

PACS numbers: 33.20.Fb, 61.43.Er, 78.30.Na, 78.66.Tr, 81.05.U-, 81.15.-z, 81.16.Rf

## Спектроскопия аморфного углерода на стеклянной подложке и на тонком слое меди

М. Ю. Барабаш, А. А. Колесниченко, Д. С. Леонов

*Технический центр НАН Украины,  
ул. Покровская, 13,  
04070 Киев, Украина*

В работе проведены исследования оптических свойств тонких углеродных плёнок на поверхности стеклянной подложки и на поверхности тонкого слоя меди, полученных методом термического напыления. Структура и стехиометрия полученных плёнок были исследованы с помощью комбинационной спектроскопии. Приведены спектры комбинационного рассеяния (СКР) поверхности образцов, полученных при разных режимах напыления.

В роботі проведено дослідження оптичних властивостей тонких вуглецевих плівок на поверхні скляної підкладки та на поверхні тонкого шару міді, одержаних методом термічного напорошення. Структура та стехіометрія одержаних плівок були досліджені за допомогою комбінаційної спектроскопії. Наведено спектри комбінаційного розсіяння (СКР) поверхні зразків, одержаних при різних режимах напорошення.

In this work, the optical properties of thin carbon films obtained by the thermal spraying on the surface of a glass substrate and on the surface of a thin copper layer are studied. The structure and stoichiometry of fabricated films are investigated using the Raman spectroscopy. The Raman spectra of surface samples obtained under different deposition regimes are presented.

**Ключевые слова:** тонкие плёнки, комбинационная спектроскопия, аморфный углерод, плазмонные взаимодействия.

**Ключові слова:** тонкі плівки, комбінаційна спектроскопія, аморфний вуглець, плазмонна взаємодія.

**Key words:** thin films, Raman spectroscopy, amorphous carbon, plasmon interactions.

*(Получено 16 ноября 2017 р.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время получение тонких плёнок металлов и полупроводников становится все более актуальной задачей. Современная микроэлектроника базируется именно на тонкоплёночных технологиях [1]. Одними из самых распространённых методов нанесения тонких плёнок и слоёв толщиной порядка сотен и тысяч нанометров являются методы вакуумного напыления. Эти методы обеспечивают получение плёнок заданного состава и геометрического профиля с высокой воспроизводимостью. Одним из наиболее перспективных и быстро развивающихся классов материалов являются углеродные наноструктуры. Получение и исследование углеродных тонкоплёночных материалов различной структуры для использования в качестве сенсоров микро-, нано- и оптоэлектроники [2, 3], является актуальной задачей для молекулярной электроники. К ним относятся измерители потоков электромагнитного излучения различных диапазонов энергии, датчики давления, температуры, определители компонентного содержания газовых и жидких растворов и т.д.

Цель работы — разработка методики получения тонких плёнок аморфного углерода на поверхности тонкого слоя меди путём термического испарения в вакууме. Изучение их физических свойств с помощью спектров поглощения, комбинационного рассеяния.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Существуют ионно-плазменные методы получения углеродных плёнок, которые позволяют существенно расширить диапазон получаемых структур, их поверхностных характеристик за счёт изменения состава и кинетики плазмообразующей смеси [4–10]. Методы осаждения из газовой фазы позволяют формировать слои любой толщины, вплоть до 1 нм, использовать исходные вещества, молекулы которых содержат и  $sp^3$ – $sp^2$   $sp$ -гибридизованные орбитали углерода в любых соотношениях. Вводить окислительные и восстановительные добавки, внедрять атомы O, H, F в структуру углеродных плёнок, формировать многослойные структуры на основе тонких плёнок углерода различного фазового состава. При осаждении плёнок процесс роста обеспечивается облучением поверхности растущей плёнки ионами различной энергии [11–13]. Углеродные покрытия, получаемые из углеводородных соединений, делятся на две основные группы: углеродные плёнки, не содержащие водород, и водородсодержащие (C:H). Наличие или отсутствие водорода в плёнке зависит от способа

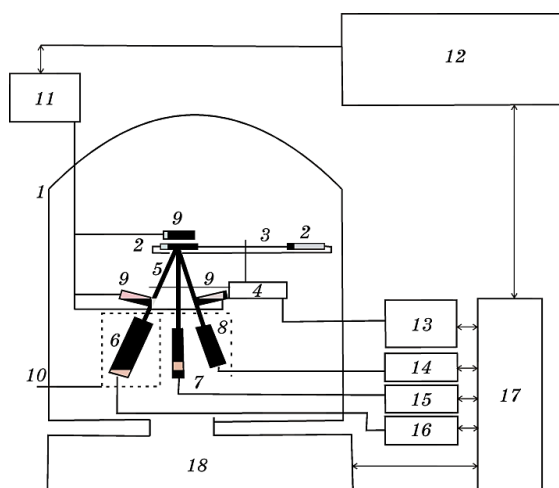
получения покрытия.

Для осаждения чистых углеродных плёнок используют графит или другую углеродсодержащую мишень, которую распыляют ионами инертного газа или лучом лазера [11–13]. Распространёнными устройствами для распыления мишени является различные магнетроны, с постоянным или переменным режимом питания. Интересен метод индуцированного лазером физического осаждения из газовой фазы, который также позволяет проводить процесс осаждения алмазоподобных углеродных плёнок в отсутствие атомарного водорода при низком давлении  $10^{-2}$  Па и температуре подложки 200–300°C. Использование данного метода показало большое процентное содержание характерных для алмаза связей [14]. Часто используемым методом является селективно ионно-лучевое осаждения с участием моноэнергетических ионов [15]. В этом случае из ионного потока с помощью магнитного фильтра удаляются нейтральные частицы и ионы с иными энергетическими характеристиками. Конечная плёнка имеет высокое содержание  $sp^3$ -фазы с небольшим количеством водорода. Также, существует ряд методов химической транспортной реакции, химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ), метод разложения органических соединений, осаждения углеродсодержащих плёнок из газовой фазы в высокочастотной (ВЧ) плазме. Общим процессом, используемым в этих способах, является плазмохимическое разложение молекул простых углеводородов и осаждение продуктов плазмохимических реакций в виде положительных ионов на подложке. Каждый из способов имеет ряд преимуществ и недостатков. Плазмохимические методы, изменяя состав прекурсоров, скорость роста покрытия, температуру подложки, позволяют получать углеродные структуры с разными свойствами, однако требуют реализации сложного многопараметрического процесса. Использование тех или иных способов диктуется требованиями, предъявляемыми к углеродным покрытиям (проводимость, светочувствительность, изоляционные и оптические свойства, твёрдость, механическая прочность).

Напыление проводили с помощью модернизированного вакуумного универсального поста ВУП-5М, методом термического испарения углерода в вакууме с давлением остаточных газов ( $10^{-2}$ – $10^{-3}$  Па) напряжённостью поля  $E = 60$ – $80$  В/см<sup>2</sup> при температуре подложки 300°C. В качестве напыляемого материала использовали стандартные углеродные стержни одинакового диаметра с заточенными концами. Схема расположения испарителей, позволяла испарять материал без разгерметизации камеры в несколько этапов. Расположение образцов находилось над испарителем на расстоянии  $h = 8 \cdot 10^{-2}$  м, что содействовало равномерному осаждению углеродных тонких плёнок. Преимуществом метода являет-

ся простота конструкции вакуумной камеры с возможностью использования двух испарителей в одном цикле, с одновременным обеспечением термического отжига без разгерметизации камеры. При напылении был применён контроль испаряемого материала по смещению резонансной частоты кварцевых датчиков (8 МГц), параметров электродугового разряда, температуры подложки. Чувствительность кварцевых датчиков составляла  $6 \cdot 10^{-8}$  кг/м<sup>2</sup>, программно-контролируемый дрейф частоты не превышал 10 Гц/час. Для удаления частиц с иными энергетическими характеристиками использовали газодинамический рассекающий фильтр. Весь процесс испарения контролировался программным обеспечением с выводом данных на экран монитора персонального компьютера.

В работе проведены исследования оптических свойств тонких углеродных плёнок на поверхности стеклянной подложки и на поверхности тонкого слоя меди. Композиционные плёнки формировались на поверхности полированной стеклянной подложки,



**Рис. 1.** Схема технологической установки для изготовления тонких плёнок нанокompозитов и тонкоплёночных гетероструктур одновременным осаждением в вакууме [16]: 1 — вакуумная камера; 2 — образцы; 3 — система транспортировки подложек; 4 — двигатель системы транспортировки; 5 — заслонка; 6 — испаритель углерода; 7 — испаритель органических молекулярных соединений; 8 — испаритель металла; 9 — кварцевые датчики контроля молекулярных пучков и массы плёнки; 10 — система охлаждения экранов; 11 — контроллер кварцевых резонаторов; 12 — АЦП, ЦАП, плата сопряжения; 13 — контроллер системы транспортировки подложек; 14, 15, 16 — источник питания испарителя; 17 — система откачки установки ВУП-5М; 18 — вакуумная установка ВУП-5М.<sup>1</sup>

заблаговременно очищенной стандартным химическим методом. Подложка находилась в изолированном объеме вакуумного поста ВУП-5М (рис. 1). Анализ структуры полученной плёнки проведён с помощью электронно-зондового микроанализатора SuperProbe JXA-8200 и Рамановской спектроскопии. Она является наиболее информативным методом, давая представление о колебательных свойствах и структурах ближнего порядка углеродных материалов [25–27]. Спектры получены на спектрометре (Renishaw Ram) с максимальной мощностью излучения 170 мВт на длине волны 633 нм.

Физические свойства плёнок  $a$ -C:Si меняются в широких пределах в зависимости от соотношения содержания связей  $sp^2$  и  $sp^3$  гибридизацией [17, 18]. Это позволяет получать плёнки  $a$ -C:Si, которые имеют механические, диэлектрические и оптические свойства близкие к алмазу или обладающие проводящими свойствами [19, 20]. Получение плёнок  $a$ -C:Si не требует нагрева поверхности, на которой производят синтез углеродного слоя, до температур более  $300^\circ$  [21–23]. Поэтому получения плёнок  $a$ -C:Si является более простым по сравнению с синтезом иных углеродных структур, например, таких как алмазные и графитовые плёнки, и позволяет получать на холодных поверхностях углеродные слои с различными свойствами.

### 3. ПЛЁНКИ АМОРФНОГО УГЛЕРОДА. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Методом вакуумного напыления на полированные стеклянные подложки были нанесены тонкие плёнки меди и аморфного углерода. Плёнки углерода имеют сложную кластерного вида мезоскопическую структуру, образованную двумя встроенными друг в друга фазами — алмазоподобной с  $sp^3$ -типом гибридизации атомов углерода, тетрагональной структурой и большой (4 эВ) шириной запрещённой зоны [24].

**Спектры поглощения** углеродных плёнок, нанесённых на стеклянные подложки при термическом испарении углерода, показали наличие выраженных пиков на длине волны  $\lambda = 290$  нм для толстых плёнок и на  $\lambda = 330$  нм — более тонких (рис. 2, а). Пик поглощения с  $\lambda = 290$  нм обычно связывают с электронными переходами на несвязывающие орбитали ( $\pi$ - $\pi^*$ ) в молекулах с сопряжёнными связями, а пик с  $\lambda = 330$  нм с переходом свободных электронов ( $n$ - $\pi^*$ ) отдельных атомов. Также эти пики поглощения, которые имеют протяжённый характер в низкочастотной области, могут быть вызваны возбуждением поверхностных плазмонов в агрегатах двумерных кластерах с форм-фактором  $1/2, 0$  [28]. На рисунке 2, б приведены спектр поглощения плёнки  $a$ -C нанесённой на подслои меди стеклянной подложки. Этот

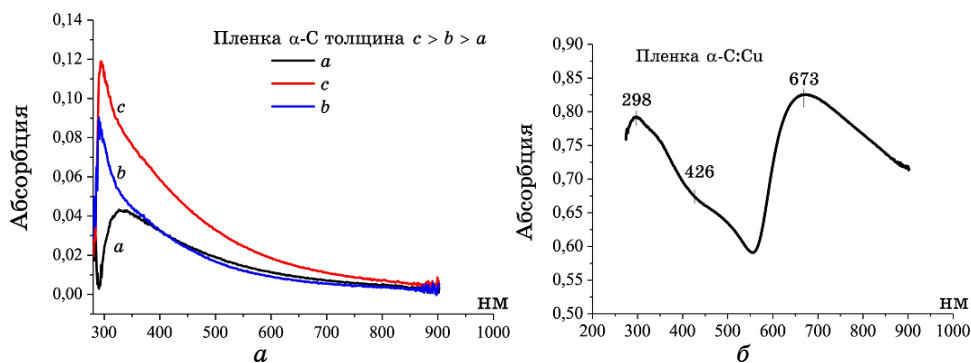
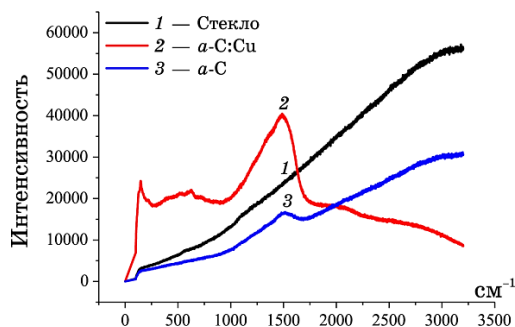


Рис. 2. Спектр поглощения плёнки на стеклянной подложке  $\alpha$ -C (а),  $\alpha$ -C:Cu (с подслоем меди) (б).<sup>2</sup>

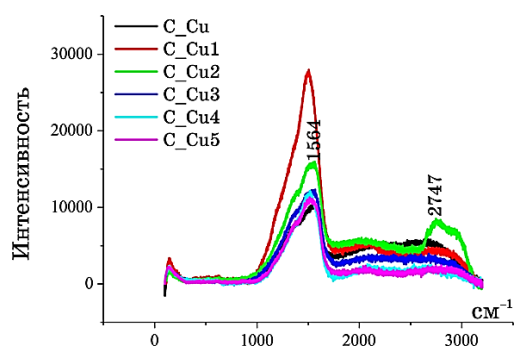
спектр характеризуется тремя пиками  $\lambda = 298, 426, 673$  нм. Крайний левый пик обусловлен пиком углеродной фазой  $\alpha$ -C:Cu плёнки (рис. 2, а), остальные пики спектра связаны с различными резонансными явлениями в композитной плёнке. Например, интеркаляцией атомов меди в углеродную плёнку, с переносом электронов из медного подслоя в углеродную матрицу, с плазмонными резонансами в кластерной структуре композита (рис. 2, б).

Спектры КР получены при возбуждении светом ( $I_{\text{макс}} = 150$  мВт,  $\lambda = 633$  нм) углеродных плёнок на подложке из стекла и на подложках с медной плёнкой. На них графитоподобная фаза отображается в виде  $G$ -пика и алмазоподобная в виде  $D$ -пика.  $D$ -пик в области  $1349 \text{ см}^{-1}$  определяет степень разупорядочения атомов углерода в кристаллической решётке графена. Фононные моды ( $D$ -зона) связаны с модой границ в зоне Бриллюэна в результате её разупорядочения. В основном, они возникают из фононной моды  $M$ -точки и  $K$ -точки зоны. Эти моды имеют высокую чувствительность к разупорядоченным структурам в углеродных материалах.  $G$ -пик является основным в области  $1581 \text{ см}^{-1}$ , который соответствует растягивающим модам  $sp^2$  (C=C) двойных связей. Известно, что в спектрах КР совершенных монокристаллов графита наблюдается всего одна известная узкая линия  $G$  ( $1581 \text{ см}^{-1}$ ). В плёнках  $\alpha$ -C эта линия соответствует двум решёточным колебаниям симметрии  $E_{2g}$  в плоскостях графеновых слоёв с  $sp^2$ -гибридизированными валентными связями, а вторая ( $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$ ) также связывается с дефектами в структуре графита.

Исследования полученных плёнок  $\alpha$ -C:Cu показали, что вид спектров существенно зависит от длины волны ( $\lambda = 633, 785$  нм) возбуждающего излучения, от толщины ( $d$ ) плёнок, технологических условий их приготовления.



**Рис. 3.** Спектры КР исследуемых образцов: стеклянная подложка (1), тонкая плёнка *a*-C на стеклянной подложке (2), плёнка *a*-C, нанесённая на подслои меди (3);  $\lambda_{\text{возб}} = 633$  нм,  $I = 50\%$ ,  $d > 20$  нм.<sup>3</sup>



**Рис. 4.** Рамановский спектр при многократной экспозиции с компенсацией фона;  $I = 50\%$ ,  $\lambda = 633$  нм,  $d > 20$  нм.<sup>4</sup>

На рисунке 3 приведены рамановские спектры стеклянной подложки (1), плёнки *a*-C, нанесённой на стекло (2), плёнки *a*-C, нанесённой на подслои меди (3). Видно, что интенсивность спектра КР композита *a*-C:Cu наибольшая. Наличие в композите резонансных взаимодействий приводит к изменению формы спектра КР даже при использовании возбуждающего излучения 10% интенсивности.

На рисунке 3 показано влияние разных подложек на форму спектров углеродной плёнки. Роль медного подслоя известна и заключается в структурировании углеродных плёнок, что справедливо и для аморфных плёнок.

На рисунке 4 показано изменение спектров плёнки *a*-C:Cu ( $d > 20$  нм) при многократной экспозиции. Из графиков видно, что сначала происходит структурирование плёнки, а затем постепенное уменьшение рамановского сигнала.

На рисунке 5 показано влияние длительности экспозиции на

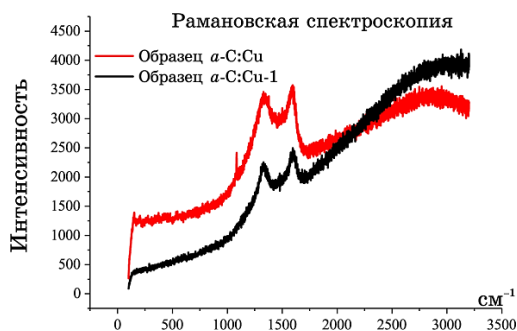


Рис. 5. Изменение спектра КР плёнок *a*-C:Cu в результате двойной экспозиции ( $\lambda_{\text{возб}} = 633 \text{ нм}$ ,  $I = 50\%$ ,  $d < 20 \text{ нм}$ ).<sup>5</sup>

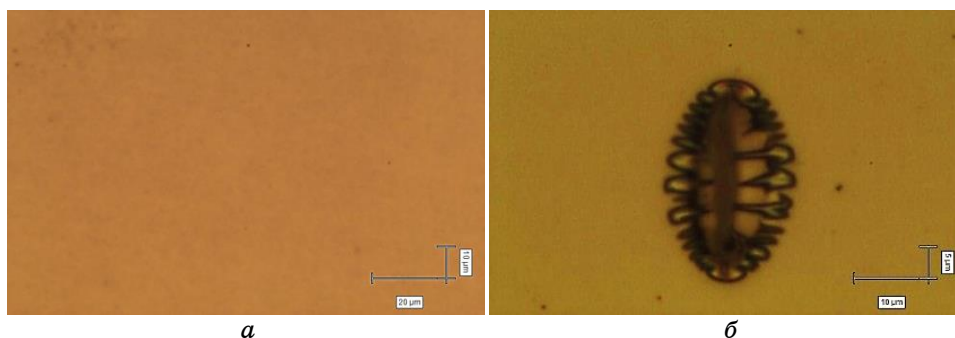
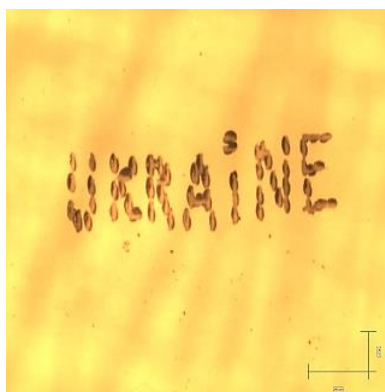


Рис. 6. Плёнка *a*-C:Cu, напылённая на стеклянную подложку с медным слоем; экспозиция  $\lambda_{\text{возб}} = 785 \text{ нм}$ ,  $I = 150 \text{ мВт}$ , толщина плёнки  $d > 20 \text{ нм}$ : морфология плёнки до экспозиции (*a*), изменение цвета и формы экспозиционного пятна плёнки *a*-C:Cu (*б*).<sup>6</sup>

форму спектра композитных плёнок. Интенсивность спектра уменьшается в результате потемнения плёнки при двойной экспозиции. Характерные пики спектра становятся более выраженными. Это говорит об упорядочении структуры плёнки, увеличении доли фазы с  $sp^2$ -гибридизацией.

На рисунке 6 продемонстрировано изменение цвета и формы экспозиционного пятна на плёнках *a*-C:Cu, в результате воздействия возбуждающего излучения, что говорит о фотоиндуцированном изменении в структуре плёнки композита не теплового характера. Это можно объяснить влиянием резонансных взаимодействий между металлическим слоем и слоем *a*-C:Cu. Увеличением доли кластеров с  $sp^2$ -гибридизацией. Возможным увеличением длины свободного пробега фононов, которые искажают форму экспозиционного пятна на поверхности плёнки (рис. 5, б). Такое изменение структуры плёнки сопровождается изменением





**Рис. 7.** Плёнка  $a\text{-C:Cu}$ , напылённая на стеклянную подложку с медным слоем: экспозиция  $\lambda_{\text{возб}} = 633$  нм,  $I = 75$  мВт, морфология плёнки с изменённым цветом и формой экспозиционного пятна.<sup>7</sup>

их электропроводности.

На рисунке 7 показана возможность использования плёнок ( $a\text{-C:Cu}$ ) в процессе получения топологически организованных световым полем углеродных структур на диэлектрических подложках, в качестве темплатов для нанокompозитных систем.

Установлено, что в СКР плёнок ( $a\text{-C:Cu}$ ), полученных при напылении, наблюдается две отчётливые полосы колебательных мод. Первая в области частот от  $1375$  до  $1379$   $\text{см}^{-1}$  и вторая от  $1584$  до  $1588$   $\text{см}^{-1}$ , характерных для структуры углеродных плёнок. СКР углеродных материалов, в общем случае, зависит от степени кластеризации  $sp^2$ -фазы, беспорядка в  $sp^3$  связях, присутствия  $sp^2$ -гексагональных колец или цепочек и соотношения  $sp^2/sp^3$ -фаз. Все эти элементы структуры обусловлены рядом конкурирующих процессов, определяющих вид спектра комбинационного рассеяния света. В полученных спектрах (рис. 5) не выявляется заметное влияние нанокластеров меди на частоты основных колебательных мод матрицы плёнок, поскольку максимумы каждого из контуров соответствует по частотам  $G$ - и  $D$ -полосам, характерных для графитоподобных материалов. Увеличение толщины медной плёнки в результате интеркаляции может приводить к увеличению концентрации меди в плёнках  $a\text{-C:Cu}$  и вызывать относительное увеличение интенсивности  $G$  полосы колебательных мод.

Для анализа полученных результатов по рамановской спектроскопии был рассмотрен подход к объяснению структуры плёнок  $a\text{-C:Cu}$ , основанный на модели, описывающий несколько стадий изменения структуры углеродных материалов от идеального бесконечного графитового листа до полной аморфизации структуры

[27, 29]. Экспериментальные данные по явлениям переноса можно интерпретировать, с помощью модельных представлений плотности электронных состояний. В аморфном теле дальний порядок нарушен. Ближний порядок, т.е. межатомные расстояния и углы между связями, изменяется не значительно. Основываясь на теории, предложенной в [30] высказано предположение, что флуктуации потенциала, обусловленные конфигурационным беспорядком в аморфных материалах, вызваны образованием локализованных состояний, которые не захватывают все энергетические уровни в зоне, но формируют хвосты выше и ниже обычной зоны. Состояния называются локализованными в том смысле, что электрон, введённый в некоторую область пространства при нулевой температуре, не может продиффундировать в другие области с такими же флуктуациями потенциала. Наличие таких локализованных состояний обусловлено наличием кластеров разных размеров, с разной степенью гибридизации орбиталей, что может приводить к расширению характерных романовских полос.

#### 4. ВЫВОДЫ

Создана технология получения наноматериалов с фотоиндуцируемой структурой на основе тонких плёнок аморфного углерода напылённого на тонкий слой меди полученных в едином цикле вакуумирования, с использованием метода распыления графитовых стержней с применением системы фильтрации от макрочастиц испаряемого материала.

Изучен состав, структура и морфология тонких плёнок *a*-C на стеклянной подложке и на медном подслое, с использованием метода сканирующей микроскопии и Рамановской спектроскопии. Проанализировано, что, исходя из спектров *a*-C:Cu, соотношения её  $sp^3$ - и  $sp^2$ -связей, плёнка характеризуется аморфоподобной матрицей, структура которой определяется тонким слоем меди.

Показано изменение цвета и формы экспозиционного пятна *a*-C:Cu, в результате действия возбуждающего излучения. Это объясняется проявлением плазмонных взаимодействий между металлическим слоем и слоем *a*-C:Cu, а также возможным увеличением длины свободного пробега фононов в результате фотоиндуцированных изменений структуры плёнки. Такие плёнки могут быть использованы в процессе получения топологически организованных световым полем структур на диэлектрических подложках.

Работа выполнена в рамках ведомственной темы Национальной академии наук Украины (номер государственной регистрации

0116U007624, ответственный исполнитель — Технический центр НАН Украины).

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ю. Барабаш, Д. О. Гринько, С. О. Сперкач, *Формування наноструктур на темплатах випромінюванням із видимого діапазону* (Київ: ІМФ НАНУ: 2015).
2. D. Hohnholz, S. Steinbrecher, and M. Hanack, *J. of Molecular Structure*, **521**: 231 (2000).
3. E. Itoh, Yu. Ohmori, and K. Miyairi, *Photovoltaic J. of Appl. Phys.*, **43**, No. 2: 817 (2004).
4. A. Ricard, *Reactive Plasmas* (Paris: SVF: 1996), p. 176.
5. V. P. Maishev and S. L. Shevchuk, *International Conference Plasma Physics and Plasma Technology Contributed Papers (ICPPPT-2003)* (Minsk, Belarus: 2003), vol. 1, p. 483.
6. Ю. А. Герасимов, Т. А. Грачева, Ю. А. Лебедева, *Экспериментальные и теоретические исследования плазмохимических процессов* (Москва: 1984) с. 68.
7. Ю. А. Иванов, *Институт нефтехимического синтеза АН СССР. Синтез в низкотемпературной плазме* (Москва: 1980), с. 24.
8. Ю. А. Иванов, Н. М. Рыгова, В. Н. Тимакин, И. Л. Эпштейн, *Институт нефтехимического синтеза АН СССР. Плазмохимия* (Москва: 1988), с. 90.
9. Я. Янча, *Институт нефтехимического синтеза АН СССР. Плазмохимия* (Москва: 1989), с. 64.
10. Ю. А. Иванов, Н. М. Рыгова, И. В. Солдатова, В. Н. Тимакин, И. Л. Эпштейн, *Институт нефтехимического синтеза АН СССР. Плазмохимия* (Москва: 1991), т. 1, с. 172.
11. А. П. Семенов, *Пучки распыляющих ионов: получение и применение* (Улан Уде: БНЦ СО РАН: 1999).
12. А. Ф. Белянин, А. П. Семенов, И. А. Семенова, *Алмазы в технике и электронике: Труды международной конференции* (Москва: ПОЛЯРОН: 1998).
13. И. А. Семенова, *Автореф. дис. на соискание учёной степени кандидата технических наук* (Улан Уде: БНЦ СО РАН: 2002).
14. J. J. Cuomo, D. L. Pappas et al., *J. of Appl. Phys.*, **70**, Iss. 3: 1706 (1991).
15. D. R. McKenzie, D. Muller, and B. A. Pailthorpe, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, Iss. 5–6: 773 (1991).
16. М. Ю. Барабаш, Д. О. Гринько, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **10**, вып. 3: 595 (2012).
17. М. Л. Орлов, В. Е. Кочурихин, С. С. Герасимович, В. В. Слепцов, В. М. Елинсон, *Поверхность, физика, химия, механика*, **6**: 65 (1989).
18. C. Orpedisano and A. Tagliaferro, *Appl. Phys. Letters*, **75**: 3650 (1999).
19. Л. В. Луцев, С. В. Яковлев, В. И. Сиклицкий, *Физика твердого тела*, **42**, вып. 6: 1105 (2000).
20. В. И. Иванов-Омский, Т. К. Звонарева, Г. Ф. Фролова, *Физика твердого тела*, **41**, вып. 2: 319 (1999).
21. R. G. Lacedra and F. C. Marques, *Appl. Phys. Let.*, **73**: 617 (1998).
22. S. Sattel, J. Robertson, and H. Ehrhardt, *J. of Appl. Phys.*, **82**: 4566 (1997).

23. M. Chhowalla, J. Robertson, R. S. P. Silva, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, and J. Koskineen, *J. of Appl. Phys.*, **81**: 139 (1997).
24. J. Robertson, *Diam. Rel. Mat.*, 397 (1992).
25. A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B*, **61**, No. 20: 14095 (2000).
26. Yu. Liu, C. Pan, and J. Wang, *J. of Materials Science*, **39**: 1091 (2004).
27. P. C. Eklud, J. M. Holden, and R. A. Jishi, *Carbon*, **33**: 959 (1995).
28. Т. Н. Василевская, С. Г. Ястребов, Н. С. Андреев, И. А. Дроздова, Т. К. Звонарева, В. Н. Филипович, *ФТТ*, **41**, вып. 11: 2088 (1999).
29. A. C. Ferrari, B. Kleinsorge, G. Adamopoulos, J. Robertson, W. I. Milne, V. Stolojan, L. M. Brown, and A. Libassi, *J. Non-Cryst. Solids*, **266–269**: 765 (2000).
30. N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Process in Non-Crystalline Materials* (Oxford: Clarendon: 1979), p. 255.

## REFERENCES

1. M. Yu. Barabash, D. O. Hryn'ko, and S. O. Sperkach, *Formuvannya Nanostruktur na Templatakh Vyprominyuvannyam iz Vydyumoho Diapazonu* (Kyiv: IMF NANU: 2015) (in Ukrainian).
2. D. Hohnholz, S. Steinbrecher, and M. Hanack, *J. of Molecular Structure*, **521**: 231 (2000).
3. E. Itoh, Yu. Ohmori, and K. Miyairi, *Photovoltaic J. of Appl. Phys.*, **43**, No. 2: 817 (2004).
4. A. