

ISSN 1561-8358 (Print)

ISSN 2524-244X (Online)

УДК 621.795.3;667.6;666.29;678.026.3

<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2018-63-3-280-289>

Поступила в редакцию 29.03.2018

Received 29.03.2018

**Н. М. Чекан, И. П. Акула, Е. П. Шпак, А. Н. Навицкий***Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь,***СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ  
АЛМАЗОПОДОБНОГО УГЛЕРОДА**

**Аннотация.** С использованием гибридного метода катодно-дугового (*PVD*) и химического (*CVD*) осаждения из газовой фазы разработан новый тип покрытий с большим содержанием  $sp^2$ -химически связанных атомов углерода, способных эффективно поглощать видимое оптическое излучение.

Аморфный тонкопленочный углеродный материал является перспективным для нанесения поглощающих антибликовых покрытий на корпусные детали фотоприемников оптического излучения, работающих в открытом космосе. Гибридный метод позволяет получать сильнопоглощающие покрытия, обладающие также высокими механическими и трибологическими свойствами и способные выдерживать термоциклирование от +150 до –100 °С.

Проведено исследование оптических характеристик АПУ покрытий в зависимости от содержания  $sp^2$ -связанных атомов углерода. Полученный комбинированным способом физического и химического осаждения АПУ в виде тонких слоев позволяет достичь достаточно высокого поглощения и низкого отражения при сравнительно малой толщине покрытия ( $\alpha \sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ ). Установлено, что антибликовые свойства таких покрытий зависят от условий его получения, и прежде всего – от давления газа углеводородов.

**Ключевые слова:** алмазоподобный углерод, показатель преломления, коэффициент поглощения, поглощающие покрытия

**Для цитирования:** Структура и оптические свойства покрытий алмазоподобного углерода / Н. М. Чекан [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. физ.-техн. наук. – 2018. – Т. 63, № 3. – С. 280–289. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2018-63-3-280-289>

**N. M. Chekan, I. P. Akula, E. P. Shpak, A. N. Navitskii***Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus***STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF DIAMOND-LIKE CARBON COATINGS**

**Abstract.** Using a hybrid method of cathodic arc (*PVD*) and chemical (*CVD*) deposition from the gas phase, a new type of coatings containing high amount of  $sp^3$  bonds of carbon, capable of absorbing effectively light has been developed.

This thin film material is a promised one for optical devices operating in open space environment as antireflective coating for photoreceiver bodies. The hybrid method permits to obtain effective light absorbing coatings having excellent mechanical and tribological properties and is able to sustain temperature cycling in a range from plus 150 to minus 100 °C.

The optical characteristics of DLC coatings were studied depending on the content of  $sp^2$  bound content. The combined physical and chemical deposition of DLC coatings allows to achieve a sufficiently high light absorption ( $\alpha \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) and low reflection with a relatively small coating thickness about 1  $\mu\text{m}$ . It has been established that the antireflective properties of such coatings depend on the conditions for their preparation, first of all on hydrocarbon gas pressure.

**Keywords:** diamond-like carbon, refractive index, absorption coefficient, antireflective coating

**For citation.** Chekan N. M., Akula I. P., Shpak E. P., Navitskii A. N. Structure and optical properties of diamond-like carbon coatings. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2018, vol. 63, no. 3, pp. 280–289 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2018-63-3-280-289>

**Введение.** Благодаря особенностям своей структуры алмазоподобный углерод (АПУ) является уникальным тонкопленочным материалом. В зависимости от способа и условий формирования он может обладать свойствами как природного алмаза (высокая твердость, химическая инертность, низкая изнашиваемость, диэлектричность), так и графита (сравнительно низкое удельное электросопротивление, малый коэффициент сухого трения, поглощение видимого света), или сочетать вышеуказанные характеристики в зависимости от количественного соотношения в структуре материала  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизированных связей атомов углерода.

В последнее время все больше появляется данных об использовании АПУ в устройствах космической техники, работающих в открытом космосе [1, 2]. В условиях существенного перепада

температуры спутника от + 150 °С на солнечной стороне до – 100 °С на его теневой стороне, а также при наличии космической радиации жидкие смазки не применяются, вместо них используются твердосмазочные лубриканты, главным образом дисульфид молибдена. В [1] было показано, что сильно гидрогенизированный алмазоподобный углерод в условиях вакуума обладает крайне низким коэффициентом трения – на уровне 0,007. На его аморфной структуре практически не сказывается воздействие жесткого ультрафиолетового излучения и высокоэнергетических ионизированных частиц. Этот материал также проявляет химическую инертность в отношении атомарного кислорода, имеющегося в большом количестве на низких орбитах [2].

В настоящей работе была предпринята попытка расширить сферу применения алмазоподобного углерода в космосе, используя одну из его форм – аморфный гидрогенизированный углерод (*a*-C:H), в качестве поглощающего антибликового покрытия для корпусных деталей фотоприемников с зарядовой связью, которые применяются с целью зондирования поверхности Земли в видимом диапазоне длин волн. В первую очередь такие покрытия должны быть сильно поглощающими для видимого диапазона оптического излучения, обладать высокой механической прочностью, противостоять абразивному износу, выдерживать значительные перепады температуры и радиационное воздействие.

Положительное влияние на поглощающую способность в области видимого диапазона длин волн оказывает то, что АПУ материалы с большим содержанием  $sp^2$ -связанных атомов углерода способны формировать кластеры с малым числом слоев, состоящих из базовых плоскостей графита (100), то есть по своей структуре близких к графену, для которого коэффициент поглощения света на порядок выше, чем у графита [3].

**Подготовка образцов и проведение исследований.** В настоящей работе приводятся результаты исследований оптических характеристик АПУ для его использования в качестве антибликового поглощающего покрытия.

