = 1,78 \text{ эВ}$ и уменьшается до значения $E_g = 1,63 \text{ эВ}$ при температуре $T_{sb} = 240^\circ\text{C}$. Уменьшение ширины запрещенной зоны можно связать с увеличением sp^2 гибридизированных связей и колец C_6 .

Углерод имеет четыре валентных электрона, но при sp^2 гибридации связей остается один не связанный электрон – π -электрон, который осуществляет формирование связи. Но π -электрон слабо связан со структурой и поэтому участвует в формировании края валентной зоны. Таким образом, π связанные и π^* несвязанные состояния электронов формируют края

запрещенной зоны. Уменьшение ширины запрещенной зоны определяется увеличением плотности π -электронных состояний. Это подтверждает соответствующие изменения в положении основной G полосы в спектрах комбинационного рассеяния света и увеличением D пика.

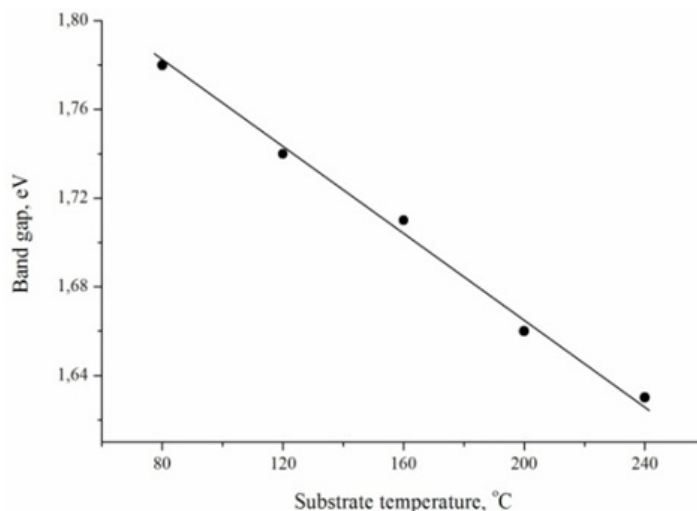


Рисунок 4 – Зависимость запрещенной зоны от температуры синтеза в пленках а-С:Н

Была проведена оценка микротвердости синтезированных пленок по методу Кнупа (НК). Выбор данного метода связан с большей площадью индентера, оставляющего отпечаток в виде ромба и малой глубиной его вдавливания, что очень важно при исследовании микротвердости тонких пленок [26]. Измерение проводилось при нагрузке 0,245 Н. Зависимость микротвердости образцов а-С:Н от температуры подложки приведена на рисунке 5, откуда видно, что изменение НК коррелирует с изменением оптической ширины запрещенной зоны. Такое изменение микротвердости пленок а-С:Н подтверждает уменьшение sp^3 гибридизированных связей и переход в полимерную или графитоподобную фазу.

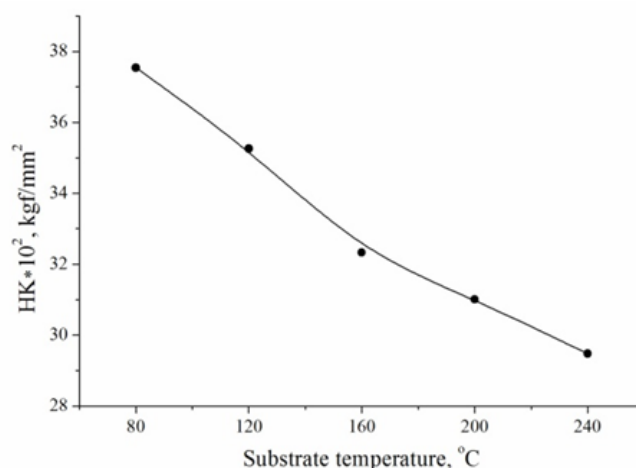


Рисунок 5 – Зависимость микротвердости от температуры подложки синтеза пленок а-С:Н

По шкале Кнупа карбид бора имеет микротвердость примерно равную 25×10^2 кгс/мм², алмаз $\approx 70 \times 10^2$ кгс/мм². Как видим из рисунка 5, значения микротвердости полученных пленок а-С:Н лежат между этими двумя твердыми материалами, а именно принимают значения от

$29,5 \times 10^2$ кгс/мм² до $37,5 \times 10^2$ кгс/мм². Достаточно большие значения микротвердости синтезированных пленок а-С:Н могут говорить о большом процентном содержании sp^3 гибризированных связей.

