

УДК 535.232

## Измерение поглощения тонких углеродных пленок в видимой области спектра

*А.С. Белоусов, О.С. Мельникова, К.В. Соломатин*

Алтайский государственный университет (Барнаул, Россия)

## Measurement of Thin Carbon Films Absorption in the Visible Spectrum

*A.S. Belousow, O.S. Melnikova, K.V. Solomatin*

Altai State University (Barnaul, Russia)

Статья посвящена изучению поглощения излучения видимой области тонкими углеродными пленками. Были исследованы два типа углеродных пленок разной структуры: алмазоподобные и графитоподобные. Пленки были изготовлены путем лазерного испарения материала, напыление производилось на стеклянные подложки. В ходе исследования получены данные по пропусканию света в диапазоне длин волн (400–800) нм для нескольких образцов пленок разной толщины. Исследование производилось с помощью малогабаритного опико-волоконного спектрометра USB4000. На каждом из образцов было выбрано не менее трех разных участков для проведения измерений. Результаты, полученные для пленок разной толщины, показали незначительное отличие друг от друга (в пределах каждого из двух типов). Определена мнимая часть комплексного показателя преломления (показатель поглощения) пленок. Сравнение показывает, что различия в абсолютных значениях и в ходе зависимости показателя поглощения от длины волны для алмазоподобной и графитоподобной пленок являются существенными (отличие в 2–3 раза). Оба типа пленок характеризуются ожидаемым ростом поглощения при переходе от длинноволновой области спектра к коротковолновой. Однако скорость роста поглощения при таком переходе у алмазоподобных пленок выше. По-видимому, эти различия связаны со структурой пленок.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, показатель поглощения, комплексный показатель преломления, интерференционные методы, углерод.

DOI: 10.14258/izvasu(2022)1-02

### Введение

В настоящее время наряду с интенсивным развитием и совершенствованием методов получения тонких пленок, обладающих различными свойствами, уделяется большое внимание исследованиям осо-

The article is devoted to studying radiation absorption in the visible spectrum by thin carbon films. Two types of carbon films, diamond-like and graphite-like, with different structures, are investigated. The films are produced using laser vaporization of the initial material with a further coating of glass substrates. Measurements of light transmission through several samples of films with different thicknesses at three (or more) different areas are obtained for the wavelength range of 400-800 nm using the USB4000 compact fiber-optic spectrometer. The obtained results for the films with different thicknesses demonstrate scant differentiation of values (limiting to the same type of films). The imaginary parts of the films' complex refractive indices (absorption indices) are calculated. The comparison reveals the significant differences (by a factor of two or three) of the absolute values and trends of the absorption indices of diamond-like and graphite-like films. Both types of films are characterized by the expected increase in absorption when transitioning from the long-wavelength spectral region to the short-wavelength one. However, the rate of increase in absorption during such a transition is higher for the diamond-like films. These differences are related to the structure of the films.

**Keywords:** thin films, absorption index, complex refractive index, interference methods, carbon.

бенностей структуры пленок и их влияния на оптические, электрические, механические и другие свойства, а также ведется поиск применения новых свойств таких пленок [1–3].

В данной работе рассматриваются оптические характеристики тонких углеродных пленок, полученных на стеклянной подложке, а именно: коэффициент пропускания и показатель поглощения (мнимая часть показателя преломления).

Комплексный показатель преломления у тонких углеродных пленок представляет научный интерес перспективой установления возможной связи между численным значением показателя и структурой пленки. В случае наличия существенной связи вычисление рассматриваемых ниже оптических характеристик позволит косвенно анализировать структуру пленок, например, определять преимущественный тип гибридизации атомов.

#### Материалы и методики исследования

Исследуемые пленки были получены лазерно-плазменным методом (напылены на стеклянные подложки испарением материала с помощью лазера под вакуумным колпаком). Для определения мнимой части показателя преломления тонкой углеродной пленки использовался метод прямого освещения. Компонировка узлов и ход луча показаны на рисун-

ке 1. Излучение источника света (1), подключенного к генератору напряжения (2), направлялось вдоль линии ( $3^0$ ) на исследуемый образец (4), закрепленный на столике. В качестве источника света выбрана лампа накаливания (рабочее напряжение 12 В, мощность 30 Вт), которая была подключена через стабилизатор напряжения для постоянства освещенности рабочей области.

При взаимодействии с пленкой возникало два луча: прошедший ( $3^1$ ) и отраженный ( $3^2$ ), которые через коллиматоры ( $5^1$  или  $5^2$ ) поступали по волноводам на вход спектрометра USB4000 (6). Этот сигнал обрабатывался аппаратно и через usb-разъем передавался на вход ноутбука (8) с установленным специализированным программным обеспечением SpectraSuite.

Для определения поглощения пленки в первом опыте использовался коллиматор  $5^1$ . Программа сравнивала полученный сигнал с опорным сигналом и отображала спектр (зависимость относительной интенсивности сигнала от длины волны) пропущенного пленкой света. Опорным сигналом служил аналогичный сигнал, полученный на чистой подложке.

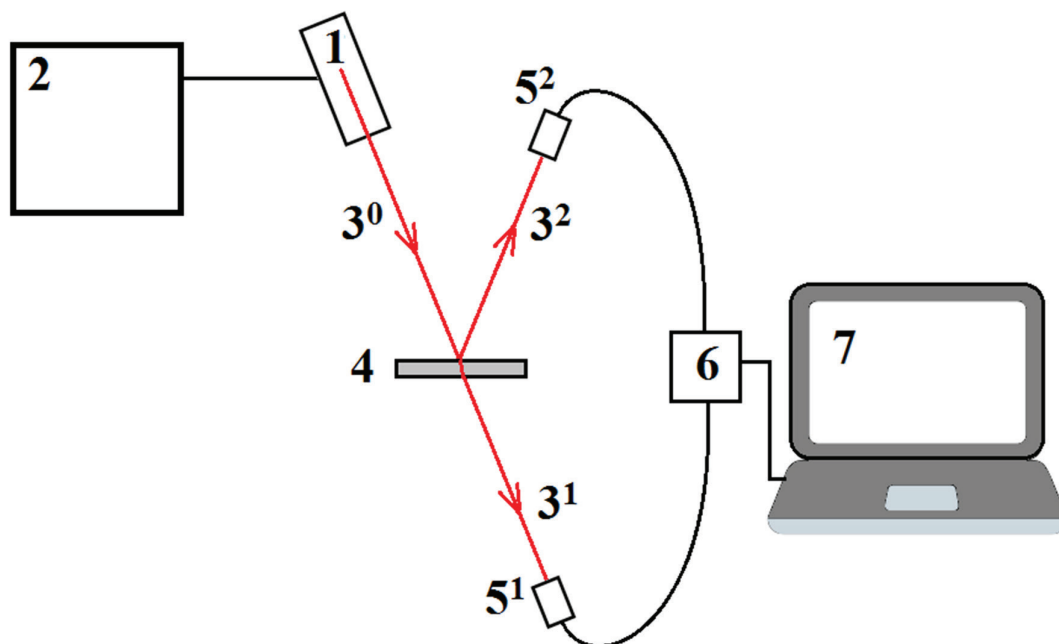


Рис. 1. Схема установки: 1 — источник света, 2 — блок питания, 3 — ход луча, 4 — пленка на поворотном столике, 5 — коллиматоры с волноводами, 6 — спектрометр, 7 — ноутбук

Нами были проведены исследования двух видов углеродных пленок, представленных на рисунке 2: графитоподобных и алмазоподобных. Легко заметить, что визуальные различия у этих пленок практически отсутствуют.

Для выделения области исследования на поверхности пленки (фрагмента площади порядка 1 мм<sup>2</sup>) была использована специальная диафрагма, накладываемая на поверхность рабочего образца.

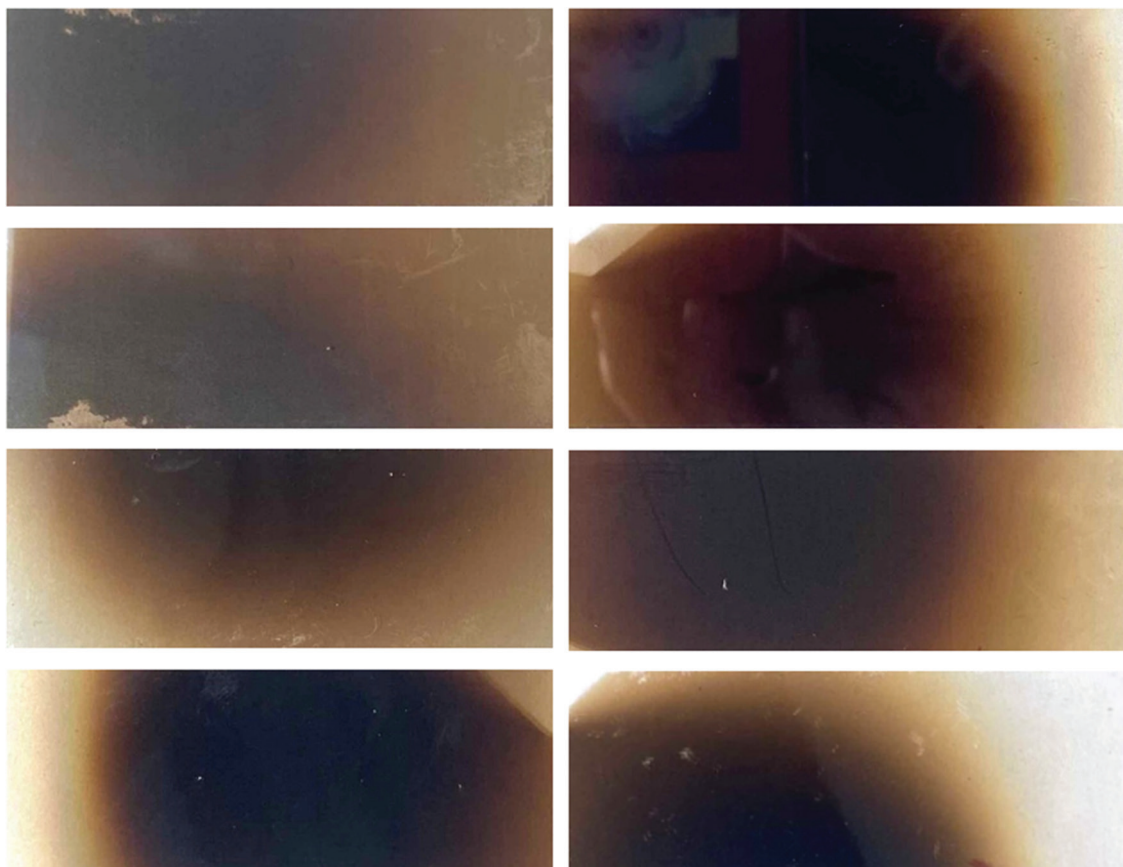


Рис. 2. Исследуемые образцы: графитоподобные пленки (слева) и алмазоподобные пленки (справа)

Условия напыления пленок в нашей лаборатории таковы, что пленки достаточно однородны по составу и толщине, причем являются оптически прозрачными при заметном поглощении. Поэтому при исследовании поглощения света такой пленкой применим закон Бугера. В экспоненциальной форме его можно записать в виде [4, 5]:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x}, \quad (1)$$

где  $I_0$  — интенсивность падающего излучения,  $I(x)$  — интенсивность излучения на глубине  $x$ ,  $\alpha$  — коэффициент поглощения. Покажем связь коэффициента поглощения  $\alpha$  с комплексным показателем преломления.

Рассмотрим уравнение бегущей синусоидальной плоской электромагнитной волны в комплексной форме записи:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - \vec{k}\vec{r})}. \quad (2)$$

Здесь  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  — вектор напряженности электрического поля в точке с радиус-вектором  $\vec{r}$  в момент времени  $t$ ,  $\vec{E}_0$  — амплитуда вектора напряженности,

$\omega$  — циклическая частота,  $\vec{k}$  — волновой вектор, направление которого совпадает с направлением вектора фазовой скорости волны в рассматриваемой точке.

Электромагнитная волна представляет собой поток энергии. Вектор плотности потока энергии, часто называемый вектором Умова-Пойнтинга, имеет вид:

$$\vec{S} = w\vec{v} = [\vec{E} \times \vec{H}], \quad (3)$$

где  $w$  — плотность энергии электромагнитного поля,  $\vec{v}$  — вектор скорости,  $\vec{H}$  — вектор напряженности магнитного поля.

Квадраты модулей напряженностей электрической и магнитной компонент поля связаны выражением:

$$\mu\mu_0 H^2 = \epsilon\epsilon_0 E^2, \quad (4)$$

где  $\epsilon$ ,  $\mu$  — диэлектрическая и магнитная проницаемость среды,  $\epsilon_0$ ,  $\mu_0$  — электрическая и магнитная постоянные.

Модуль вектора Умова-Пойнтинга, усредненный по времени, называется интенсивностью света и для падающего на пленку света будет равен:

$$I_0 = \langle |\vec{S}| \rangle = \langle EH \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0}{\mu \mu_0}} E_0^2. \quad (5)$$

Комплексный показатель преломления среды можно записать в виде:

$$m = n - ik, \quad (6)$$

где  $n, k$  — главные показатели преломления и поглощения.

Для волнового числа (модуля волнового вектора) можно записать:  $k = 2\pi n / \lambda$ . Тогда для немагнитной среды ( $\mu = 1$ ) из анализа соотношений (1–6) получаем связь главного показателя поглощения и коэффициента поглощения

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (7)$$

При прохождении света через стеклянную подложку, а также через подложку с тонкой углеродной пленкой потери интенсивности определяются отражением света на границах раздела сред, а также поглощением в пленке. Исходя из этого, для значений интенсивностей в этих двух случаях можно записать:

$$I_{CT} = I_0 \tau_{C-B}^2, \quad (8)$$

$$I_{ПЛ} = I_0 \tau_{C-B} \tau_{C-П} \tau_{П-В} e^{-\alpha d}, \quad (9)$$

где  $\tau_{П-С}$  — коэффициент пропускания для границы раздела пленки и стекла,  $\tau_{П-В}$  — коэффициент пропускания для границы раздела пленки и воздуха,  $\tau_{C-B}$  — коэффициент пропускания для границы раздела воздуха и стекла,  $d$  — толщина пленки.

Для случая нормального падения света на границу раздела двух сред с главными показателями преломления  $n_1$  и  $n_2$  коэффициент пропускания можно считать по формуле [6]:

$$\tau = \frac{4n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2}. \quad (10)$$

Из отношения интенсивностей (8–9) можно получить выражение для коэффициента поглощения пленки:

$$\alpha = \frac{1}{d} \cdot \ln \left( \frac{I_{CT}}{I_{ПЛ}} \cdot \frac{\tau_{C-B}}{\tau_{C-П} \tau_{П-В}} \right). \quad (11)$$

Для определения толщины исследуемых образцов с помощью интерференционного метода использовалась та же установка (рис. 1). В отличие от первого опыта при работе с отраженным лучом использовался вход через коллиматор  $5^2$ .

Расчет толщины производился по формуле [7]:

$$d = \frac{\lambda_{\max} \lambda_{\min}}{4 |\lambda_{\max} - \lambda_{\min}| \sqrt{n^2 - \sin^2 \varphi}}, \quad (12)$$

где  $\lambda_{\max}$  — длина волны, соответствующая максимальному значению интенсивности,  $\lambda_{\min}$  — длина волны, соответствующая минимальному значению интенсивности,  $\varphi$  — угол падения,  $n$  — показатель преломления углерода.

Использование малых углов падения (и с учетом большого числового значения главного показателя преломления углерода) позволило упростить формулу (11) и привести ее к виду:

$$d = \frac{\lambda_{\max} \lambda_{\min}}{4n |\lambda_{\max} - \lambda_{\min}|}, \quad (13)$$

Представим комплексный показатель преломления в формате:

$$m = n(1 - ik), \quad (14)$$

где  $k = \kappa/n$  — показатель поглощения. Тогда

$$\kappa = \frac{\alpha \lambda}{4\pi d n} \cdot \ln \left( \frac{I_{CT}}{I_{ПЛ}} \cdot \frac{\tau_{C-B}}{\tau_{C-П} \tau_{П-В}} \right). \quad (15)$$

Этот выбор переменной для анализа объясняется тем, что при измерениях толщины ее расчет не требует знания главного показателя преломления, поскольку оптическая толщина (произведение  $dn$ ) определяется напрямую.

