

06

## Влияние условий синтеза на структуру и электронные свойства алмазоподобных углеродных пленок с наночастицами иридия

© Ф. Бекмурат,<sup>1,2</sup> А.П. Рягузов,<sup>1</sup> Р.Р. Немкаева,<sup>1</sup> А.Р. Асембаева,<sup>1,3</sup> Н.Р. Гусейнов,<sup>1</sup> Р.Ж. Ерсайын<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа, Казахский национальный государственный университет им. аль-Фараби, 050012 Алматы, Казахстан

<sup>2</sup> Кафедра физики твердого тела и технологии новых материалов, Казахский национальный государственный университет им. аль-Фараби,

<sup>3</sup> Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, 050000 Алматы, Казахстан

<sup>4</sup> Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, 050010 Алматы, Казахстан  
e-mail: zh.fariza1@mail.ru

Поступило в Редакцию 28 октября 2024 г.

В окончательной редакции 28 октября 2024 г.

Принято к публикации 28 октября 2024 г.

Исследована возможность управления соотношением  $sp^2/sp^3$ -гибридизированных связей алмазоподобных углеродных пленок, модифицированных наночастицами иридия. Алмазоподобные углеродные пленки получены методом магнетронного распыления комбинированной мишени. Методом электронной микроскопии изучены морфология поверхности и элементный состав алмазоподобных углеродных пленок. Исследования поверхности пленок на сканирующем электронном микроскопе показали, что иридий в углеродной матрице формируется в виде наночастиц. Методом комбинационного рассеяния света были проведены исследования локальной структуры аморфных алмазоподобных углеродных пленок в зависимости от условий синтеза и концентрации иридия. Показана зависимость положения  $G$ -,  $D$ -,  $T$ -пигов от условий синтеза и концентрации иридия. Рассчитано соотношение интенсивностей  $I_D/I_G$  и показано изменение ширины на полувысоте  $G$ -пика в зависимости от концентрации иридия. Также показано изменение дисперсии  $G$ -пика от алмазоподобной до графитоподобной фазы с ростом концентрации иридия. Определена ширина запрещенной зоны алмазоподобных углеродных пленок с наночастицами иридия и показана зависимость ширины запрещенной зоны от режимов синтеза и концентрации иридия. Кроме этого, наблюдалась перколяционная проводимость алмазоподобных углеродных пленок с наночастицами иридия пленок при концентрации иридия 0.9 at.%.

**Ключевые слова:** магнетронное распыление, алмазоподобная углеродная пленка, наночастица, иридий, рамановская спектроскопия.

DOI: 10.61011/JTF.2025.02.59733.364-24

### Введение

Алмазоподобные углеродные пленки (DLC) — аморфные материалы, состоящие из гибридизированных  $sp^1$ -,  $sp^2$ - и  $sp^3$ -связей атомов углерода [1]. Благодаря низкому коэффициенту трения, высокой твердости, химической инертности и оптической прозрачности, DLC-пленки находят применение в покрытиях важных устройств и механизмов [2–5].

DLC-пленки модифицируют различными металлами для выявления новых свойств и возможности управления этими свойствами. Модификаторы в DLC-пленках в разной степени могут влиять на величину внутренних напряжений, микротвердости и модуля упругости. А также осаждение DLC-пленок с внедрением различных металлов может значительно улучшить их механические, трибологические и химические свойства.

Некарбидообразующие элементы (например, Ag, Pt, Pd, Ir, Ni), которые не вступают в химическую связь с углеродом при нормальных условиях, приводят к обра-

зованию наночастиц (NPs) из этих металлов в аморфной углеродной матрице. В работе [6] показано влияние наночастиц Cu на трибологические свойства, где сообщается, что NPsCu могут снизить коэффициент трения и значительно уменьшить скорость износа пленок. Также защитная эффективность коррозионной стойкости увеличивается на 4% при добавлении серебра в DLC-пленку [7]. Композитные алмазоподобные углеродные пленки, модифицированные медью и вольфрамом [8], имеют высокую твердость 35 GPa и низкий коэффициент трения, равный 0.14. Введение титана с концентрацией 2.8 at.% в DLC-пленку повышает адгезионную прочность [9]. Добавление никеля в DLC-покрытия [10] увеличивает прочность сцепления с подложками, коррозионную стойкость и повышает износостойкость. В работе [11] показано, что NPsPd перспективны в качестве эффективной добавки для снижения коэффициента трения DLC-пленок.

Немаловажным является изучение электронных свойств DLC-пленок. Соотношение  $sp^2$ - и  $sp^3$ -связей,

присутствующих в DLC-пленках, в значительной степени влияет как на механические свойства, так и на их электронные свойства. Введение некарбидообразующих металлов, таких как Cu, Ag и Au [12], может значительно изменить электропроводность и оптические свойства DLC-пленок. Помимо этого, необходимо понимание электронных процессов, происходящих под действием электрического поля. Также важно знание их зависимости от концентрации модификатора и условий синтеза. Например, удельное электрическое сопротивление алмазоподобных углеродных пленок можно уменьшить на несколько порядков за счет включения в состав пленок различных металлов [13]. Ширина запрещенной зоны DLC-пленок, определенной в работе [14], рассчитанная по соотношению Гауца, изменялась от 2.63 до 1.48 eV с увеличением концентрации Ni. Поверхностный плазмонный резонанс DLC:H-пленок, с содержанием серебра 10 at.% имеет интенсивный пик поглощения в районе 460 nm [15]. В работе авторов [16] показано увеличение проводимости от  $\sim 10^{-6}$  до  $10^2$  S/cm с увеличением концентрации палладия в диапазоне от 0.17 до 1 at.%. С внедрением иридия также наблюдается перколяционный эффект [17], т.е. проводимость увеличивается в  $10^7$  раз при концентрации иридия 0.7 at.%. В работе [18] ширина запрещенной зоны уменьшается с увеличением толщины пленки и содержания Ni.

Иридий как наноразмерный материал слабо изучен. Подобно другим благородным металлам иридий вызывает интерес благодаря своим уникальным физическим, химическим, электронным и каталитическим свойствами. Диспергируемые в воде иридиевые нанокластеры (Ir NCs) [19] обладают лучшей стабильностью и коэффициентом экстинкции, который на два порядка выше, чем у нанокластеров Au. Кроме этого, как показано в работе [19], наблюдается флуоресценция. Полученные данные имеют большие фундаментальные и прикладные значения. Иридий не образует связей с углеродом в процессе синтеза [20], поэтому в аморфной углеродной матрице иридий будет формировать наночастицы, подобно формированию наночастиц золота, серебра и других элементов платиновой группы. Предполагается, что модифицирование наночастицами иридия аморфных DLC-пленок повлияет на распределение электронной плотности состояний в зонной структуре и, как следствие, повлияет на электронные свойства. Таким образом, введение иридия в алмазоподобные углеродные пленки может обнаружить новые свойства синтезируемых пленок и соответственно расширить области их применения.