Для проведения оценки процентного содержания sp^3 гибризированных связей воспользуемся разложением рамановских спектров пленок, синтезированных при температурах подложки 80 °С и 240 °С. Необходимость такого подхода связана с известным из литературы отношением $I(D)/I(G)$, то есть по данному соотношению Туинстра и Кёнинга [27] возможно провести оценку размеров нанокластеров, которые содержатся в аморфной гидрогенизированной углеродной пленке. На рисунке 6 приведено разложение по методу Гаусса спектров комбинационного рассеяния света. Как видно из рисунка 6 (а) и (б), рамановские спектры представляют достаточно сложные по форме пики, поэтому было проведено разложение на простые составляющие с использованием специальной программы OriginPro 8.0, в которой заложен метод разложения по закону нормального распределения (Гауссово разложение).

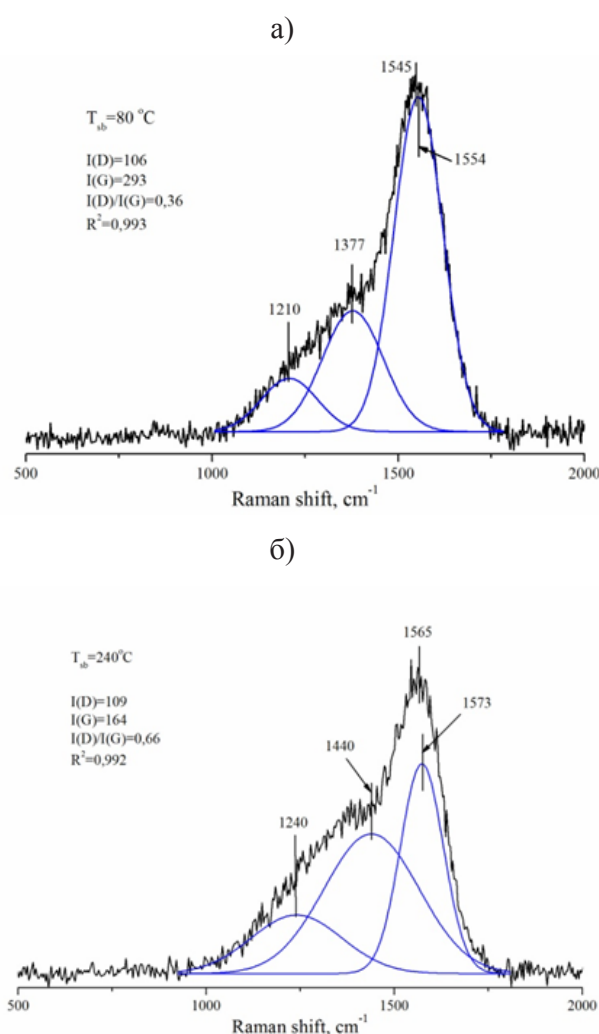


Рисунок 6 – Спектры КРС пленок а-С:Н синтезированных при различных температурах подложки: $T_{sb}=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а) и $T_{sb}=240\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б)

Разложение проводилось по минимальному количеству распределений гауссовых кривых, которые обеспечивают максимальную аппроксимацию описываемой кривой с кривой эксперимента. Достоверность аппроксимации теоретически описываемой кривой на экспериментальную кривую составляла в обоих случаях $>0,99$. Как видно из рисунка, рамановские

спектры разлагаются на три гауссовых пика. Пики при частотах 1554 и 1573 см^{-1} относятся к G пику, при частотах 1377 и 1440 см^{-1} – к D пику. Отношение рассчитанных интенсивностей $I(D)/I(G)$ при температуре подложки $T_{\text{sb}}=80^\circ\text{C}$ составило 0,36, при $T_{\text{sb}}=240^\circ\text{C}$ – 0,66.

Используя литературные данные [22], можно оценить содержание sp^3 гибридизированных связей в синтезированных пленках а-С:Н. Приведенные литературные данные были получены для пленок а-С:Н синтезированных различными методами. Содержание sp^3 гибридизированных связей, как указывалось в работе, определялось методом спектроскопии потерь энергии электронов (EELS) или ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и связывалось с отношением $I(D)/I(G)$. Сопоставляя результаты, полученные нами и представленные в работе [22], можно четко определить, что при температурах подложки 80 $^\circ\text{C}$ в пленках а-С:Н содержится sp^3 гибридизированных связей более 60%, а в пленках, приготовленных при $T_{\text{sb}}=240^\circ\text{C}$, ~50%.

