

# ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПАРАМЕТРОВ СИГНАЛА ЭПР УГЛЕРОДНОЙ ПЛЕНКИ НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ КВАРЦА, СТЕКЛА И КРЕМНИЯ ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ИХ ОРИЕНТАЦИИ ОТНОСИТЕЛЬНО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Ю.А. Рябикин<sup>1</sup>, Б.А. Байтимбетова<sup>2</sup>, И.А. Лебедев<sup>1</sup>, А.С. Серикканов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт, ул. Ибрагимова, 11, пос. Алатау, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И.Сатпаева, ул. Сатпаева, 22А, Алматы, Казахстан

Дата поступления:

4 Августа 2019

Принято на печать:

28 Августа 2019

Доступно онлайн:

6 Октября 2019

УДК: 662.21

## АННОТАЦИЯ

В данной работе приведены результаты изучения методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) углеродных пленок, нанесенных на подложках из кварца, слюды и кремния. Приведены зависимости ширины линии, нормированной интенсивности и  $g$ - факторов, от температуры получения углеродных пленок на различных подложках при перпендикулярном и параллельном расположении плоскости образца относительно ориентации магнитного поля. Исследования показывают, что с повышением температуры нормированная интенсивность линии сигнала ЭПР увеличивается при осаждении углерода на различных подложках (кварц, слюда и кремний) и носит сложный характер.

*Ключевые слова:* углеродные пленки, ЭПР сигналы, ширина линий, различные подложки.

## Введение

Тонкие углеродные пленки обладают уникальными физико-химическими свойствами, такими как, износостойкость, прозрачность в видимом диапазоне длин волн, твердость, теплопроводность. Кроме того, изменяя условия их получения, можно в широких пределах управлять шириной запрещенной зоны, концентрацией примесных атомов и проводимостью слоя, что позволяет использовать углеродные покрытия при изготовлении ряда полупроводниковых приборов.

Метод ЭПР является полезным инструментом исследования углеродных наноматериалов. Ценность этого метода состоит в том, что он позволяет обнаруживать неспаренные электроны даже при очень низкой их концентрации в образцах, не разрушая и не видоизменяя их, и при этом характеризовать их энергетические состояния или локализацию. Электронный парамагнитный резонанс широко используется для исследования углеродных наноструктур [1-10].

В работах [11-12] рассмотрены спектры ЭПР графита, используемого в качестве катода ионного источника.

Они представляют собой синглетную, слабо

асимметричную линию с шириной между экстремумами производной 12-14 Гс и с  $g$ -фактором 2,010. Этот результат типичен для поликристаллических графитов, которые имеют несовершенную структуру, содержащую ловушки  $\pi$ -электронов в валентной зоне [13]. Для углерода в различном состоянии (черные угли, сажа, активированный уголь, тонкие аморфные пленки а-С, полученные разными методами) спектры ЭПР также представляют собой синглетные слабо асимметричные линии, обладающие меньшей шириной (3-4 Гс) и другим  $g$ -фактором равным  $2,0027 \pm 0,0002$  [14]. Спектр ЭПР углеродной пленки, полученной при осаждении на стеклянную подложку продуктов вакуумно-дуговой эрозии графита в анодной камере ионного источника, имеет сложную форму. Компьютерное моделирование показало, что этот спектр может быть представлен в виде суперпозиции двух линий: одна из них — широкая линия с  $g=2,0052 \pm 0,0002$  (ширина 20 Гс); другая - более узкая (5 Гс), имеет  $g=2,0030 \pm 0,0002$ . Спектр ЭПР углеродной пленки представляет узкую синглетную линию с  $g = 2,0034$  [10-11].

Линия ЭПР в кристаллическом графите обусловлена электронами проводимости и характеризуется сильно анизотропным  $g$ -фактором. Согласно работе [15], при комнатной температуре  $g_{||}=2,0050$  и

\*Ответственный автор

E-mail: yuar1939@mail.ru (Ю.А. Рябикин).

$g_{\perp}=2,0026$ , при этом  $g_{\parallel}$  сильно зависит от температуры и примесей. Поэтому линию с  $g=2,0052$ , обнаруженную авторами данной статьи, можно приписать наличию в осажденной пленке микрокристаллитов графита с некоторым усредненным  $g$ -фактором.

В данной работе проведено изучение температурной зависимости сигнала ЭПР тонких углеродных пленок, нанесенных на подложки из кварца, слюды и кремния от температуры предварительно отжига.

## Материалы и методы

Пленки получали на установке AX5200S-ECR фирмы Seku Technotron Corp., оснащенной микроволновым излучателем для возбуждения плазмы. При плазменном разложении смеси  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2$  и осаждении углерода на различных подложках (кварц, слюда и кремний) на них образуются углеродные пленки темноватого цвета. В нашем случае время осаждения углерода на подложку с образованием пленки было 2 часа при возбуждении плазмы в смеси  $\text{CH}_4+\text{H}_2+\text{Ar}$  при давлении  $3,8 \cdot 10^{-2}$  Торр. Подводимая микроволновая мощность в камеру составляла 540 Вт, а отраженная – 84 Вт, натекание в камеру  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2$  было одинаковым и равным  $20 \text{ см}^3/\text{мин}$ .

ЭПР измерения проводились при комнатной температуре в атмосфере воздуха на спектрометре ЭПР японской фирмы JOEL, работающем в 3-х см диапазоне длин волн. Максимальная чувствительность спектрометра составляла  $5 \cdot 10^9$  спин/образец при 100 кГц модуляции магнитного поля.

## Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены температурные зави-

симости ширины линии ЭПР углеродной пленки на подложках из кварца, слюды и кремния при перпендикулярном и параллельном расположении плоскости образца относительно ориентации магнитного поля.

Известно [16], что ширина линии ЭПР сильно зависит от мощности СВЧ, температуры и амплитуды модуляции магнитного поля. С увеличением температуры ширина линии углеродной пленки на кварце и слюде не меняется. Это означает, что влияние мощности СВЧ и амплитуды модуляции магнитного поля на поведение сигналов ЭПР проявляется одинаково. Это указывает на то, что центры имеют одинаковые времена релаксации, что может быть связано с одним локальным окружением центров, или с одинаковыми динамическими их свойствами [17]. Кроме того, результаты температурных измерений не меняются при обоих условиях регистрации спектров ЭПР. Ширина линий углеродной пленки от кремния при температуре получения 200-300 °C снижается и это пока не находит объяснения. Большая концентрация парамагнитных центров (ПЦ) приводит к температурным эффектам памяти, что указывает на высокий уровень осаждения углеродных пленок, при котором происходит сильное взаимодействие между поляронами из-за их высокой концентрации. Существует также большая вероятность трансформации между поляронами и биполяронами [10], которая может в значительной степени влиять на релаксацию спинов (поляронов) и их окружение.

В таблице 1 представлены зависимости  $g$ -фактора от температуры углеродных пленок на различных подложках при перпендикулярном и параллельном расположении плоскости образца относительно ориентации магнитного поля.

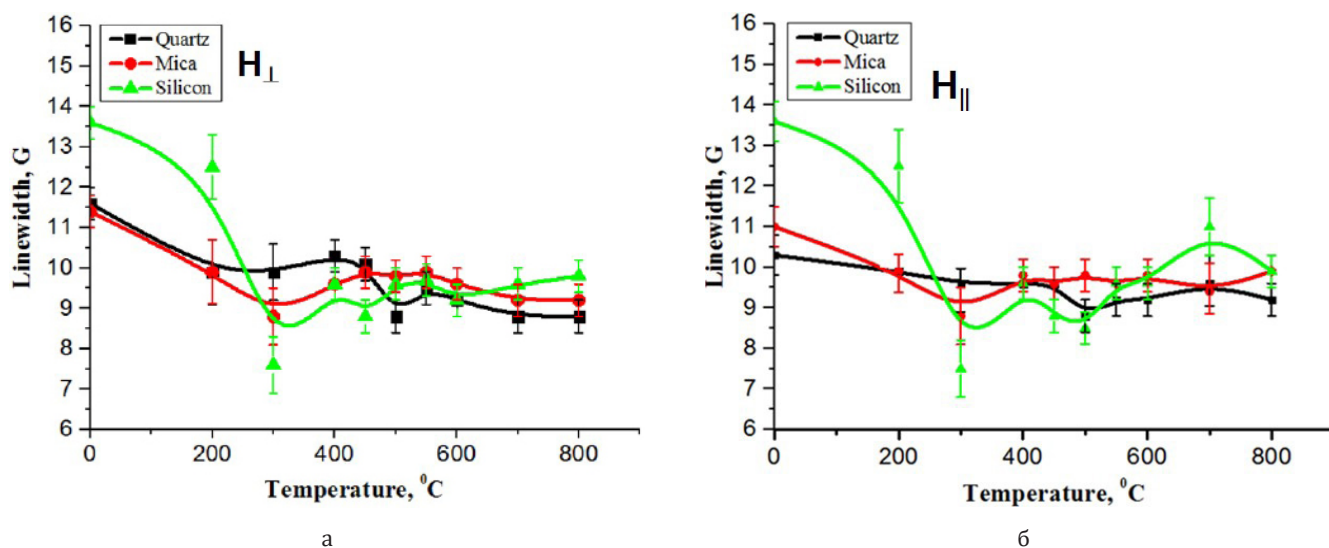


Рис.1. Зависимость ширины линии ЭПР от температуры углеродных пленок на различных подложках: а) при перпендикулярном и б) при параллельном расположении плоскости образца относительно направления магнитного поля

**Таблица 1**

Параметры  $g$  фактора при измерении при перпендикулярном и параллельном расположении плоскости образца относительно ориентации магнитного поля углеродных пленок на различных подложках

T, °C	$g_{\parallel}$ - фактор			$g_{\perp}$ - фактор		
	Кварц	Слюда	Кремний	Кварц	Слюда	Кремний
Комн.	2,00283	2,00279	2,00264	2,00287	2,00293	2,00264
200	2,00292	2,00293	2,00249	2,00291	2,00319	2,00249
300	2,00304	2,00297	2,00221	2,00301	2,00293	2,00221
400	2,00324	2,00313	2,00257	2,00292	2,00288	2,00257
450	2,00311	2,00292	2,00278	2,00303	2,00238	2,00225
500	2,00302	2,00293	2,00294	2,00302	2,00303	2,00237
550	2,00326	2,00313	2,00281	2,00318	2,00313	2,00364
600	2,00319	2,00306	2,00304	2,00292	2,00326	2,00304
700	2,00329	2,00332	2,00303	2,00304	2,00322	2,00306
800	2,00327	2,00301	2,00303	2,00327	2,00292	2,00303