DLC-пленки получают различными методами синтеза [21–24]. В настоящей работе использовался магнетронный метод осаждения комбинированной мишени на постоянном токе. Преимуществом магнетронного со-распыления по сравнению с другими методами синтеза является возможность контролировать ряд важных параметров, таких как ток плазмы, напряжение и давление рабочего газа в процессе синтеза.

## 1. Материалы и методика эксперимента

DLC-пленки с наночастицами иридия синтезированы на установке TSU600 (Beijing Technol CO., LTD, Китай) в атмосфере аргона (99.9999%) при давлении 0.7 Pa. Осаждение DLC(Ir) пленок проводилось при мощностях плазменного (DC) разряда 17.5, 19.25 и 21 W на подложках из плавленого кварца и кристаллического кремния (100) (Changchun Yutai Optics Co., Ltd., China). Температура подложки контролировалась термопарой и не превышала 50°C. В качестве комбинированной мишени была использована пластина поликристаллического углерода (99.9999 at.%) (Zhongnuo Xin Technology Co. Ltd., China) и отрезки проволоки иридия (99.9 at.%) (Sigma-Aldrich, USA) длиной не более 5 mm, расположенными в зоне эрозии. Подложки очищались в ультразвуковой ванне изопропанола и в тройном составе  $60\text{H}_2\text{O}+20\text{H}_2\text{O}_2+20\text{HNN}_3\text{OH}$ , а затем проходили RF-ионно-плазменную очистку при мощности 15 W и давлении остаточных газов 21 Pa в течении 30 min.

На сканирующем электронном микроскопе Quattro C Thermo Fisher Scientific (FEI) (США) исследована поверхность структуры и определены размеры наночастиц иридия при ускоряющем напряжении 15 kV и давлении остаточных газов  $1.15 \cdot 10^{-3}$  Pa. На СЭМ фотографии, показанной на рис. 1, *a* видно, что чистые DLC-пленки имеют гладкую поверхность без определенных структурных особенностей. При мощности DC-разряда 17.5 W и концентрации иридия при 3.5 at.% как пример на рис. 1, *b* видно, что в углеродной матрице появляются неоднородности по яркости сферической формы, размеры которых изменяются в диапазоне от 37 до 81 nm. Согласно ЭДС анализу можно утверждать, что эти неоднородности являются наночастицами иридия.

Концентрация иридия ( $X_{\text{Ir}}$ ) в матрице DLC-пленок определялась методом ЭДС на приборе EDAX (AMETEC Materials Analysis Division, США) и менялась в диапазоне от 0 до  $3.5 \pm 0.03$  at.% (рис. 2). Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ пленок проводился при 4 и 6 kV, полученных на кремниевых подложках. В ЭДС спектрах чистых аморфных DLC-пленок, изображенной на рис. 2, *a*, фиксируются пики углерода, кремния и кислорода. С внедрением иридия появляется дополнительный пик иридия (рис. 2, *b*). На ЭДС спектре других пиков посторонних элементов не обнаружено.

Влияние концентрации иридия и условий синтеза на локальную структуру пленок изучалось методом комбинационного рассеяния света (КРС). КРС регистрировалась на установке Ntegra Spectra (НТ-МДТ, Россия) с использованием лазеров с длинами волн 473 и 633 nm. Время экспозиции составляло 100 s.

Оптическую ширину запрещенной зоны определяли на основе спектров пропускания и отражения, полученными на спектрофотометре Lambda 35 в диапазоне длин волн от 190 до 1100 nm.

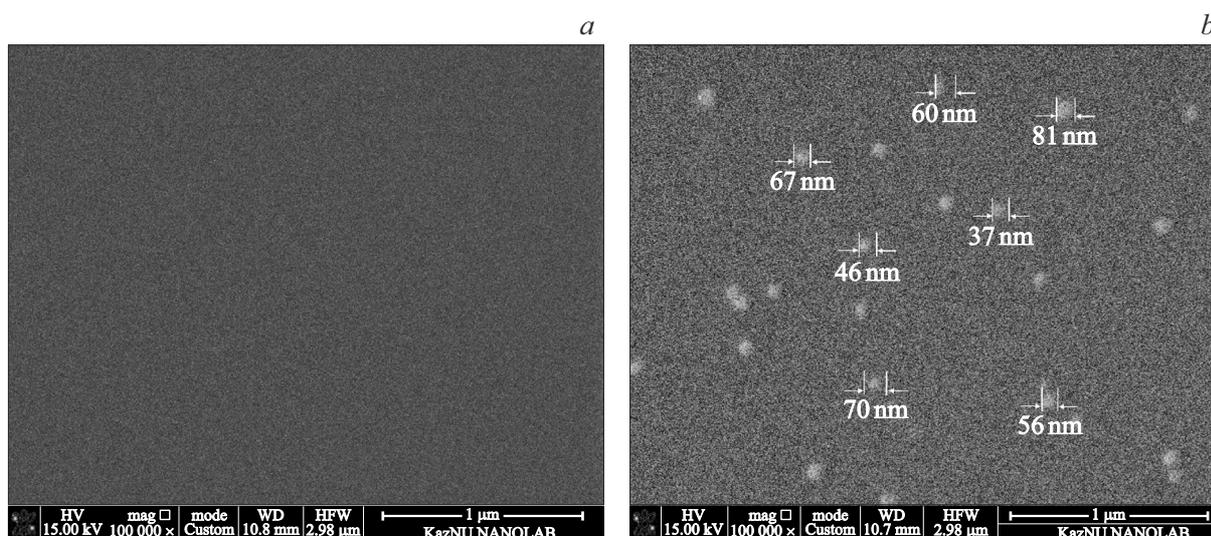


Рис. 1. Изображение DLC-пленок, полученное сканирующим электронным микроскопом:  $X_{Ir}$ , at.‰:  $a$  — 0.00,  $b$  — 3.50.

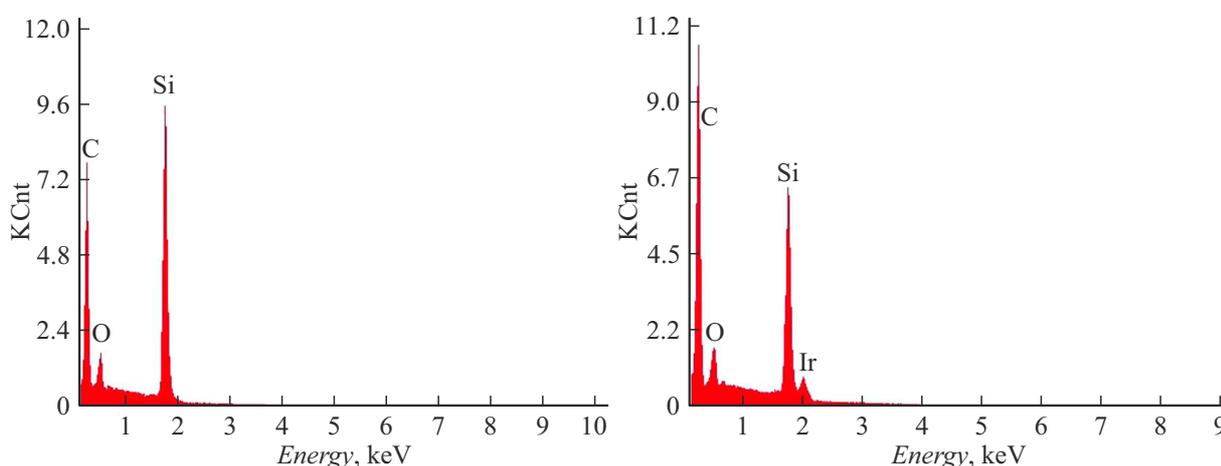


Рис. 2. Энергодисперсионный спектр DLC-пленок при мощности DC-разряда 17.5 W:  $X_{Ir}$ , at.‰:  $a$  — 0.00,  $b$  — 3.50.