Заклучение

Таким образом, можно заключить, что синтезированные аморфные гидрогенизированные углеродные пленки комбинированным плазменным методом при температурах подложки менее 100 $^\circ\text{C}$ обладают большим процентным содержанием sp^3 гибридизированных связей и их концентрация может достигать до 70%. Такую структуру относят к diamond-like carbon (DLC). Варьируя условиями синтеза, достаточно в широких пределах и контролируя постоянство отношения напряженности электрического поля между анодом и катодом к давлению рабочего газа, возможно получение тонких пленок с заданной структурой и, соответственно, оптическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Biswas H.S., Sharma R., Kumar V., et al. *Nanomaterials and Energy*. – 2023. – Vol. 12. – P. 160–165.
- 2 Dwivedi N., et al. *Anomalous characteristics of nanostructured hydrogenated carbon thin films* // *Materials Chemistry and Physics*. – 2021. – Vol. 262. – P. 124316. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124316>.
- 3 Ohtake N., Tanaka T., Ishikawa Y. et al. *Materials*. – 2021. – Vol. 14. – P. 315.
- 4 Yamamoto S., Nonaka T. *Thin Solid Films*. – 2021. – Vol. 736. – P. 138912.
- 5 Shi B., Zhang L., Wang Q., et al. *Materials Science and Technology*. – 2022. – Vol. 38. – P. 1151–1167.
- 6 Tillmann W., Schmitz H., Müller R., et al. *Diamond and Related Materials*. – 2022. – Vol. 123. – P. 108866.
- 7 Osanai H., et al. *Effects of annealing temperature on the mechanical, optical, and electrical properties of hydrogenated, nitrogen-doped diamond-like carbon films* // *Thin Solid Films*. – 2022. – Vol. 745. – P. 139100. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139100>.
- 8 Zhao Z., Li X., Wang Y., et al. *Optics Express*. – 2020. – Vol. 28. – P. 15573–15586.
- 9 Morichetti F. *Frontiers in Photonics*. – 2024. – Vol. 4. – P. 1336510.
- 10 Lu Y., Chen F., Li Z., et al. *Journal of Materials Science*. – 2022. – Vol. 57. – P. 3971–3992.
- 11 Wiseman C., Patel R., Singh D., et al. *arXiv preprint arXiv:2406.07245*. – 2024.
- 12 Shabbir A., Khan M., Ali S., et al. *Key Engineering Materials*. – 2022. – Vol. 928. – P. 163–175.
- 13 Jurkevičiūtė A., Baltrusaitis J., Petrauskas K., et al. *Materials Chemistry and Physics*. – 2023. – Vol. 309. – P. 128425.
- 14 Zhu W., Su Z., Guo J., et al. *Preparation and characterization of diamond-like carbon (DLC) film on 316L stainless steel by microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD)* // *Diamond and Related Materials*. – 2022. – Vol. 122. – P. 108820. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.108820>.
- 15 Zhao Z., Li X., Wang Y., et al. *Optics Express*. – 2020. – Vol. 28. – P. 15573–15586.
- 16 Morichetti F. *Frontiers in Photonics*. – 2024. – Vol. 4. – P. 1336510.
- 17 Javeed S., Yamin S., Janjua S.A., Yaqub K., Ashraf A., Zeeshan S., Mehmood M., Anwar-ul-Haq M., Ahmad Sh. *Vacuum*. – 2011. – Vol. 86. – P. 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2011.06.005>.
- 18 Zhang Y., Wang Y., Wang S., Wei W., Ge X., Zhu B., Shao J., Wang Y. *Comparison of Carbon Thin Films with Low Secondary Electron Yield Deposited in Neon and Argon* // *Coatings*. – 2020. – Vol. 10. – P. 884. <https://doi.org/10.3390/coatings10090884>.

- 19 <https://www.semicore.com/reference/sputtering-yields-reference>
- 20 Ferrari A.C., Robertson J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon // *Phys. Rev. B.* – 2001. – Vol. 64. – P. 075414. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.075414>.
- 21 Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // *Materials Science and Engineering R.* – 2002. – Vol. 37. – P. 129–281. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0).
- 22 Ferrari A.C. Robertson J. *Philosophical Transactions of the Royal Society A.* – 2004. – Vol. 362. – P. 2477–2512. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1452>.
- 23 Modabberasl A., Rashidi A., Shafiekhani A., et al. *Carbon.* – 2015. – Vol. 94. – P. 485–493.
- 24 Ioffe A.F., Regel A.R. *Progress in Semiconductors.* – 1960. – Vol. 4. – P. 239.
- 25 Таутц Я. Успехи физических наук. – 1968. – Т. 94. – № 3. – С. 501–534.
- 26 Казанцев С.Г., Овчаренко Т.Н. *Вопросы электромеханики.* – 2011. – Т. 123. – С. 41–50.
- 27 Tuinstra F., Koenig J. L. Raman Spectrum of Graphite // *Journal of Chemical Physics.* – 1970. – Vol. 53. – No. 3. – P. 1126–1131. <https://doi.org/10.1063/1.1674108>.