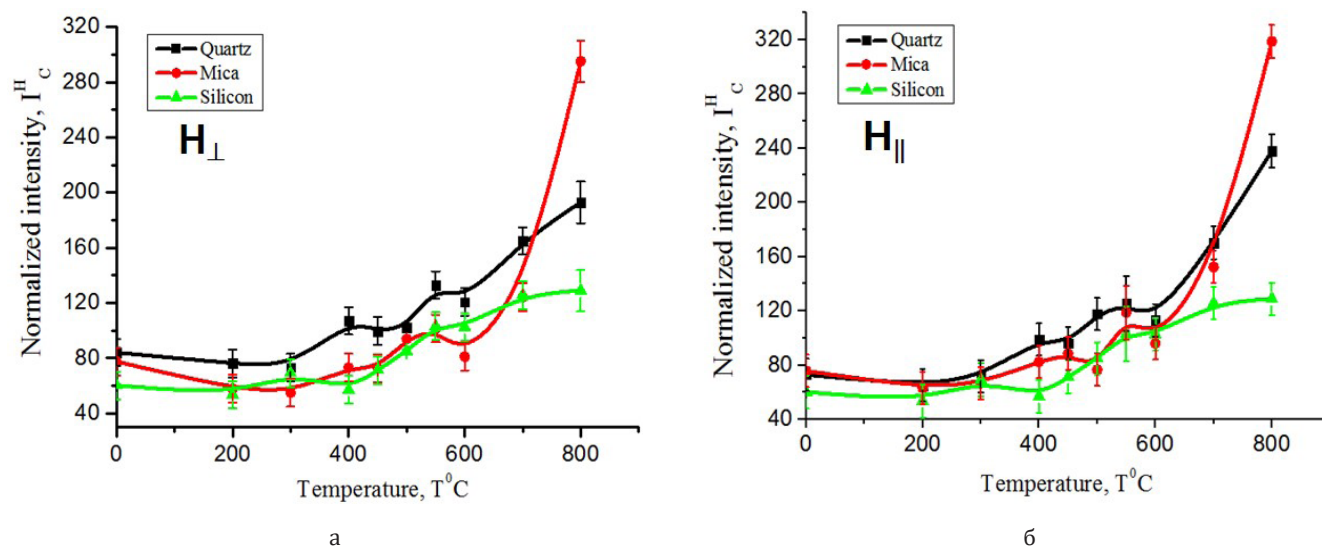


Рис.2. Зависимость нормированных интенсивностей линии ЭПР от температуры углеродных пленок на различных подложках: а) при перпендикулярном и б) при параллельном расположении плоскости образца относительно направления магнитного поля

При измерении при обеих ориентациях магнитного поля зависимость ЭПР сигнала для кремния имеет скачкообразный вид. Это означает, что неспаренный электрон локализован на неуглеродном атоме и имеет отклонения при температурах 300 °C ( $g_{\perp} \approx 2,00249$  и  $g_{\parallel} \approx 2,00221$ ), при 450 °C ( $g_{\perp} \approx 2,00225$  и  $g_{\parallel} \approx 2,00221$ ) и при 550 °C ( $g_{\parallel} \approx 2,00281$ ). Эти отклонения  $g$ -факторов ( $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$ ) в обеих ориентациях измерения сильно зависят от примесей в образцах [15]. С повышением температуры при измерении при параллельном расположении плоскости образца относительно магнитного поля углеродной пленки на кварце и слюде  $g$ -фактор увеличивается по сравнению с углеродной пленкой на кремнии. Это означает, что органические радикалы при их незначительной концентрации практически изотропны и мало различаются [18-19].

Это обстоятельство позволяет заключить, что флуктуации величины  $g$ -фактора не случайны, а являются проявлением изменения окружения среднестатистического радикала (оборванной С-С-связи), т. е. происходит либо локальное намагничивание, либо локальное размагничивание при воздействии на образец внешнего постоянного магнитного поля и магнитной компоненты СВЧ-излучения в резонаторе [17-18]. Обычно углеродные пленки имеют довольно сложный структурный состав. В основном в него входят графеноподобные образования, нанотрубки различных параметров, графиты разнообразной организации и их окислы.

Из рисунка 2 видно, что нормированная интенсивность линии ЭПР растет с увеличением температуры. Изменение формы линии сигналов ЭПР с возрастанием температуры свидетельствует

об осаждении углерода на различных подложках (кварц, слюда и кремний) при плазменном разложении смеси  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2$ .

Известно [14], что интегральная интенсивность спектра ЭПР (площадь под кривой поглощения  $S$ ) при оптимальных условиях наблюдения пропорциональна количеству парамагнитных частиц. Численно значение площади под кривой линии поглощения можно получить либо дважды проинтегрировав полученный со спектрометра ЭПР сигнал, либо по приближенной формуле:

$$I'_{\max} = (\Delta H_{\max})^2 \sim S$$

где  $I'_{\max}$  - амплитуда между точками максимального наклона,  $\Delta H_{\max}$  - расстояние между экстремумами первой производной сигнала. Форма линии может быть различной при их одинаковой интегральной интенсивности. Различные типы взаимодействий вызывают не только разное уширение, но и обуславливают различие их формы. Форма линии спектра зависит от условий поглощения. Изменение формы линии сигналов ЭПР с возрастанием температуры свидетельствует об осаждении углерода на различных подложках (кварц, слюда и кремний) при плазменном разложении смеси  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2$ .

## Заключение

Таким образом, в результате проведения данной работы изучены зависимости параметров сигнала ЭПР углеродной пленки (ширины линий,  $g$ -фактора и нормированной интенсивности линии) при перпендикулярном и параллельном расположении плоскости образца относительно ориентации магнитного поля.

Температурные зависимости интенсивностей сигнала ЭПР на используемых подложках показывают, что с повышением температуры сигнал растет неравномерно с образованием промежуточных максимумов в обеих ориентациях плоскости образца относительно ориентации магнитного поля, а также при температуре выше  $750^\circ\text{C}$  интенсивность линии ЭПР существенно уменьшается. С повышением температуры ширина линии углеродной пленки на кварце и слюде не меняется. Это означает, что центры имеют одинаковые времена релаксации, что может быть связано с одним локальным окружением центров или с одинаковыми динамическими их свойствами. С повышением температуры до  $750^\circ\text{C}$  нормированная интенсивность амплитуды сигнала ЭПР растет во всех образцах при осаждении углерода на различных подложках (кварц, слюда и кремний). С увеличением температуры при измерении при параллельном расположении плоскости образца относительно магнитного поля  $g_{\perp}$ -фактор

углеродной пленки на кварце и слюде повышается по сравнению с углеродной пленкой на кремнии.

## Литература

- [1]. Garaj S., Thien-Nga L., Gaal R., Forry L., Takahashi K., Kokai F., Yudasaka M., Iijima S. // *Phys. Rev. B* -2000. -№24 (62).-P.17115-17119.
- [2]. Ali F., Agarwal N., Nayak P.K., Das R., Periasamy N. // *Current Science*. -2009. -№(97), №5 -P.683-689.
- [3]. Ciri L., Sienkiewicz A., Nafradi B., Mioni M., Magrez A., Forry L. // *Phys. Status Solidi B*. -2009. -246. -P. 2558.
- [4]. Рябкин Ю.А., Байтимбетова Б.А., Ракуметов Б.А. Выяснение возможности использования метода ЭПР для изучения пористого никелевого анода на основе определения парамагнитных характеристик углеродных пленок. // *Известия НАН РК, серия физико-математическая*. -2017.-№1.-С. 91-96
- [5]. Baitimbetova B.A., Vermenichev B. M., Ryabikin Yu. A., Mansurov Z. A., Abdikasova A. A. Study of graphene formed in the atmosphere of vapors of aromatic hydrocarbons // *Russian Physics Journal*. -2015. -58 (3) (Russian Original) -2015. -3, March, -P.394-398.
- [6]. Байтимбетова Б.А., Рябкин Ю.А., Ракуметов Б.А. Получение графеновых структур в системе графит с ароматическими углеводородами при воздействии ультразвукового поля и изучение их методом ЭПР // *Вестник НАН РК, серия физ.-мат.* -2017. -№1. -С.99-103
- [7]. Удовицкий В.Г. Методы оценки чистоты и характеристики свойств углеродных нанотрубок. // *Физическая инженерия поверхности*. -2009. -№ 4(7). - С.351-373
- [8]. Nafradi B., Nemes N.M., Feher T. et. al. Electron spin resonance of single-walled carbon nanotubes and related structures. // *Physica status solidi B*. - 2006. - №13(243). - P. 3106-3110.
- [9]. Азарко И. И., Гончаров В. К., Гусаков Г. А., и др. Влияние структуры графитовой мишени на параметры углеродных пленок, полученных лазерно-плазменным методом // *Журнал прикладной спектроскопии*. -2008. -№75 (4). -С.539-546.
- [10]. Богомолова Л. Д., Немов А. С. Исследование углеродных пленок, получаемых с помощью вакуумно-дугового ионного источника с графитовым катодом // *Прикладная физика* -2006. -№ 3. -С. 94-97.
- [11]. Ong H.C., Chang R.P.H. Effect of laser intensity on the properties of carbon plasma and deposited films // *Phys. Rev. B*. -1997. -55. -P. 13213-13220.
- [12]. Bonelli M., Miotello A, Mosaner P. Pulsed laser deposition of diamond-like carbon films on polycarbonate // *J. Appl. Phys.* - 2003. - 93. - P. 859-865.
- [13]. Robertson J. Diam. Deposition mechanisms for promoting  $sp^3$  bonding diamond like carbon // *Diamond Rel. Mat.*, -19932. -1. -P. 984-989.
- [14]. Д. Савченко, А. Кассиба, Н. Огурцов, Н. Эрриен, М. Маковска-Янусик, А. Пуд, С. Коджикян, А. Оуериагли Синтез и исследование гибридных наноматериалов со структурой ядро-оболочка (SiC/полимер) методом ЭПР // *Журнал "Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии"*. -2010. -№ 2(8). - С. 287-303.
- [15]. Альтшуллер С.А., Козырев Б.М. Электронный па-

- рамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. - Изд. 2-е, перераб. - М. : Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит. -1972. С.672
- [16]. Cabala R., Skarda J., Potje-Kamloth K. Spectroscopic investigation of thermal treatment of doped polypyrrole // Phys.Chem.Chem.Phys.-2000. -N14. (2) -P.3283-3291.
- [17]. Поклонская О. Н. Электронный спиновый резонанс облученных нейтронами поликристаллических CVD-алмазов: состояние спинового стекла // Вестник БГУ. Сер. 1. -2013. -№ 2. -С.60-65.
- [18]. Макарова, Т. Л. Магнитные свойства углеродных структур / Т. Л. Макарова // Физика и техника полупроводников. -2004. -№38 (6). -С.94-99.

**Study of the dependence of the parameters of the EPR signal of a carbon film on substrates of quartz, glass, and silicon at different orientations relative to the magnetic field**

Yu.A. Ryabikin<sup>1</sup>, B.A. Baitimbetova<sup>2</sup>, I.A. Lebedev<sup>1</sup>, A.S. Serikkanov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Physics and Technology, 11 Ibragimov Street, Alatau township, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>Satbayev University, 22a Satpayev Street, Almaty, Kazakhstan

**ABSTRACT**

This paper presents the results of the study of carbon films deposited on substrates of quartz, mica and silicon by the electron paramagnetic resonance (EPR) method. The dependences of the line width, normalized intensity, and g factor on the temperature of carbon film production on various substrates with perpendicular and parallel arrangement of the sample plane relative to the orientation of the magnetic field are given. Studies show that with increasing temperature, the normalized

intensity of the EPR signal line increases when carbon is deposited on various substrates (quartz, mica and silicon) by the method of plasma decomposition of a mixture of CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>.

*Keywords:* carbon films, EPR signals, line widths, various substrates.

**Көміртектің қабықшасының EPR сигналы параметрлерінің магнит өрісіне қатысты әртүрлі бағыттағы кварц, шыны және кремний субстраттарына тәуелділігін зерттеу**

Ю.А. Рябикин<sup>1</sup>, Б.А. Байтимбетова<sup>2</sup>, И.А. Лебедев<sup>1</sup>, А.С. Серикканов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Физико-техникалық институт, Ибрагимов көш., 11, Алатау аулы, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup>Satbayev University, Сәтбаев көш., 22а, Алматы қ., Қазақстан

**АНДАТПА**

Жұмыста кварц, слюда және кремний төсеніштеріне орналастырылған көміртекті пленканы электронды парамагнитті резонанс (ЭПР) әдісімен зерттеген нәтижелер берілген. Үлгіге магнит өрісінің бағдарын перпендикуляр және параллель бағыттаған әртүрлі төсеніштердегі көміртекті пленканың нормирленген интенсивтілік, сызық ені мен g-фактордың температураға тәуелділіктері көрсетілген. CH<sub>4</sub> мен H<sub>2</sub> қоспаларында плазмалық ыдырту әдісімен әртүрлі төсеніштердегі (кварц, слюда және кремний) көміртекті пленканың ЭПР сигналының нормирленген интенсивтілігі температура өскен сайын ұлғайып отырғанын көрсетеді.

*Түйінді сөздер:* көміртекті пленка, ЭПР сигналы, сызық ені, әртүрлі төсеніштер.