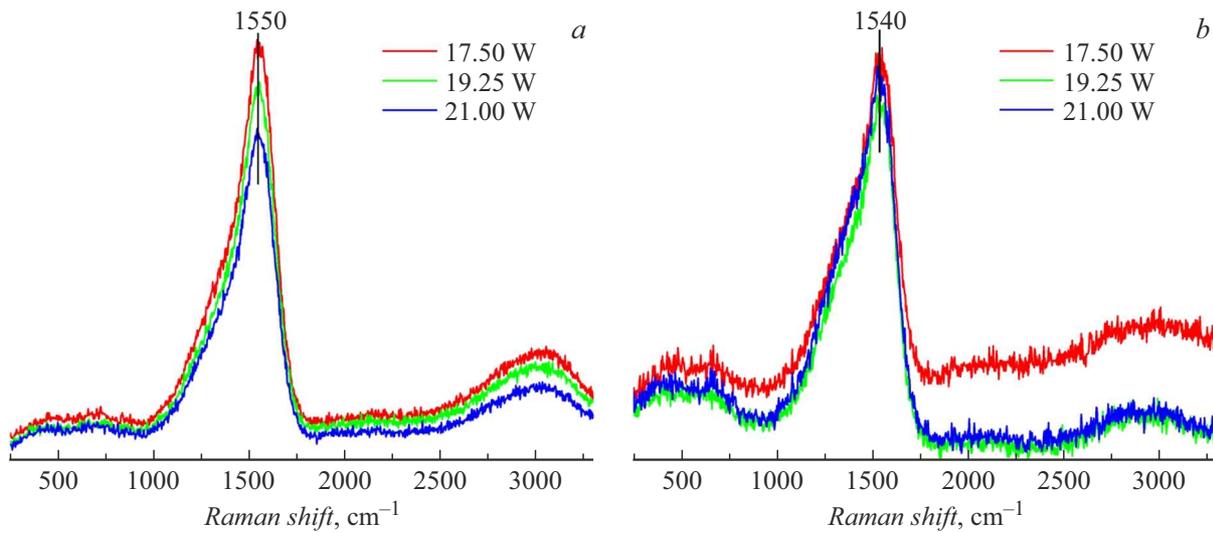
Исследование проводимости и ее температурной зависимости проводили в электрических полях с напряженностью  $E \leq 5 \cdot 10^4$  V/cm в области линейности вольт-амперных характеристик с планарным расположением электродов. Для численного анализа данных и составления графиков использовалась программа Origin2018.

## 2. Комбинационное рассеяние света

Комбинационное рассеяние света является неразрушающим методом, который позволяет определить локальную структуру углеродных пленок и выявить изменение соотношения  $sp^2/sp^3$ -гибридизованных связей. Сечение комбинационного рассеяния света  $sp^2$ -узлов в видимом диапазоне в 50–250 раз превышает сечение рассеяния света  $sp^3$ -узлов [25]. Это связано с высокой подвижностью и поляризуемостью  $\pi$ -электронов, а также большей плотности фоновых состояний в  $sp^2$ -

кластерах [26]. Все эти различия позволяют эффективно использовать метод комбинационного рассеяния света для анализа и характеристики структуры аморфных алмазоподобных углеродных пленок.

Методом КРС проведены исследования влияния мощности плазменного разряда и концентрации иридия на локальную структуру аморфных DLC-пленок. На рис. 3 представлены КРС для чистых и с максимальной концентрацией иридия DLC-пленок, полученных при разных мощностях разряда. Представленные спектры типичны для аморфных углеродных структур с шириной на полувысоте  $\sim 200$ – $250$   $\text{cm}^{-1}$  основного пика. В КРС спектрах чистых DLC-пленок присутствует один основной пик с максимумом вблизи  $1550$   $\text{cm}^{-1}$  и плечом в низкочастотной области вблизи  $1360$   $\text{cm}^{-1}$  (рис. 3,  $a$ ). Подобный спектр характерен для алмазоподобных углеродных пленок с  $sp^3$ -гибридизованными связями более 40% [25–27]. Таким образом, положение основ-



**Рис. 3.** Комбинационное рассеяние света DLC-пленок, полученных при разных мощностях разряда и концентрации иридия.  $X_{Ir}$ , at.%: *a* — 0.00, *b* —  $3.50 \pm 0.03$ .

ного пика в аморфной DLC-пленке будет определяться молекулярными структурными единицами из  $sp^2$ – $sp^3$ -связей. Как видно на рис. 3, *a*, интенсивность KPC спектров чистых DLC-пленок уменьшается по мере увеличения мощности DC-разряда. В спектрах, представленных на рис. 3, *b*, при концентрации иридия  $\approx 3.50 \pm 0.03$  at.% положение максимума также не меняется в зависимости от мощности DC-разряда и составляет  $1540 \text{ cm}^{-1}$ . Но можно видеть существенное уменьшение частоты полосы KPC спектров DLC-пленок с иридием по сравнению с чистыми аморфными DLC-пленками. Кроме этого, видно увеличение интенсивности плеча в низкочастотной области  $1360 \text{ cm}^{-1}$  с внедрением модификатора по отношению к интенсивности основного пика. Поэтому иридий влияет на формирование структуры, уменьшая количество структурных единиц DLC-пленок, фоновый спектр которых характеризуется частотой на  $1540 \text{ cm}^{-1}$ . Во всех KPC спектрах DLC-пленок также наблюдался пик второго порядка в области  $3000 \text{ cm}^{-1}$ .

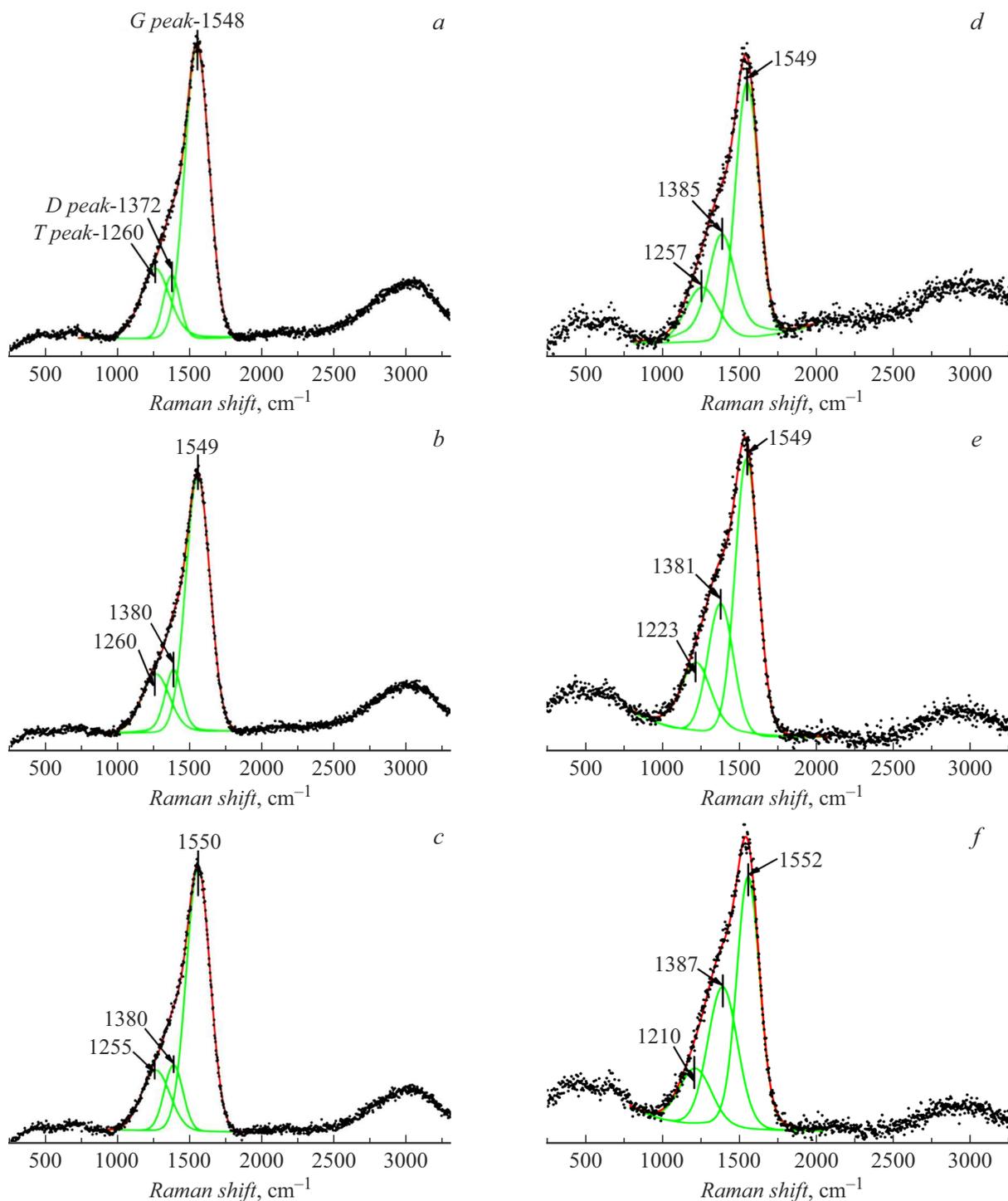
Для детального анализа KPC спектров проводилось их разложение на составляющие по методу Фойгта (рис. 4). Распределение Фойгта представляет собой распределение вероятностей, полученное путем свертки распределения Лоренца и нормального (гауссовского) распределения. Кривые разложения представлены зеленой линией, результирующая кривая обозначена красной линией, экспериментальные данные представлены черными точками. Разложение проводилось по принципу минимального количества пиков разложения, результирующая которых максимально совпадает с экспериментальной кривой. При этом достоверность совпадения составляла  $R^2 > 0.99$ . В результате этого были получены характерные пики *G*, *D* и *T* [1]. *G*-пик соответствует растяжению и сжатию молекул из  $sp^2$ -узлов и определяется в области  $1550$ – $1555 \text{ cm}^{-1}$ .

*D*-пик обусловлен колебаниями гексагональной  $C_6$  молекулы, характеризуемой дыхательной модой в области  $1360$ – $1390 \text{ cm}^{-1}$ . *T*-пик соответствует колебаниям  $sp^3$ -связей тетрагональной структуры и наблюдается в области частот  $1200$ – $1260 \text{ cm}^{-1}$ . Положение, отношение интенсивностей ( $I_T/I_G$ ,  $I_D/I_G$ ) и ширина на полувысоте пика (FWHM) могут использоваться для определения соотношения  $sp^2/sp^3$ -гибридизированных связей.

Положения максимумов *G*-пика в чистой пленке, представленных на рис. 4, *a*–*c*, существенно не меняются с увеличением мощности разряда и находятся при  $\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ . Внедрение иридия не смещает положение *G*-пика (рис. 4, *d*–*f*), при максимальной концентрации  $X_{Ir} \sim 3.5$  at.% принимает положение  $1552 \text{ cm}^{-1}$  в пленках, полученных при 21 W.

Изменение положения *G*-пика в сторону высоких частот говорит о том, что в структуре увеличивается доля  $sp^2$ -узлов [26]. В то же время отношение площадей *G*-пиков с ростом концентрации иридия уменьшается в 2.8 раза в пленках, полученных при мощности разряда 17.5 W. При увеличении мощности разряда наблюдается уменьшение отношения площадей *G*-пиков в 1.99 раз с ростом  $X_{Ir}$ .

В чистых пленках при синтезе 17.5 и 19.25 W положение *T*-пика соответствует значению  $\sim 1260 \text{ cm}^{-1}$ . Дальнейшее увеличение мощности на 1.75 W смещает положение *T*-пика в низкочастотную область и принимает положение  $1255 \text{ cm}^{-1}$ . Введение иридия в матрицу DLC-пленок существенно смещает в низкочастотную область положение *T*-пика. Максимальное смещение *T*-пика при максимальной концентрации Ir наблюдается при мощности 21 W и достигает значения  $1210 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 4, *f*). Также можно говорить об уменьшении площади и интенсивности *T*-пика с увеличением концентрации до 3.5 at.%.



**Рис. 4.** Комбинационное рассеяние света DLC-пленок, расположенных по методу Фойгта: *a-c* — DLC-пленки без иридия, полученные при 17.5, 19.25, 21 W; *d-f* — DLC-пленки с  $X_{Ir} \sim 3.5$  at.%, полученные при 17.5, 19.25, 21 W.

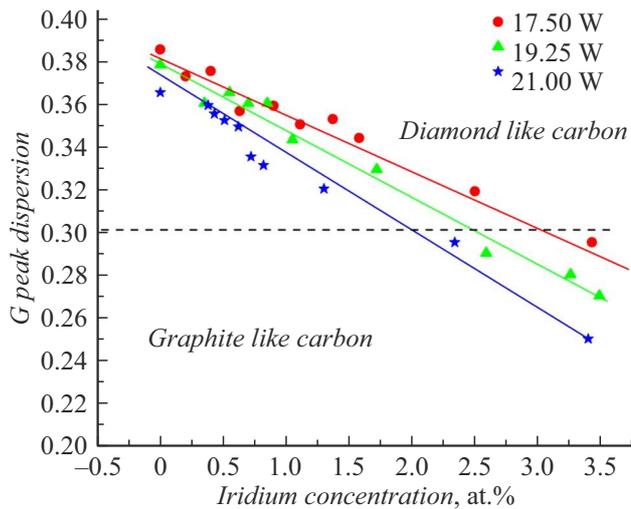
Положение *D*-пика в пленках изменяется в области  $1372-1387 \text{ cm}^{-1}$  в зависимости от условий синтеза. В отличие от интенсивностей *T*- и *G*-пиков интенсивность и площадь *D*-пика растет с ростом  $X_{Ir}$ . Максимальное увеличение площади *D*-пика в 1.79 раз можно видеть в пленках, полученных при мощности 21 W. В работе [27] сообщается, что увеличение интенсивности

*D*-пика связана с ростом числа молекул  $C_6$  с  $sp^2$ -гибризированными связями.