REFERENCES

- 1 Biswas H.S., Sharma R., Kumar V., et al. *Nanomaterials and Energy* 12, 160–165 (2023).
- 2 Dwivedi N., et al. *Materials Chemistry and Physics* 262, 124316 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124316>.
- 3 Ohtake N., Tanaka T., Ishikawa Y., et al. *Materials* 14, 315 (2021).
- 4 Yamamoto S., Nonaka T. *Thin Solid Films* 736, 138912 (2021).
- 5 Shi B., Zhang L., Wang Q., et al. *Materials Science and Technology* 38, 1151–1167 (2022).
- 6 Tillmann W., Schmitz H., Müller R., et al. *Diamond and Related Materials* 123, 108866 (2022).
- 7 Osanai H., et al. *Thin Solid Films* 745, 139100 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139100>.
- 8 Zhao Z., Li X., Wang Y., et al. *Optics Express* 28, 15573–15586 (2020).
- 9 Morichetti F., *Frontiers in Photonics* 4, 1336510 (2024).
- 10 Lu Y., Chen F., Li Z., et al. *Journal of Materials Science* 57, 3971–3992 (2022).
- 11 Wiseman C., Patel R., Singh D., et al., arXiv preprint arXiv:2406.07245 (2024).
- 12 Shabbir A., Khan M., Ali S., et al. *Key Engineering Materials* 928, 163–175 (2022).
- 13 Jurkevičiūtė A., Baltrusaitis J., Petrauskas K., et al. *Materials Chemistry and Physics* 309, 128425 (2023).
- 14 Zhu W., Su Z., Guo J., et al. *Diamond and Related Materials* 122, 108820 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.108820>.
- 15 Zhao Z., Li X., Wang Y., et al., *Optics Express* 28, 15573–15586 (2020).
- 16 Morichetti F., *Frontiers in Photonics* 4, 1336510 (2024).
- 17 Javeed S., Yamin S., Janjua S.A., Yaqub K., Ashraf A., Zeeshan S., Mehmood M., Anwar-ul-Haq M., Ahmad Sh., *Vacuum* 86, 193–200 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2011.06.005>.
- 18 Zhang Y., Wang Y., Wang S., Wei W., Ge X., Zhu B., Shao J., Wang Y. *Coatings* 10, 884 (2020). <https://doi.org/10.3390/coatings10090884>.
- 19 <https://www.semicore.com/reference/sputtering-yields-reference>.
- 20 Ferrari A. C., Robertson J., *Phys. Rev. B* 64, 075414 (2001). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.075414>.
- 21 Robertson J., *Materials Science and Engineering P.* 37, 129–281 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0).
- 22 Ferrari A. C., Robertson J. *Philosophical Transactions of the Royal Society A* 362, 2477–2512 (2004). <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1452>.
- 23 Modabberasl A., Rashidi A., Shafiekhani A., et al., *Carbon*, 94, 485–493 (2015).
- 24 Ioffe A. F., Regel A. R., *Progress in Semiconductors* 4, 239 (1960).
- 25 Таутц Я. Успехи физических наук, 94 (3), 501–534 (1968) [in Russian].
- 26 Kazancev S.G., Ovcharenko T.N., *Voprosy jelektromehaniki* 123, 41–50 (2011) [in Russian].
- 27 Tuinstra F., Koenig J. L., *Journal of Chemical Physics* 53 (3), 1126–1131 (1970). <https://doi.org/10.1063/1.1674108>.

^{1*}Рягузов А.П.,

ф.-м.ғ.к., бас ғылыми қызметкер,

ORCID ID: 0000-0002-6255-7299

*e-mail: ryaguzov_a@mail.ru

²Әсембаева Ә.Р.,

PhD, аға оқытушы, ORCID ID: 0000-0002-4033-5492

e-mail: a.assembayeva@satbayev.university

¹Гусейнов Н.Г.,

магистр, ғылыми қызметкер, ORCID ID: 0000-0003-4804-5323

e-mail: solar_neo@mail.ru

¹Бекмұрат Ф.,

магистр, ғылыми қызметкер, ORCID ID: 0000-0002-7136-0404

e-mail: zh.fariza1@mail.ru

¹АТҰНЗ, эль-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті,

Алматы қ., Қазақстан

²Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті,

Алматы қ., Қазақстан

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯЛАНҒАН АЛМАЗТЕКТЕС ЖҰҚА ҚАБЫҚШАЛАРДЫ ИОНДЫ-ПЛАЗМАЛЫҚ ӘДІСПЕН СИНТЕЗДЕУ ТЕХНОЛОГИЯСЫ