### Результаты и их обсуждение

Для предварительного анализа коэффициента поглощения были построены графики зависимости показателя степени в законе Бугера от длины волны (час-

тоты)  $f(\lambda) = \ln \left( \frac{I_{CT}}{I_{ПЛ}} \right) = \alpha d + \ln \left( \frac{\tau_{C-П} \tau_{П-В}}{\tau_{C-B}} \right)$ .

Для увеличения репрезентативности на каждой исследуемой пленке выбиралось по четыре точки на достаточно удаленных друг от друга ее участках, чтобы не было перекрытия областей, открываемых диафрагмой. В процессе формирования пленки подложка в вакуумной камере располагается под углом относительно мишени, в результате чего полученный образец имеет неоднородную толщину. Участки вы-

бирались, исходя из примерно одинаковой (при визуальном осмотре) оптической плотности. Этому также способствовало наличие хорошо различимых интерференционных колец на поверхности пленки.

Как можно увидеть из представленных графиков (рис. 3), зависимости  $f(\lambda)$  (логарифма отношения

интенсивностей света, прошедшего через чистую подложку и через подложку с пленкой) от длины волны в разных точках пленки аналогичны. Некоторый разброс линий на графиках свидетельствует о небольшом различии толщины пленки в этих точках.

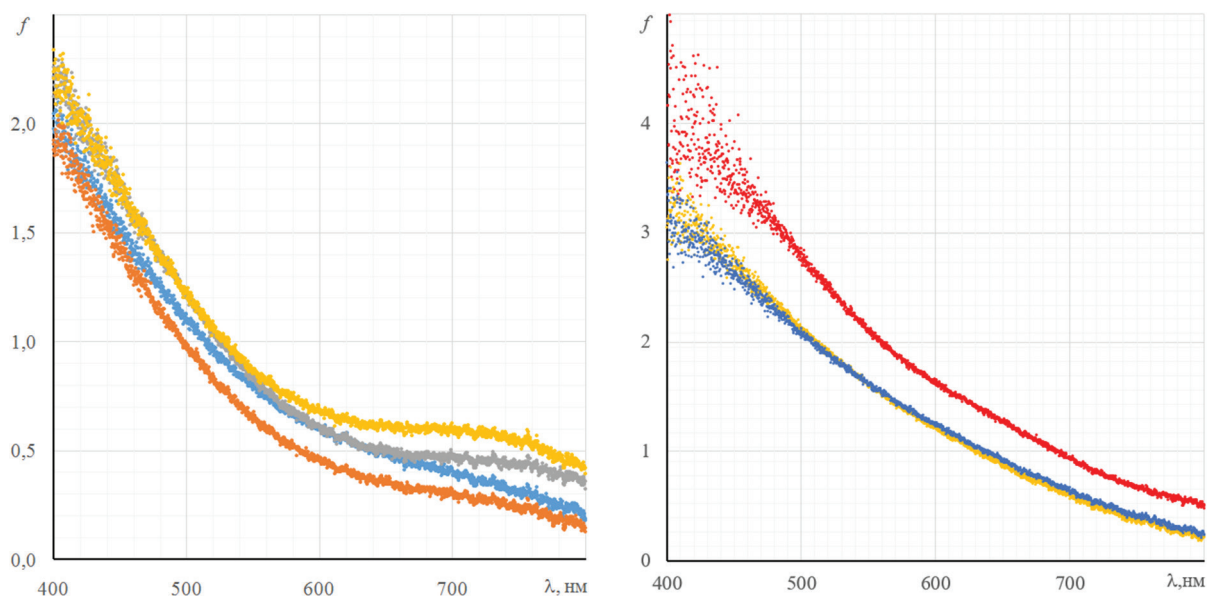


Рис. 3. График зависимости логарифма отношения интенсивностей света, прошедшего через пленку (с подложкой) и подложку, от длины волны для разных участков: а) графитоподобной пленки (4 линии); б) алмазоподобной пленки (3 линии)

Далее с помощью рабочей формулы были обработаны полученные результаты и построены графики

зависимости показателя поглощения пленок от длины волны (рис. 4).