На приведенных КРС спектрах также видно изменение отношения  $I_D/I_G$ , указанное в таблице. В чистых пленках, полученных при мощности синтеза 17.5 W, отношение  $I_D/I_G$  равно 0.14, увеличение мощности плазменного разряда приводит к увеличению  $I_D/I_G$

Зависимость  $I_D/I_G$  и FWHM  $G$ -пика от концентрации иридия DLC-пленок

Мощность плазменного разряда, W	$X_{Ir} = 0.00 \text{ at.}\%$		$X_{Ir} = 3.5 \text{ at.}\%$		$\Delta \text{FWHM } (G)$
	FWHM $G$ -пика, $\text{cm}^{-1}$	$I_D/I_G$	FWHM $G$ -пика, $\text{cm}^{-1}$	$I_D/I_G$	
17.5	198	0.14	177	0.5	21
19.25	195	0.19	174	0.63	21
21	193	0.19	170	0.75	23



**Рис. 5.** Дисперсия  $G$ -пика DLC-пленок в зависимости от концентрации иридия и мощности плазменного разряда.

до 0.19, т.е. увеличение отношения  $I_D/I_G$  указывает на увеличение числа молекул  $C_6$ . При внедрении иридия при концентрации 3.5 at.% и мощностях синтеза 17.5 и 21 W отношение  $I_D/I_G$  увеличивается от 0.5 до 0.75 соответственно. Отношение  $I_D/I_G$  увеличивается по мере увеличения числа колец  $C_6$  в кластере и уменьшении доли цепных групп [28]. Это связано с тем, что пик  $D$  ассоциируется с упорядочением расположения атомов в аморфной структуре, а пик  $G$  — с разупорядочением структуры. Приведенные исследования показали, что иридий влияет на формирование локальной атомной структуры DLC-пленок.

В КРС спектрах для DLC-пленок ширина на полувысоте (FWHM)  $G$ -пика является важным параметром, который дает информацию о структурных и дефектных характеристиках материала. Уменьшение FWHM  $G$ -пика указывает на рост размеров упорядоченных структур, которые могут состоять как из  $sp^2$ - так и  $sp^3$ -узлов. Для пленок, полученных с увеличением мощности DC-разряда чистых и с примесью иридия, изменения значения FWHM ( $G$ ) пиков, соответственно уменьшаются, как показано в таблице, на 21, 19 и 23  $\text{cm}^{-1}$ .

В результате исследования КРС с использованием разных лазеров (473 и 633 nm) также была рассчитана дисперсия  $G$ -пика ( $dispG$ ) [29,30]. Положение  $G$ -пика

увеличивается с уменьшением длины волны возбуждения. В работе [30] авторы определили дисперсию  $G$ -пика как функцию скорости изменения положения  $G$ -пика от длины волны возбуждения по уравнению (1). Изменение  $dispG$  указывает на изменение соотношения  $sp^2/sp^3$ -гибридизации. На рис. 5 показано изменение дисперсии  $G$ -пика в зависимости от концентрации иридия полученных при разных мощностях:

$$G \text{ disp} \left( \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{nm}} \right) = \frac{G_{\text{pos}}(473 \text{ nm}) - G_{\text{pos}}(633 \text{ nm})}{(633 - 473) \text{ nm}}. \quad (1)$$

Расчет  $dispG$  показал (уравнение (1)), что увеличение концентрации иридия приводит к ее уменьшению от 0.38 до 0.25  $\text{cm}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$ , и подобное изменение наблюдается при разных мощностях синтеза. В работе [29] из приведенных данных следует, что при значении  $dispG$  меньше 0.3  $\text{cm}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$  происходит увеличение количества  $sp^2$ -узлов и увеличение содержания в аморфной матрице кластеров из шестигранных упорядоченных колец из атомов углерода. При значении  $dispG \geq 0.3 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$  в пленке преобладают  $sp^3$ -гибридизированные атомы углерода. Максимальное изменение  $dispG$  наблюдается при мощности DC-разряда синтеза 21 W.

### 3. Оптические свойства

Используя значение соотношения  $I_D/I_G$ , можно рассчитать размер графитовых кластеров. Согласно работе [27], авторы связывают отношение интенсивностей  $D$ - и  $G$ -пиков в спектре КРС с линейными размерами  $L_a$  графитовых кластеров. В ранней работе [31] размеры кластеров в получаемых пленках были определены и составляли от 6 до 12 Å, поэтому, используя выражение (2), оценили размеры графитовых включений  $L_a$  в матрице алмазоподобной пленки, согласно [27]:

$$\frac{I_D}{I_G} = C_1(\lambda) L_a^2, \quad (2)$$

где  $C_1(\lambda)$  — параметр, зависящий от длины волны света.

По уравнению (2) были рассчитаны размеры кластеров, которые изменяются в диапазоне от 6 до 13 Å в зависимости от концентрации иридия и мощности синтеза. Изменение размеров углеродных кластеров и

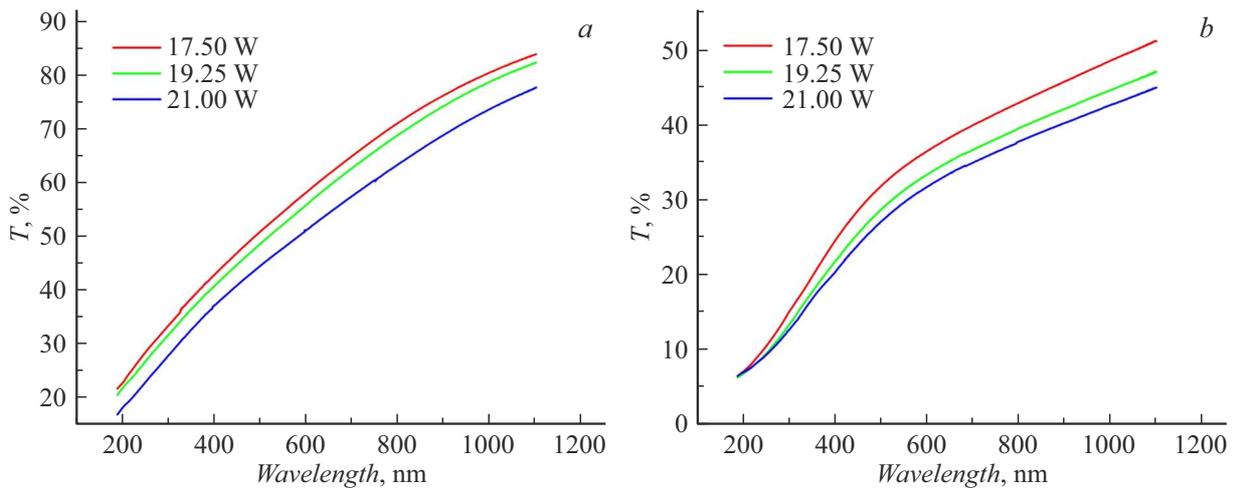


Рис. 6. Спектры пропускания DLC-пленок, полученные при разной мощности разряда,  $X_{Ir}$ , at.‰: *a* — 0.00, *b* —  $3.50 \pm 0.03$ .