Аңдатпа

Берілген жұмыста $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ газ қоспасында магнетронды әдіс арқылы гидрогенизацияланған аморфты алмазтекес көміртекті қабықшалардың синтезі қарастырылды. Алмазтекес қабықшалар 80°C -тан 240°C -қа дейінгі температура аралығында синтезделді. Синтезделген үлгілердің локалды құрылымы Раман спектроскопиясы әдісімен зерттелді. Сонымен қатар, алынған жұқа алмазтекес көміртекті қабықшалардың механикалық және оптикалық қасиеттері зерттелді. Үлгілердің сипаттамаларының синтездеу шарттарына тәуелділігі көрсетілді. Төсеніш температурасының гидрогенизацияланған алмазтекес көміртекті қабықшалардың құрылымы мен қасиеттеріне айтарлықтай әсер ететіні анықталды. Үлгілердің тыйым салынған аумағы енінің төсеніш температурасына тәуелді екені көрсетілді. Атап айтқанда, төсеніш температурасының 80°C -тан 240°C -қа дейін артуы кезінде тыйым салынған аумақ ені $1,78$ эВ-тан $1,63$ эВ-қа дейін төмендейтіні анықталды. Бұл құбылыс қабықша құрылымындағы sp^2 -гибридтелген түйіндердің артуымен және π -электронды күй тығыздығының ұлғаюымен түсіндіріледі. Сондай-ақ, гидрогенизацияланған алмазтекес көміртекті қабықшалардың микроқаттылығының өзгерісі оптикалық тыйым салынған аумақ енінің өзгерісімен байланыстылығы көрсетілді. Кнуп әдісімен жүргізілген микроқаттылықты бағалау нәтижесінде гидрогенизацияланған үлгілердің қаттылығы төсеніш температурасына байланысты $37,5 \times 10^2$ кгс/мм²-ден $29,5 \times 10^2$ кгс/мм²-ге дейін төмендейтіні анықталды. Бұл синтезделген қабықшалар құрылымындағы sp^3 -гибридтелген байланыстардың азаюын дәлелдейді.

Тірек сөздер: гидрогенизацияланған, алмазтекес көміртекті қабықша, раман спектроскопиясы, тыйым салынған аумақ ені, микроқаттылық.

^{1*}Ryaguzov A.P.,

Cand. Phys.-Math. Sc., Chief Researcher, ORCID ID: 0000-0002-6255-7299,

*e-mail: ryaguzov_a@mail.ru

²Assembayeva A.R.,

PhD, Senior Lecturer, ORCID ID: 0000-0002-4033-5492,

e-mail: a.assembayeva@satbayev.university

¹Guseinov N.R.,

Master, ORCID ID: 0000-0003-4804-5323,

e-mail: solar_neo@mail.ru

¹Bekmurat F.,

Master, ORCID ID: 0000-0002-7136-0404,

e-mail: zh.farizal@mail.ru

¹NNLOT Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

ON THE TECHNOLOGY OF SYNTHESIS OF HYDROGENATED DIAMOND-LIKE THIN FILMS BY ION-PLASMA METHOD

Abstract

This work presents the synthesis of hydrogenated amorphous diamond-like carbon (HDLC) films using a magnetron method in a gas mixture of CH₄+Ar. The synthesis of the HDLC films was carried out over a wide temperature range from 80 °C to 240 °C. The local structure of the synthesized samples was studied using Raman spectroscopy. Additionally, the mechanical and optical properties of the obtained thin diamond-like carbon films were investigated. The dependence of the studied characteristics on the synthesis conditions was demonstrated. It was found that the substrate temperature significantly influences the formation of the structure and properties of hydrogenated diamond-like carbon films. The dependence of the bandgap on the substrate temperature was shown. It was revealed that the bandgap of the synthesized hydrogenated samples decreases from 1.78 eV to 1.63 eV as the temperature increases from 80°C to 240°C. This can be attributed to the increase in sp² hybridized bonds and the growth of π-electron density states. It was also shown that the change in microhardness of hydrogenated diamond-like carbon films correlates with the change in optical bandgap. Microhardness, evaluated using the Knoop method, was found to range from 37.5×10² kgf/mm² to 29.5×10² kgf/mm², depending on the substrate temperature. This change in microhardness confirms the decrease in sp³ hybridized bonds in the film structure.

Keywords: hydrogenated, diamond-like carbon film, Raman spectroscopy, forbidden band width, microhardness.

Дата поступления статьи в редакцию: 18.03.2025