Покрытия *a*-C:H были получены специальным методом комбинированного физического и химического осаждения [4], который основан на деструкции молекул углеводородного газа и активации его радикалов углеродной плазмой импульсного катодно-дугового разряда. Продукты, получившиеся в результате такого взаимодействия, осаждаются на основе и формируют АПУ покрытие.

Покрытия формировались при следующих параметрах работы источника углеродной плазмы: емкость накопительной батареи конденсаторов 2150 мкФ, напряжение основного разряда 380 В, частота следования разрядных импульсов 3 Гц. В качестве реакционного газа применялся ацетилен, давление которого менялось в диапазоне 0,1–1,5 Па. Как основа использовался полированный монокристаллический кремний. После нанесения покрытий проводился их термический отжиг на открытом воздухе при различных температурах со скоростью нагрева 3–5 °С/мин и выдержке при заданной температуре в течение 30 мин.

Толщина АПУ покрытий определялась на микроинтерферометре МИИ-4 по высоте ступеньки, образованной после удаления маскирующего слоя с поверхности подложки.

Для изучения элементного состава и типов химических связей углеродных покрытий использовались взаимодополняющие методы, наиболее часто применяемые для исследования нанокристаллических и аморфных углеродных материалов: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС). Важной особенностью этих методов является их неразрушающий характер воздействия. Для всех образцов устанавливались одинаковые режимы записи спектров и сохранялась геометрия экспериментов, что обеспечивало достоверность сравнения получаемых результатов.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры были записаны для свежесаженных покрытий на спектрометре ЭС-2401 с использованием отфильтрованного  $MgK\alpha$ -излучения (1253,6 эВ). Разрешающая способность прибора составляла 1,4 эВ, точность определения положения линий – 0,1 эВ. Для очистки и травления внутри камеры образцов использовался пучок ионов аргона с энергией 1 кэВ и плотностью ионного тока 2,3 мкА/см<sup>2</sup>.

Спектры комбинационного рассеяния света регистрировались с помощью автоматизированного спектрометрического комплекса на базе Ramalog-4 (фирма SPEX). Регистрация спектров

КРС проводилась в спектральном диапазоне 1100–1750  $\text{cm}^{-1}$  с использованием фотоэлектронного умножителя SR400 (производство Stanford Research System). Для возбуждения использовалось излучение аргонового лазера с длиной волны 514,5 нм.

Исследование показателя преломления *a*-C:H покрытий, осажденных на кремний, выполнялось на эллипсометре типа ЛЭФ-3М-1, работающем по схеме PCSA (поляризатор – компенсатор – образец – анализатор) с длиной волны He-Ne-лазера 632,8 нм и диаметром луча 1 мм.

**Элементный состав и типы химических связей покрытий.** Поглощение света алмазоподобным углеродом происходит благодаря наличию фрагментов структуры с  $sp^2$ -гибридизацией валентных электронов атома углерода, образующих три планарные  $\sigma$ -связи и одну перпендикулярную им  $\pi$ -связь. Именно переходы электронов между связывающим и антисвязывающим состоянием  $\pi$ -орбитали вызывают поглощение света. Энергия между основным и возбужденным состоянием, определяющая величину оптической щели, для алмазоподобных материалов в значительной степени зависит от размеров и количества графитоподобных кластеров с  $sp^2$ -гибридизацией, а также нарушений их структуры сильно напряженной матрицей  $sp^3$ -связанных атомов углерода и имеет тенденцию к уменьшению с увеличением содержания графитоподобных колец и линейных цепей, образованных  $sp^2$ -связанным углеродом [5].

На рис. 1 приведены электронные спектры *a*-C:H покрытий, осажденных в вакууме и в среде ацетилена.

Полученные в результате деконволюции уровня C1s энергетического спектра составляющие, которые представляют собой кривые Гаусса – Лоренца, показывают присутствие наиболее вероятных состояний углерода (табл. 1).

Положение пика с энергией связи 284,4–284,8 эВ является близким к значению энергии связи C1s графита, соответствующему  $sp^2$ -гибридизации углеродных атомов. Размытые пики 286,0–286,9 эВ и 287,3–287,7 эВ образованы связями C–O и C=O соответственно [6]. Наиболее интенсивным является пик 285,0–285,2 эВ, возникающий вследствие образования  $sp^3$ -гибридизированных валентных связей между атомами углерода [7].

Так как интенсивности пиков 284,4 и 285,2 эВ находятся в прямой зависимости от количества гибридизированных связей того или иного типа, то их отношение позволяет определить доленое содержание каждого типа связей. Для *a*-C:H покрытий, полученных при давлении ацетилена порядка 1,0 Па, количество  $sp^3$ -связей составляет 61,4 %, что в 1,32 раза меньше соответствующего параметра для покрытий, полученных в вакууме. Это объясняется тем, что в результате множественных столкновений ионов углерода с молекулами ацетилена происходит существенная потеря энергии первых, в результате чего снижается тепловыделение и уплотнение конденсата на глубине, составляющей несколько межатомных расстояний при взаимодействии

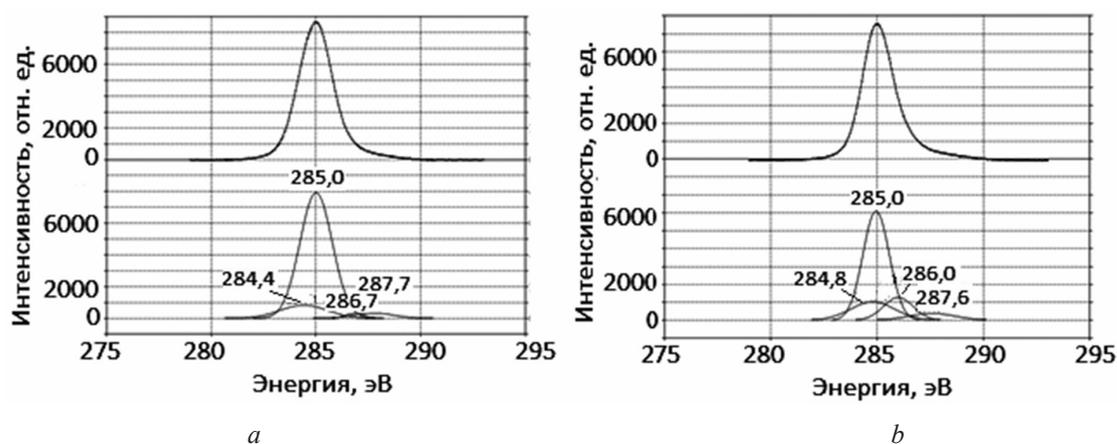


Рис. 1. Обзорные спектры РФЭС и их разложение для *a*-C:H покрытий, осажденных в вакууме (а) и в атмосфере ацетилена при давлении 1,0 Па (b)

Fig. 1. XPS survey spectra and their deconvolution of the *a*-C:H coatings deposited in vacuum (a) and acetylene gas at pressure of 1.0 P (b)

Таблица 1. Положение пика (процентное содержание связи) углерода

Table 1. Intensity and peak position of carbon in the DLC coatings

Тип связи	Энергия связи, эВ (содержание связи, %)			
	Вакуум	$P(\text{C}_2\text{H}_2) = 0,3$ Па	$P(\text{C}_2\text{H}_2) = 0,5$ Па	$P(\text{C}_2\text{H}_2) = 1,0$ Па
$sp^2$ C	284,4 (12,5)	284,5 (30,1)	284,5 (8,8)	284,8 (17,4)
$sp^3$ C	285,0 (81,3)	285,2 (63,8)	285,0 (74,4)	284,9 (61,4)
C–O	286,9 (2,0)	286,7 (2,1)	286,3 (9,7)	286,0 (14,5)
C=O	287,7 (4,2)	287,7 (4,1)	287,3 (7,1)	287,6 (6,7)

ионов с ранее осажденным слоем конденсата, что в свою очередь препятствует созданию условий для формирования  $sp^3$ -гибридизированных связей атомов углерода.

В то же время из данных табл. 1 можно видеть, что содержание  $sp^3$ -фазы для  $a$ -C:H покрытия, полученного при 0,5 Па, существенно выше, чем для покрытий, полученных при 0,3 и 1,0 Па. Это несколько противоречит представлениям, согласно которым введение в вакуумную камеру ацетилена приводит к снижению доли «алмазной фазы». Однако если учесть, что при использовании РФЭС эмиссия фотоэлектронов происходит с очень малых слоев поверхности (для углеродных покрытий она составляет порядка 5–7 нм), то заключение о повышенном содержании  $sp^3$ -связей справедливо только для приповерхностных областей  $a$ -C:H покрытия. Известно, что поверхность углеродных покрытий, полученных в вакууме из углеродной плазмы путем лазерной абляции или катодно-дуговой эрозии, обогащена графитоподобной фазой [8, 9]. Осаждение в парах ацетилена приводит к появлению свободного водорода, выделяющегося при деструкции молекул углеводородов, который насыщает оборванные  $sp^3$ -связи на границе покрытия и тем самым препятствует образованию графитоподобных включений. В результате образуется стабилизированная поверхность  $a$ -C:H покрытия, что благоприятно сказывается на временной и термической устойчивости углеродных покрытий. Табл. 1 также демонстрирует, что рост давления ацетилена до 1,0 Па в вакуумной камере приводит к увеличению содержания кислорода в  $a$ -C:H покрытии более чем в 3 раза. Кислород в свою очередь активно способствует графитизации покрытий, то есть является дополнительным фактором роста содержания  $sp^2$ -фазы в  $a$ -C:H материале.

Исследования методом РФЭС позволяют изучать структуру поверхностных слоев с глубиной анализа не более 10 нм. В силу особенностей механизма формирования  $a$ -C:H покрытий при использовании физических методов осаждения в вакууме структура и состав глубже расположенных слоев материала могут существенно отличаться от поверхностных. Поэтому был применен метод спектроскопии комбинационного рассеяния света для анализа структуры  $a$ -C:H покрытий по всей их толщине. На рис. 2 приведены спектры комбинационного рассеяния  $a$ -C:H покрытий, осажденных в вакууме ( $a$ ) и в атмосфере ацетилена при парциальном давлении 1,0 Па ( $b$ ). Спектры содержат один широкий пик с максимумом в области частотного сдвига  $1560\text{ см}^{-1}$ . Такие спектры являются характерными для высококачественного АПУ с большим содержанием атомов, образующих четыре валентные  $\sigma$ -связи.

Из сравнения спектров можно видеть, что для  $a$ -C:H покрытия, осажденного в атмосфере ацетилена, искажение симметрии спектральной кривой наиболее выражено и максимум кривой смещен в область более низких частот. В табл. 2 приведены результаты разложения обзорных спектров на компоненты  $D$  и  $G$ .

Как показано в [10], наличие  $D$ -пика обусловлено формированием в матрице  $sp^3$ -связанных атомов наноразмерных фрагментов со структурой графита, приводящих к появлению групповых низкочастотных колебаний атомов углерода в ароматических кольцах, в то время как  $G$ -пик появляется при взаимодействии лазерного излучения с фононами, вызванными продольными колебаниями  $sp^2$ -связанных пар атомов, которые могут находиться как в графитовых кольцах, так и в линейных цепях неупорядоченного углерода.

Для  $a$ -C:H покрытий, полученных в вакууме и атмосфере ацетилена при давлении  $P$  порядка 1,0 Па, отношение интенсивностей  $D$ - и  $G$ -пиков  $I_D/I_G$  заметно отличается и составляет 0,12 и 0,37 соответственно. В то же время положение максимума  $G$ -пика смещается в область более низких частот – с  $1565,4$  до  $1564,3\text{ см}^{-1}$ . Присутствие ацетилена в вакуумной камере приводит к суще-

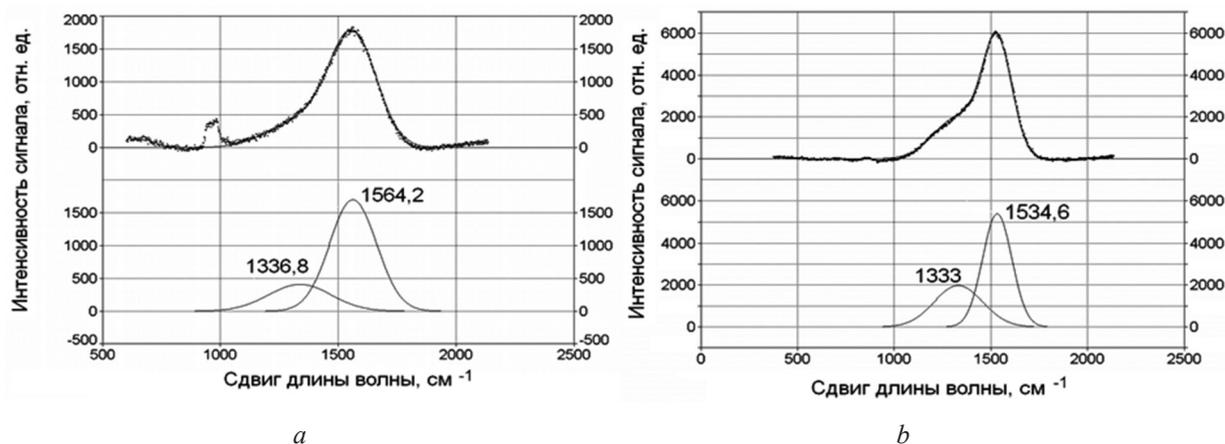


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния *a*-C:H покрытий, полученных в вакууме (*a*) и в атмосфере ацетилена при давлении 1,0 Па (*b*)

Fig. 2. Raman spectra of *a*-C:H coatings obtained in vacuum (*a*) and acetylene gas at pressure of 1.0 Pa (*b*)

ственному росту интенсивности *D*-пика по отношению к *G*-пику. Это свидетельствует об увеличенном содержании графитоподобной фазы в покрытии, полученном в атмосфере ацетилена, благодаря росту числа включений с  $sp^2$ -гибридизацией. Исходя из этих данных и используя методику полуколичественной оценки соотношения  $sp^2/sp^3$  связанных атомов углерода по спектрам комбинационного рассеяния света [11], можно заключить, что оно составляет не менее 85 и 70 % для *a*-C:H покрытий, полученных в вакууме и в атмосфере ацетилена соответственно. Этот показатель характерен для тетраэдрического аморфного углерода *ta*-C, обладающего наибольшей твердостью из всех имеющихся углеродных материалов.

Полученные данные по спектроскопии КРС позволяют произвести расчет размеров кластеров графита, включенных в матрицу аморфного материала с преобладающим  $sp^3$  типом связи. В [11] проанализирована взаимосвязь между характеристиками спектра комбинационного рассеяния света и размерами графитовых кластеров. Для кластеров с размерами более 2 нм показана возможность использования выражения Тюнстра и Кенинга для оценки линейных размеров графитовых включений в  $L_a$  матрице алмазоподобной пленки:

$$I_D / I_G = C_1(\lambda) / L_a, \quad (1)$$

где  $C_1(\lambda)$  – зависящий от длины волны света параметр. Для  $\lambda = 512$  нм (длина волны аргонового лазера спектрометра)  $C = 4,45$  нм.

Данные табл. 2 позволяют оценить размеры поглощающих графитовых кластеров для *a*-C:H покрытий, полученных при различных давлениях ацетилена. Для  $P = 0,3; 0,5$  и 1,0 Па средний размер кластера составляет 21,1; 12,4 и 12,0 нм соответственно. Эти значения существенно ниже того же параметра для пленок, полученных в вакууме, который составляет 37,0 нм. Наноразмерные графитовые частицы, состоящие из нескольких сотен атомов углерода, обладают повышенной сорбционной способностью, так как имеют большое количество оборванных связей и слабосвязанных электронов, способных эффективно поглощать оптическое излучение. При этом с ростом давления ацетилена при общем возрастании количества  $sp^2$ -связей уменьшается размер кластера графитоподобного материала и повышается его эффективность в поглощении света.

Таблица 2. Результаты разложения спектров КРС

Table 2. Raman spectra deconvolution parameters

Параметр	Давление ацетилена, Па			
	Вакуум	0,3	0,5	1,0
<i>D</i> -пик, см <sup>-1</sup>	1336,8	1354,2	1333,4	1333,0
<i>G</i> -пик, см <sup>-1</sup>	1564,2	1564,3	1533,9	1534,6
$I(D)/I(G)$	0,12	0,21	0,36	0,37
Размер кластера графита, нм	37,0	12,0	12,4	21,1

**Оптические свойства покрытий.** Данные измерений оптических параметров покрытий, полученные с помощью эллипсометра ЛЭФ-3М-1, представлены в табл. 3, которая демонстрирует влияние на показатель преломления  $n$  и коэффициент экстинкции  $k$  условий осаждения  $a$ -C:H покрытий после их термообработки при 250 и 300 °С.