концентрации иридия влияет на распределение плотности электронных состояний и, как следствие, на проводимость и оптические свойства.

Величина оптической ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ), рассчитанная по спектрам пропускания и отражения, является структурно чувствительным параметром. Таким образом, можно проводить оценку соотношения  $sp^2/sp^3$ -гибридизированных связей в зависимости от  $E_g$ .  $E_g$  аморфных DLC-пленок значительно меньше, чем у алмаза ( $\sim 5$  eV), так как плотность электронных состояний краев энергетических зон формируется  $\pi$ -электронами  $sp^2$ -узлов [32]. Переходы между разрешенными состояниями определяют оптические свойства и ширину запрещенной зоны.

На рис. 6 показано как влияет мощность плазменного разряда на спектры пропускания как чистых, так и с концентрацией иридия DLC-пленок. На рис. 6, *a* видно, что наибольшая прозрачность наблюдается у чистой DLC-пленки, полученной при мощности 17.5 W. Увеличение мощности разряда до 21 W приводит к уменьшению спектров пропускания. В области спектра от 200 до 1100 nm пропускание света в пленках, полученных при мощности 17.5 W, уменьшается с 84 до 22%. При увеличении мощности синтеза на 3.5 W пропускание уменьшается с 77 до 16%. По сравнению с чистой пленкой, пленки с добавлением иридия, представленные на рис. 6, *b*, обладают меньшей прозрачностью в данной области спектра. В этой же области спектра пропускание пленок с наночастицами иридия, полученных при 17.5 W, меняется от 51 до 6%. С увеличением мощности плазменного разряда до 21 W пропускание уменьшается от 44 до 6%.

В работе  $E_g$  была рассчитана в области коэффициента поглощения  $\alpha \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$  [31]. Зависимость поглощения от энергии проходящего света подчиняется квадратичному закону поглощения:

$$\alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^2. \quad (3)$$

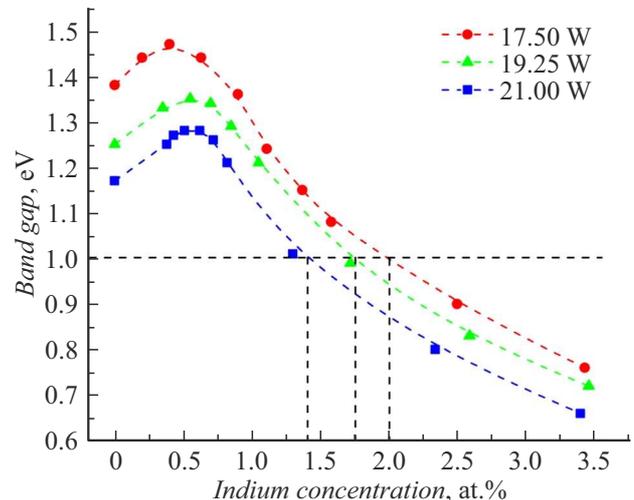
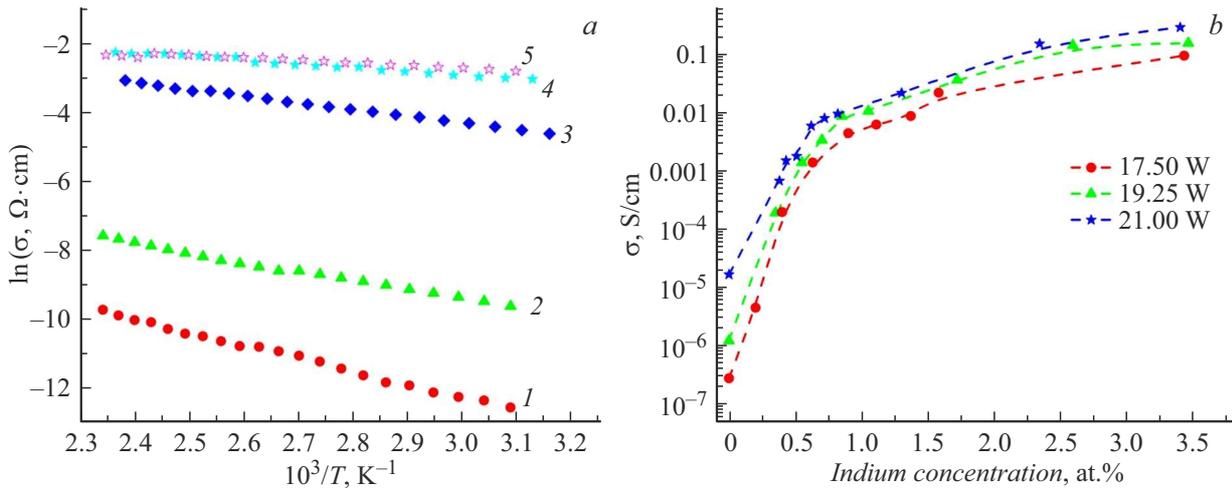


Рис. 7. Зависимость  $E_g$  от концентрации иридия и мощности синтеза.

Как известно [33,34], экстраполяция линейной зависимости  $\sqrt{\alpha h\nu}$  с осью абсцисс  $h\nu$  позволяет определить ширину запрещенной зоны  $E_g$ . Зависимость ширины запрещенной зоны от концентрации иридия и мощности разряда представлена на рис. 7. В чистых образцах с увеличением мощности разряда от 17.5 до 21 W  $E_g$  изменялась от 1.38 до 1.17 eV соответственно. Введение иридия примерно до 0.42 at.‰ при мощности 17.5 W приводит к увеличению ширины запрещенной зоны до 1.46 eV. Подобная картина наблюдается и при мощностях синтеза 19.25 и 21 W. При этом нужно отметить, что увеличение мощности приводит к увеличению изменения  $E_g$ , и при 21 W изменение  $E_g$  составляет 0.11 eV. Такое увеличение ширины запрещенной зоны указывает на изменение плотности электронных состояний краев зон. Примерное такое поведение было обнаружено



**Рис. 8.** *a* — зависимости проводимости от температуры при мощности DC-разряда 17.5 W ( $X_{\text{Ir}}, \text{at.}\%$ : 1 — 0.00, 2 — 0.63, 3 — 1.11, 4 — 2.5, 5 — 3.43), *b* — зависимости проводимости концентрации иридия в DLC(Ir) пленках, приготовленных при разной мощности DC-разряда.

в  $a\text{-C:H}\langle\text{Sn}_x\rangle$  пленках при увеличении концентрации олова до  $\sim 1 \text{ at.}\%$  [35].

Таким образом, изменение концентрации занятых  $\pi$ -состояний  $sp^2$ -узлов углерода существенно зависит от концентрации и свободных энергетических состояний  $5d$  оболочки иридия. Можно предположить, что наночастицам иридия при малых концентрациях выгоднее формировать простую кубическую структуру, а не гранцентрированную кубическую решетку (ГЦК). Это может привести к изменению распределения плотности электронных состояний у иридия. Поэтому возможно при малых концентрациях  $5d$  незаполненных состояний электронной оболочки иридия энергетически лежат ниже занятых  $\pi$ -состояний  $sp^2$ -узлов углерода. Поэтому  $\pi$ -электрону выгоднее перейти на свободный  $5d$  уровень иридия и таким образом заполнить уровень. Это и приводит к изменению плотности электронных состояний и расширению запрещенной зоны. Дальнейшее увеличение концентрации иридия приводит к плавному спаду значения  $E_g$ . Такое изменение  $E_g$ , по-видимому, связано с формированием определенной концентрации как  $sp^2$ -узлов, так и размеров наночастиц иридия. Увеличение  $sp^2$ -узлов и это подтверждает разложение спектров КРС, приводит к увеличению концентрации занятых  $\pi$ -состояний. Кроме этого, увеличение размеров наночастиц иридия формирует структуру ГЦК, в которой  $5d$  оболочка энергетически сравнима и даже больше по энергии плотности состояний с формируемыми  $sp^2$ -узлами. В материалах с высокой концентрацией  $sp^2$ -кластеров ширина запрещенной зоны уменьшается, так как плотность  $\pi$  — занятых,  $\pi^*$  — свободных состояний увеличивается. В работе [27] сообщается, что увеличение содержания  $sp^2$ -узлов приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны. Дополнительно в формировании зонной структуры участвуют и наночастицы иридия. При максимальной концентрации иридия  $\sim 3.5 \text{ at.}\%$  наблюдается уменьше-

ние ширины запрещенной зоны до 0.75 и 0.65 eV при мощности синтеза 17.5 и 21 W соответственно.

#### 4. Электрические свойства

DLC-пленки обычно характеризуются высоким удельным электрическим сопротивлением в широком диапазоне значений от  $10^2$  до  $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  в зависимости от метода осаждения и условий синтеза [36,37]. Электрическое сопротивление DLC-пленок можно уменьшить на несколько порядков за счет включения в состав пленок металлов или наночастиц металлов. Проводимость определяется сложным взаимодействием между  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизованными связями и наличием различных структурных дефектов и кластеров. DLC-пленки с высоким содержанием  $sp^2$ -узлов образуют графитоподобные кластеры, в которых  $\pi$ -электроны свободны и с меньшей энергией активации становятся электронами проводимости. Такие кластеры формируют проводящие пути в матрице. Рассчитанные размеры нанокластеров из  $sp^2$ -узлов изменяются в зависимости от условий синтеза и концентрации иридия. Увеличение мощности синтеза и концентрации иридия приводит к увеличению размеров нанокластера из  $sp^2$ -узлов. Нанокластеры из  $sp^2$ -узлов и наночастицы иридия являются островками проводимости в аморфной алмазоподобной углеродной матрице с  $sp^3$ -гибридизацией C—C-связей. В такой аморфной DLC-пленке может осуществляться как прыжковая, так и туннельная проводимость между проводящими наночастицами и нанокластерами. Как было определено, температурная зависимость проводимости подчиняется закону Аррениуса, а именно

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_\sigma}{kT}\right]. \quad (4)$$

В DLC(Ir) пленках осуществляется активационный механизм проводимости, как определено выше, ширина запрещенной зоны меняется от 0.6 до 1.5 eV в зависимости от концентрации иридия. В качестве примера на рис. 8, а приведена зависимость  $\ln(\sigma) = f(1000/T)$ , которая подтверждает экспоненциальный характер проводимости. Температурная зависимость проводимости на рис. 8, а приведена для пленок, полученных при мощности DC-разряда 17.5 W.

В настоящей работе были проведены исследования проводимости ( $\sigma_r$ ) при 300 K. Зависимость  $\sigma$  от концентрации иридия представлена на рис. 8, b, где видно, что концентрационная зависимость проводимости DLC-пленок изменяется не линейно, а по экспоненте. Такое экспоненциальное изменение проводимости описывается перколяционным механизмом проводимости [16,38,39]. Как видно на рис. 8, b, в DLC(Ir) пленках, синтезированных при мощности DC-разряда 17.5 W, зависимость  $\sigma_r$  от концентрации иридия в диапазоне от 0 до 0.9 at.% показала существенное увеличение проводимости в  $\sim 10^5$  раз. Синтез DLC(Ir) пленок при мощностях DC-разряда 19.25 и 21 W приводит к изменению проводимости  $\sim 10^4$  и  $\sim 10^3$  раз соответственно. Дальнейшее увеличение концентрации иридия от 0.9 до 3.5 at.% приводит к насыщению значений проводимости и  $\sigma$  плавно возрастает на порядок до значения  $\sim 0.1$  S/cm. Таким образом, видим изменение проводимости от  $\sim 2 \cdot 10^{-7}$  до 0.1 S/cm в диапазоне изменения концентрации иридия до 3.5 at.%, т. е. в  $\sim 10^6$  раз.

Таким образом, на проводимость влияют условия синтеза и иридий. Увеличение числа  $sp^2$ -узлов приводит к увеличению размеров кластеров, которые являются проводниками для электронов. Кроме этого, также принимают участие в переносе носителей заряда и наночастицы иридия.

## Заключение

В работе изучены локальная структура и электронные свойства аморфных DLC-пленок с наночастицами иридия, полученных в разных условиях синтеза. Сканирующая электронная микроскопия показала, что иридий входит в углеродную матрицу в качестве изолированных наночастиц. Размер и количество иридиевых наночастиц увеличивается с ростом его концентрации. Как показали исследования КРС увеличение мощности плазменного разряда приводит к увеличению  $sp^2$ -узлов, но более существенно на формирование кластеров из  $sp^2$ -узлов влияют наночастицы иридия в процессе синтеза. Определена ширина запрещенной зоны аморфных DLC(Ir) пленок и показано влияние атомов иридия на формирование плотности электронных состояний краев зон. Кроме этого, в работе показано существенное изменение проводимости синтезируемых аморфных DLC(Ir) пленок, которая описывается перколяционным механизмом проводимости. Таким образом, показана возможность су-

щественно влиять на структуру и электронные свойства аморфных алмазоподобных тонких пленок.