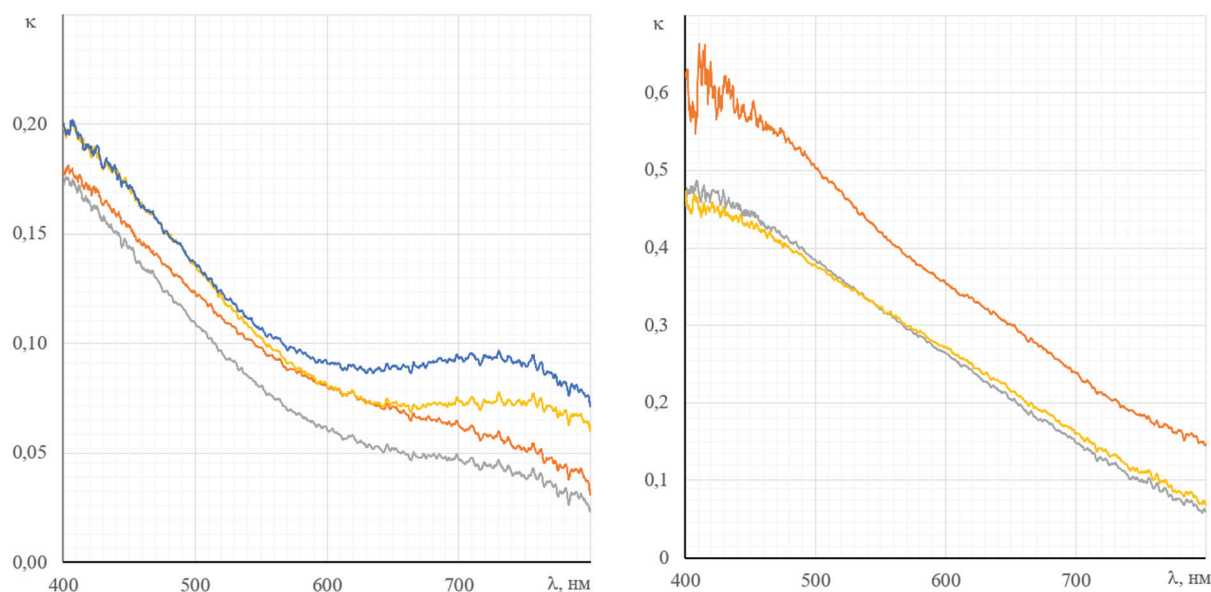


Рис. 4. Зависимость показателя поглощения от длины волны для разных участков: а) графитоподобной пленки (4 линии); б) алмазоподобной пленки (3 линии)



Мнимая часть показателя преломления в видимой области спектра у коротковолновой границы составляет (55–70)% для алмазоподобных, (20–35)% для графитоподобных пленок и с ростом длины волны монотонно снижается вплоть до длинноволновой

области, соответствующей межзонным переходам. Полученные результаты соответствуют известным литературным данным [8–15].

Как можно заметить, линии поглощения у алмазоподобных и углеродных пленок отличаются (рис. 5).

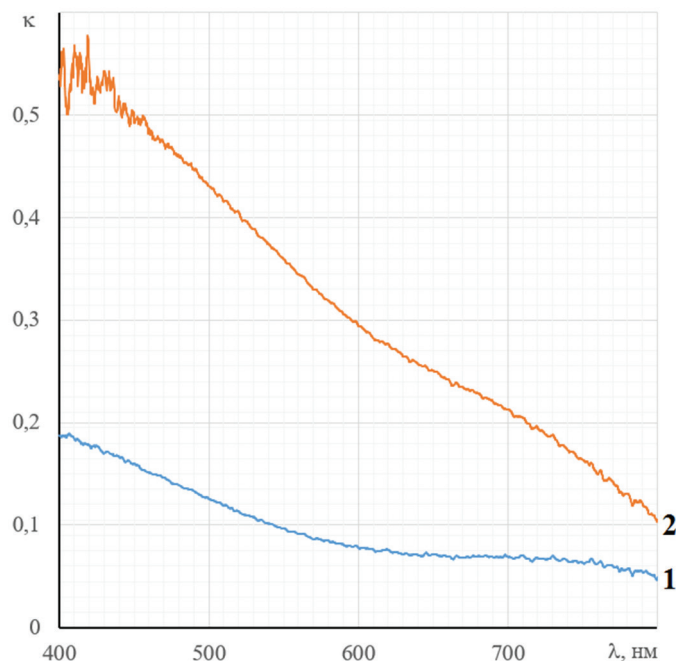


Рис. 5. Зависимость показателя поглощения от длины волны: 1 — графитоподобная пленка (толщина 360 нм), 2 — алмазоподобная пленка (толщина 340 нм)

Видно, что для почти одинаковых по толщине пленок (различие составляет 4 %) показатель поглощения в коротковолновой части видимой области отличается примерно вдвое в красной области спектра, это отношение возрастает примерно в 1,5 раза при переходе к фиолетовой области.

#### Заключение

Проведенные исследования показали, что, во-первых, мнимая часть показателя преломления существенно и монотонно возрастает при переходе

от длинноволновой к коротковолновой границе в пределах видимой области спектра для обоих типов пленок.

Во-вторых, оказалось, что алмазоподобные пленки поглощают свет значительно больше, чем графитоподобные, в видимой области спектра, причем это различие возрастает с ростом частоты излучения. Это свидетельствует о влиянии структуры напыления на оптические свойства. Можно предположить, что различие связано с соотношением количества (пропорцией)  $sp^2$  и  $sp^3$  углеродных связей.

### Библиографический список

1. Бакай А.С., Баранов А.В., Стрельницкий В.Е. Вакуумно-дуговой синтез алмазоподобных пленок: история, последние разработки, применение, перспективы // Поверхность. Физика, химия, механика. 1990. № 3.
2. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. М., 2008.
3. Дунюшкина Л.А. Введение в методы получения пленочных электролитов для твердооксидных топливных элементов. Екатеринбург, 2015.
4. Ландсберг Г.С. Оптика. М., 2010.
5. Lifshitz Y. Diamond-like carbon — present status // Diamond and Related Materials. 1999. Vol. 8.

6. Швец В.А., Спесивцев Е.В. Эллипсометрия. Новосибирск, 2013.
7. Соломатин К.В., Белоусов А.С., Мельникова О.С. Определение толщины тонких пленок интерференционным методом при наклонном падении // Новые материалы и технологии : VIII Российско-Казахстанская молодежная научн.-технич. конф. 2020.
8. Плотников С.А., Владимиров А.Б., Рубштейн А.П., Куклинов М.Л. Структура, физико-механические и поверхностные свойства углеродных пленок, полученных с помощью PACVD технологии // Фундаментальные исследования. 2017. № 10.
9. Троицкий А.А., Березин В.М., Лукашев В.С. Структура и свойства углеродных пленок, получаемых электронно-лучевым распылением в вакууме // Вестник Южно-Уральского гос. ун-та. 2012. № 34.
10. Васильев В.А., Чернов П.С. Диффузионная модель роста и морфология поверхностей тонких пленок материалов // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 11.
11. Курапов Ю.А., Борецкий В.В. Адгезия толстых углеродных пленок, полученных электронно-лучевым испарением углерода // Современная электрометаллургия. 2015. № 4.
12. Плотников С.А., Рубштейн А.П., Владимиров А.Б. Оптические свойства углеродных пленок, полученных PVD и PACVD методами // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2018. № 8.
13. Азарко И.И., Толстых П.В., Толстых В.П., Гончаров В.К., Петров С.А., Пузырев М.В. Оптические свойства наноструктурированных алмазоподобных пленок // Взаимодействие излучений с твердым телом : мат-лы V междунар. научн. конф. Минск. 2003.
14. Khan A.A., Mathine D., Woollam J.A., Chung Y.R. Optical properties of diamond-like carbon films: an ellipsometric study // Physical Review B. Vol. 28.
15. Рудченко С.О., Стариков В.В., Пуха В.Е. Исследование оптических и электрических характеристик пленок на основе углеродных материалов для фотопреобразователей // Металлофизика и новейшие технологии. 2011. Т. 33.