Исследование толщины  $a$ -C:H покрытий показало, что повышение температуры основы до 300 °С не приводит к уменьшению толщины покрытий вследствие процессов окисления и последующего испарения летучих фракций, то есть можно говорить о надежности работы такого материала в условиях космического пространства, где поверхности оборудования могут нагреваться до 150 °С. Такое значение температуры регламентируется стандартом Европейской аэрокосмической ассоциации (ECSS-Q-ST-70-04C. Thermal testing for the evaluation of space materials, processes, mechanical parts and assemblies), определяющим условия для испытаний на термостабильность.

Таблица 3. Оптические характеристики  $a$ -C:H покрытия до и после термообработки

Table 3. Optical characteristics of  $a$ -C:H coatings before and after thermal treatment

Номер образца	Давление ацетилена, Па	Показатель преломления			Коэффициент экстинкции			Толщина покрытия, мкм		
		Без отжига	250 °С	300 °С	Без отжига	250 °С	300 °С	Без отжига	250 °С	300 °С
1	–	2,34	2,45	2,43	0,62	0,44	0,44	0,23	0,21	0,22
2	0,1	2,32	2,35	2,33	0,28	0,24	0,26	0,28	0,27	0,29
3	0,3	2,06	2,09	2,12	0,29	0,24	0,24	0,21	0,18	0,16
4	0,5	1,99	2,08	2,06	0,13	0,09	0,09	0,31	0,28	0,18
5	0,7	1,99	2,02	1,93	0,08	0,07	0,06	0,35	0,32	0,28
6	1,0	2,00	2,03	1,92	0,09	0,08	0,06	0,30	0,26	0,27
7	1,5	1,99	2,00	1,92	0,07	0,07	0,07	0,26	0,24	0,27

Как видно из табл. 3, имеет место уменьшение коэффициента преломления в исследуемых покрытиях при росте значений давления газа. Наименьшее  $n = 1,8$  было получено при давлении ацетилена  $P = 1,5$  Па. Таким образом, варьируя  $P$ , можно получать покрытия с требуемым показателем преломления для различных оптических применений. Например,  $a$ -C:H покрытия с показателем преломления 2,0 являются очень перспективными в качестве просветляющих и защитных для элементов инфракрасной оптики [12]. В [13] экспериментально было показано, что тонкие пленки  $a$ -C:H с показателем преломления, равным 2,0, и толщиной, соответствующей четверти длины волны, осажденные на обе стороны оптических элементов из германия, обеспечивают практически 100%-ное просветление в области 4–5 мкм благодаря отсутствию поглощения в этом интервале длин волн.

На снимках поверхности образца кремния с  $a$ -C:H покрытием (рис. 3), полученных при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ) S-4800 (производство Hitachi), представлена структура покрытия до отжига и после отжига при температуре 250 °С.

На РЭМ-снимке образца видно, что после отжига число трещин в  $a$ -C:H покрытии увеличивается. Их образование, вероятно, связано с появлением термических напряжений, которые возникают вследствие разницы коэффициентов термического расширения основы и покрытия. При этом структура покрытия мелкозернистая, ровная, без глобул или образования столбчатых структур как до отжига, так и после. То есть повышение температуры до 250 °С не приводит к перестройке структуры покрытия. Это демонстрирует стабильность морфологии  $a$ -C:H покрытий при нагреве и возможность их применения в условиях больших перепадов температур окружающей среды.

Для антибликовых покрытий важным параметром является коэффициент отражения  $R$ . Определенные с помощью лазерной эллипсометрии значения показателя преломления и коэффициента экстинкции позволяют произвести расчет  $R$ , используя следующее выражение:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}. \quad (2)$$

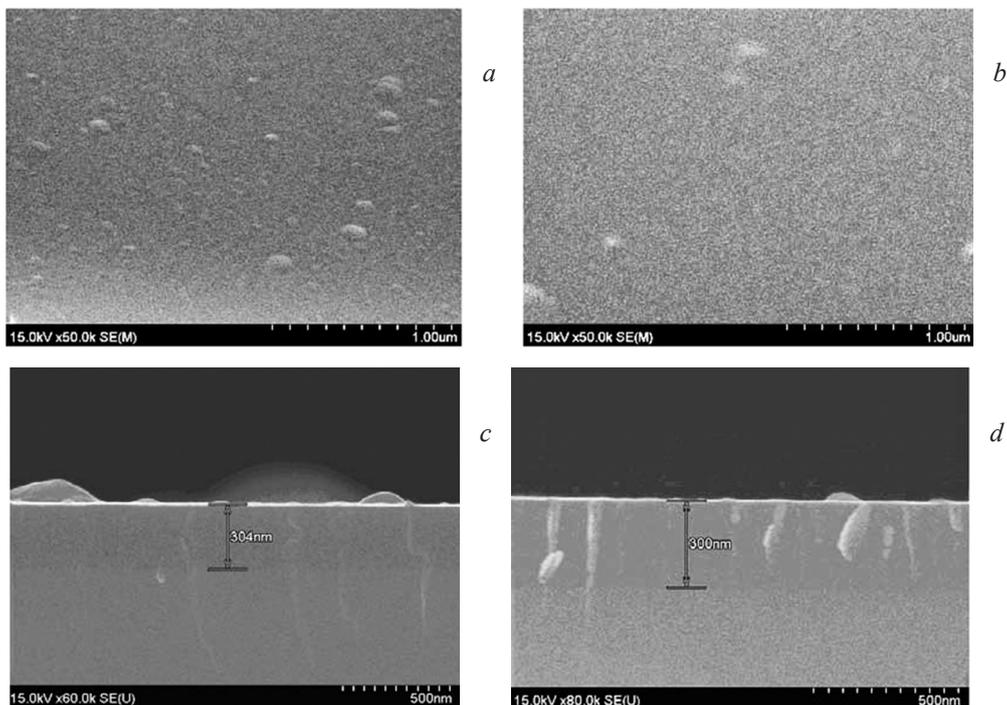


Рис. 3. РЭМ-изображение  $a$ -C:H покрытия на кремниевой основе:  $a$  и  $c$  – без отжига;  $b$  и  $d$  – отжиг при 250 °C  
 Fig. 3. SEM picture of the  $a$ -C:H coating deposited on the silicon substrate:  $a$ ,  $c$  – without thermal treatment;  $b$ ,  $d$  – with thermal treatment at 250 °C

Данные расчета по формуле (2) представлены в виде зависимости  $R(P)$  на рис. 4. Существенное изменение значения  $R$  наблюдается в области давлений газа до 0,7 Па.

Наиболее выраженное падение  $R$  отмечается для исследуемых образцов после термического нагрева основы до 300 °C, когда начинает происходить преимущественное формирование  $sp^2$ -связей. Приведенная зависимость  $R(P)$  показывает, что регулированием содержания ацетилена в вакуумной камере возможно уменьшить отражение света на длине волны 632,8 нм от зер-

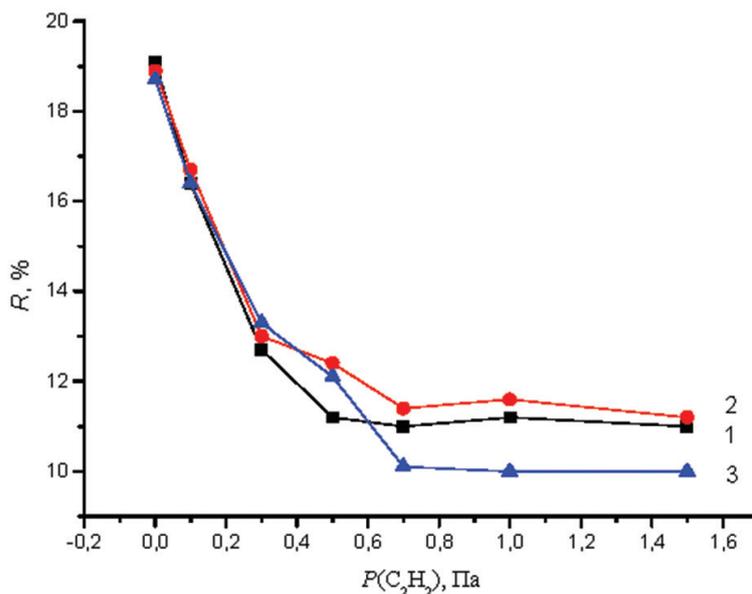


Рис. 4. Зависимость коэффициента отражения  $a$ -C:H покрытий от давления паров ацетилена:  
 1 – без отжига, 2 – отжиг при 250 °C, 3 – отжиг при 300 °C  
 Fig. 4. Dependence of the light reflectance coefficient on acetylene pressure:  
 1 – without thermal treatment, 2 – with thermal treatment at 250 °C, 3 – with thermal treatment at 300 °C

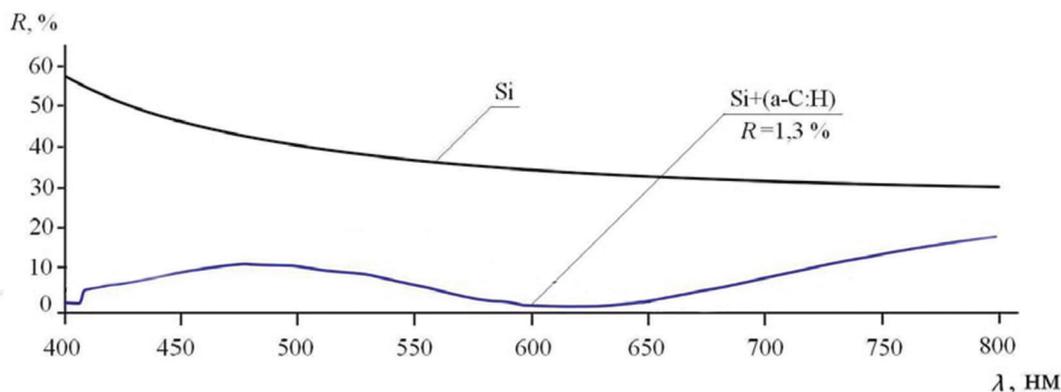


Рис. 5. Спектры отражения для образца № 4 и чистого кремния

Fig. 5. Reflective spectra of sample 4 and pure silicon

кально-гладкой поверхности *a*-C:H покрытий до 9 % и получить материал с требуемыми оптическими свойствами.

Отражение света для чистого кремния и исследуемых образцов, отожженных при 300 °С, было исследовано на микроспектрофотометре MPV-SP (фирма Leico) в диапазоне 400–800 нм. Данные измерения позволили выявить снижение отражения света от образцов с *a*-C:H покрытием примерно в 2 раза по сравнению с основой из чистого кремния.

Как видно из рис. 5, *a*-C:H покрытие, полученное при давлении ацетилена 0,5 Па (образец № 4), позволяет получить минимальное отражение света на длине волны 600 нм порядка 1,3 %.

Исследование поглощающей способности *a*-C:H покрытий методом лазерной эллипсометрии на длине волны 632,8 нм показало, что коэффициент экстинкции такого рода пленок изменяется в пределах 0,07–0,40 в зависимости от условий получения и режимов термообработки. Эти данные позволяют рассчитать спектральный коэффициент поглощения света

$$\alpha_{\lambda} = \frac{4\pi k}{\lambda}. \quad (3)$$

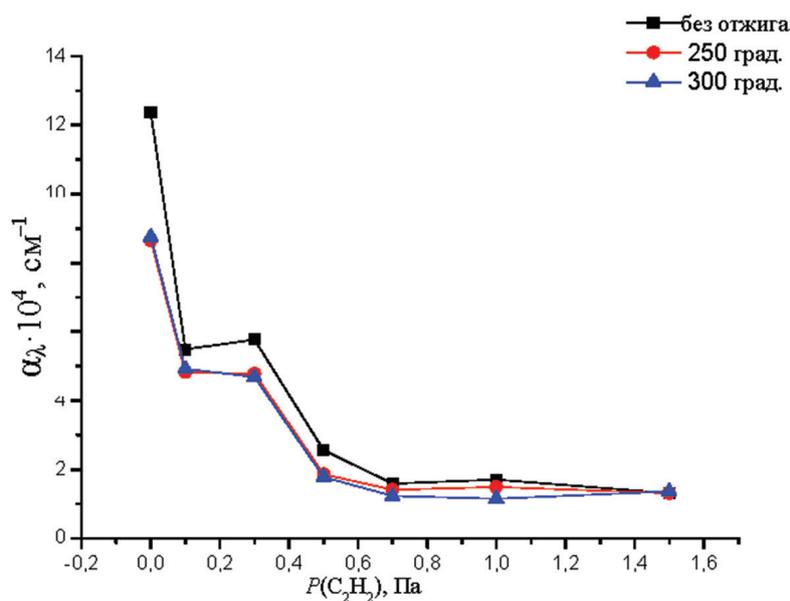
Рис. 6. Зависимость коэффициента поглощения *a*-C:H покрытий от давления паров ацетилена: 1 – без отжига, 2 – отжиг при 250 °С, 3 – отжиг при 300 °С

Fig. 6. Dependence of absorbance coefficient on acetylene vapor pressure: 1 – without thermal treatment, 2 – with thermal treatment at 250 °С, 3 – with thermal treatment at 300 °С

Данные расчета по (3) представлены в виде зависимости  $\alpha_\lambda(P)$  на рис. 6, где можно видеть, что для  $k$  также наблюдается сильная зависимость от давления ацетилена, особенно при низких его значениях. Наибольший полученный коэффициент поглощения равен  $\alpha_\lambda = 12,4 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ . Для покрытий, полученных в атмосфере углеводорода,  $\alpha_\lambda = (1,1-2,1) \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ .

Как известно, изменение показателя преломления связано с изменением плотности материала оптической среды, в то время как показатель поглощения в большей степени обусловлен структурой и электронной конфигурацией [14]. Из полученных экспериментальных данных следует, что происходит значительное изменение электронной структуры и конфигурации атомных связей в углеродном покрытии на фоне умеренного изменения его плотности при переходе от чисто физического осаждения к смешанному физическому и химическому осаждению.

**Заключение.** В результате выполненных работ установлено, что изменение давления ацетилена в вакуумной камере дает возможность гибко управлять структурой и типами химических связей атомов углерода. Декомпозиция ацетилена плазмой дугового разряда приводит к повышенному содержанию наноразмерных включений графитоподобной фазы в матрице АПУ, обеспечивающих высокую поглощающую способность  $a$ -С:Н покрытий. Определено, что антибликовые свойства таких покрытий зависят от условий их получения. Покрытия сохраняют свои характеристики вплоть до 300 °С, что делает их пригодными в условиях перепада температур в открытом космосе.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологии нанесения поглощающих  $a$ -С:Н покрытий на корпусные детали фокальных плоскостей космических аппаратов дистанционного зондирования Земли.

#### Список использованных источников

1. DLC solid lubricant coatings on ball bearings for space applications / A. Vanhulsel [et al.] // *Tribology International*. – 2007. – Vol. 40, iss. 7. – P. 1186–1194. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2006.12.005>
2. Space environmental effects on MoS<sub>2</sub> and diamond-like carbon lubricating films: Atomic oxygen-induced erosion and its effect on tribological properties / M. Tagawa [et al.] // *Surf. and Coat. Technol.* – 2007. – Vol. 202, iss. 4–7. – P. 1003–1010. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.07.069>
3. Thongrattanasiri, Sukosin. Total light absorption in graphene / Sukosin Thongrattanasiri, Frank H. L. Koppens, F. Javier García de Abajo // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – Vol. 108, iss. 4. – 047401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.047401>
4. Chekan, N. Chapter I. Advanced Pulsed Arc Technique of Fabrication of DLC Films and their Technical and Medical Applications / N. Chekan // *Diamond-like Carbon Films* / ed. by Yuto S. Tanaka. – Nova Science Pub Inc., 2011. – P. 1–38.
5. Ferrari, A. C. Raman spectroscopy in carbons: from nanotubes to diamond / A. C. Ferrari, J. Robertson // *Phil. Trans. Roy. Soc. A. Mathematical, physical and engineering sciences*. – 2004. – Vol. 362. – P. 2267–2565. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1453>
6. Handbook of Auger Electron Spectroscopy / L. E. Davis [et al.]. – Eden Prairie: Physical Electronics Division of Perkin-Elmer Corporation, 1978. – 249 p.
7. Determination of sp<sup>3</sup> fraction in ta-C coating using XPS and Raman spectroscopy / V. Zavaleyev [et al.] // *Вопросы атомной науки и техники*. – 2016. – № 4. – С. 84–92.
8. Davis, C. A. Cross-sectional structure of tetrahedral amorphous carbon thin films / C. A. Davis, K. M. Knowles, G. A. J. Amaratunga // *Surface and Coatings Technology*. – 1995. – Vol. 76–77. – P. 316–321. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02553-7](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02553-7)
9. SPM investigation of diamond-like carbon and carbon nitride films / D. Liu [et al.] // *Surf. and Coat. Technol.* – 2003. – Vol. 172. – P. 194–203. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00338-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00338-4)
10. Ferrari, A. C. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond / A. C. Ferrari, J. Robertson // *Phil. Trans. Roy. Soc. A. Mathematical, physical and engineering sciences*. – 2004. – Vol. 362. – P. 2477–2512. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1452>
11. Ferrari, A. C. Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy / A. C. Ferrari // *Diamond and Related Materials*. – 2002. – Vol. 11, № 3–6. – P. 1053–1061. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(01\)00730-0](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(01)00730-0)
12. Коншина, Е. А. Аморфный гидрогенизированный углерод и применение его в оптических устройствах / Е. А. Коншина. – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2010. – 93 с.
13. Коншина, Е. А. Особенности колебательных спектров алмазоподобных и полимероподобных пленок  $a$ -С:Н / Е. А. Коншина, А. И. Вангонен // *Физика и техника полупроводников*. – 2005. – Т. 39, вып. 5. – С. 616–621.
14. Ландсберг, Г. С. Оптика: учеб. пособие для вузов / Г. С. Ландсберг. – 6-е изд. – М.: Физматлит, 2003. – 848 с.

#### References

1. Vanhulsel A., Velasco F., Jacobs R., Eersels L., Havermans D., Roberts E. W., Sherrington I., Anderson M. J., Gaillard L. DLC solid lubricant coatings on ball bearings for space applications. *Tribology International*, 2007, vol. 40, iss. 7, pp. 1186–1194. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2006.12.005>

2. Tagawa M., Yokota K., Matsumoto K., Suzuki M., Teraoka Y., Kitamura A., Belin M., Fontaine J., Martin J.-M. Space environmental effects on MoS<sub>2</sub> and diamond-like carbon lubricating films: Atomic oxygen-induced erosion and its effect on tribological properties. *Surface and Coatings Technology*, 2007, vol. 202, iss. 4–7, pp. 1003–1010. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.07.069>
3. Thongrattanasiri Sukosin, Koppens Frank H. L., de Abajo F. Javier García. Total light absorption in graphene. *Physical Review Letters*, 2012, vol. 108, iss. 4, 047401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.047401>
4. Chekan N. Chapter I. Advanced Pulsed Arc Technique of Fabrication of DLC Films and their Technical and Medical Applications. Tanaka Yuto S. (ed.). *Diamond-like Carbon Films*. Nova Science Pub Inc., 2011, pp. 1–38.
5. Ferrari A. C., Robertson J. Raman spectroscopy in carbons: from nanotubes to diamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society A. Mathematical, physical and engineering sciences*, 2004, vol. 362, pp. 2267–2565. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1453>
6. Davis L. E., MacDonald N., Palmberg P. W., Riach G. E., Weber R. E. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. Eden Prairie, Physical Electronics Division of Perkin-Elmer Corporation, 1978. 249 p.
7. Zavaleyev V., Walkowicz J., Sawczak, M., Klein M., Moszyński D., Chodun R., Zdunek K. Determination of sp<sup>3</sup> fraction in ta-C coating using XPS and Raman spectroscopy. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki [Problems of Atomic Science and Technology]*, 2016, no. 4, pp. 84–92.
8. Davis C. A., Knowles K. M., Amaratunga G. A. J. Cross-sectional structure of tetrahedral amorphous carbon thin films. *Surface and Coatings Technology*, 1995, vol. 76–77, pp. 316–321. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02553-7](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02553-7)
9. Liu D., Benstetter G., Lodermeier E., Akula I., Dudarchyk I., Liu Y., Ma T. SPM investigation of diamond-like carbon and carbon nitride films. *Surface and Coatings Technology*, 2003, vol. 172, pp. 194–203. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00338-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00338-4)
10. Ferrari A. C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society A. Mathematical, physical and engineering sciences*, 2004, vol. 362, pp. 2477–2512. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1452>
11. Ferrari A. C. Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy. *Diamond and Related Materials*, 2002, vol. 11, no. 3–6, pp. 1053–1061. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(01\)00730-0](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(01)00730-0)
12. Konshina E. A. *Amorphous hydrogenated carbon and its application in optical devices*. Saint Petersburg, ITMO University, 2010. 93 p. (in Russian).
13. Konshina E. A., Vangonen A. I. Features of the vibrational spectra of diamond-like and polymer-like films a-C:H. *Semiconductors*, 2005, vol. 39, no. 5, pp. 585–590. <https://doi.org/10.1134/1.1923569>
14. Landsberg G. S. *Optics: textbook for high schools*. Moscow, Fizmatlit Publ., 2003. 848 p. (in Russian).

### Информация об авторах

*Чекан Николай Михайлович* – кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией наноматериалов и ионно-плазменных процессов, Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси (ул. Купревича, 10, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: pec@bas-net.by

*Акула Игорь Петрович* – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси (ул. Купревича, 10, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shark@bas-net.by

*Шпак Екатерина Петровна* – научный сотрудник, Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси (ул. Купревича, 10, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ket27051973@gmail.com

*Навицкий Артем Николаевич* – магистрант, стажер младшего научного сотрудника, Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси (ул. Купревича, 10, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: artem.nav95@gmail.com

### Information about the authors

*Nikolai M. Chekan* – Ph. D. (Physics and Mathematics), Head of the Laboratory of Nanomaterials and Ion-Plasma Processes, Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (10, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pec@bas-net.by

*Igor P. Akula* – Ph. D. (Engineering), Leading Researcher, Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (10, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shark@bas-net.by

*Ekaterina P. Shpak* – Researcher, Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (10, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ket27051973@gmail.com

*Artem N. Navitskii* – Graduate Student, Trainee Junior Researcher, Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (10, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: artem.nav95@gmail.com