## Финансирование работы

Исследование было профинансировано Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP19676270).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] J. Robertson. Phys. Stat. Sol. (A), **205** (9), 2233 (2008). <https://doi.org/10.1002/pssa.200879720>
- [2] А.И. Охупкин, П.А. Юнин, Е.А. Архипова, С.А. Краев, С.А. Королев, М.Н. Дроздов, В.И. Шашкин. ФТП, **54** (9), 865 (2020). DOI: 10.21883/ФТП.2020.09.49822.14
- [3] В.А. Власенко, С.Н. Беляев, А.Г. Ефимов, Э.А. Ильичев, М.Д. Маленкович, В.Э. Немировский, Э.А. Полторацкий, А.В. Горячев, А.Ф. Попков, Г.В. Фролова, М.Л. Шупегин, Письма в ЖТФ, **35** (15), 105 (2009).
- [4] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (Academic Press, London, 1996)
- [5] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, A.K. Geim. Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., **102** (30), 10451 (2005). <https://doi.org/10.1073/pnas.0502848102>
- [6] D. Li, N. Kong, R. Li, B. Zhang, Y. Zhang, Zh. Wu, Q. Zhang. Surf. Topography: Metrology and Properties, **9** (4), (2021). DOI: 10.1088/2051-672X/ac4086
- [7] P.A. Radi, L. Vieira, P. Leite, V.J. Trava-Airoldi, M. Massi, D.A.P. Reis. Surface Topography: Metrology and Properties, **12** (1), 10 (2024). DOI: 10.1088/2051-672X/ad2ebe
- [8] Kunming Gu, Yi Zheng, Junxuan Luo, Xiande Qin, Xinge Yang, Nadeem Abbas, Jiaoning Tang. Mater. Res. Express, **6** (8), 2019. DOI: 10.1088/2053-1591/ab197b
- [9] Yeong Ju Jo, Teng Fei Zhang, Myoung Jun Son, Kwang Ho Kim. Appl. Surf. Sci., **433**, 1184 (2018). DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.10.151
- [10] Shuling Zhang, Shuaizheng Wu, Tenglong Huang, Xiangdong Yang, Feng Guo, Bo Zhang, Wenjie Ding. Coatings, **13** (10), 1743 (2023). <https://doi.org/10.3390/coatings13101743>
- [11] Haibo Sun, Lv Yang, Huaichao Wu, Limei Zhao, Bin Ji. Appl. Surf. Sci., **641**, 158545 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158545>
- [12] A.F. Yetim, H. Kovaci, A.E. Kasapoğlu, Y.B. Bozkurt, A. Çelik. Diamond and Related Mater., **120**, 108639 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108639>
- [13] A. Modabberas, P. Kameli, M. Ranjbar, H. Salamati, R. Ashiri. Carbon, **94**, 485 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.06.081>
- [14] B. Pandey, S. Hussain. J. Phys. Chem. Solids, **72** (10), 1111 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.jpms.2011.06.003>
- [15] B. Ghos, F. Guzmán-Olivos, R. Espinoza-González. Mater. Sci., **52**, 218 (2017).

- [16] A.P. Ryaguzov, R.R. Nemkayeva, N.R. Guseinov, A.R. Assembayeva, S.I. Zaitsev. *J. Non-Crystalline Solids*, **532**, 119876 (2020).  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119876>
- [17] F. Bekmurat, R.R. Nemkayeva, N.R. Guseinov, M.M. Myrzabekova, A.P. Ryaguzov. *Mater. Today: Proceed.*, **25**, 13 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.10.129>
- [18] Elnaz Mohammadini, Seyed Mohammad Elahi, Sheila Shahidi. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **74**, 7 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.10.003>
- [19] Raviraj Vankayala, Ganesh Gollavelli Badal Kumar Mandal. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **24**, 1993 (2013). DOI: 10.1007/s10856-013-4952-z
- [20] А.Л. Ивановский. *Успехи химии*, **78** (4) (2009).
- [21] A. Modabberasl, P. Kameli, M. Ranjbar, H. Salamati, R. Ashiri. *Carbon*, **94**, 485 (2015).  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.06.081>
- [22] R.A. Alawajji, G.K. Kannarpady, Z.A. Nima, N. Kelly, F. Watanabe, A.S. Biris. *Appl. Surf. Sci.*, **437**, 429 (2018).  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.058>
- [23] А.И. Охапкин, М.Н. Дроздов, П.А. Юнин, С.А. Краев, Д.Б. Радищев. *ФТП*, **57** (5), 309 (2023).  
DOI: 10.21883/FTP.2023.05.56195.09k
- [24] П.А. Юнин, А.И. Охапкин, М.Н. Дроздов, С.А. Королев, Е.А. Архипова, С.А. Краев, Ю.Н. Дроздов, В.И. Шашкин, Д.Б. Радищев. *ФТП*, **54** (9), 855 (2020).  
DOI: 10.21883/FTP.2020.09.49820.12
- [25] J. Robertson. *Semicond. Sci. Technol.*, **18**, 12 (2003).  
DOI: 10.1088/0268-1242/18/3/302
- [26] J. Robertson. *Mater. Sci. Eng. R*, **37** (4–6), 129 (2002).  
[https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0)
- [27] A.C. Ferrari, J. Robertson. *Phys. Rev. B*, **61** (20), 14095 (2000). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>
- [28] F.C. Tai, S.C. Lee, C.H. Wei, S.L. Tyan. *Mater. Transactions*, **47** (7), 1847 (2006). DOI: 10.2320/matertrans.47.1847
- [29] C. Casiraghi, F. Piazza, A.C. Ferrari, D. Grambole, J. Robertson. *Diamond & Related Mater.*, **14**, 1098 (2005).  
DOI: 10.1103/PhysRevB.72.085401
- [30] J. Robertson, A.C. Ferrari. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **362**, 2477 (2004). <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1452>
- [31] А.П. Рязузов, Р.Р. Немкаева, О.И. Юхновец, Н.Р. Гусейнов, С.Л. Михайлова, Ф. Бекмурат, А.Р. Асембаева. *Опт. и спектр.*, **127** (2), 251 (2019).  
DOI: 10.21883/OS.2019.08.48037.33-19
- [32] J. Robertson, E.P. O'Reilly. *Phys. Rev. B*, **35** (6), 2946 (1987).
- [33] К.В. Шалимова. *Физика полупроводников* (Энергоатомиздат, М., 1985), 392 с.
- [34] J. Tauc. *Prog. Semicond.*, **9**, 89 (1965).
- [35] А.П. Рязузов, Р.Р. Немкаева, Н.Р. Гусейнов. *ФТП*, **52** (10), 1207 (2018). DOI: 10.21883/FTP.2018.10.46463.8785
- [36] A. Grill. *Thin Solid Films*, **355–356**, 189 (1999).  
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00516-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00516-7)
- [37] E. Staryga, G.W. Bąk. *Diamond Related Mater.*, **14** (1), 23 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2004.06.030>
- [38] V.I. Shklovski, A.L. Efros. *Adv. Phys. Sci.*, **18** (11), 24 (1975).  
DOI: 10.1070/PU1975v018n11ABEH005233
- [39] V.I. Roldughin, V.V. Vysotskii. *Prog. Org. Coat.*, **39** (2–4), 81 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(00\)00140-5](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(00)00140-5)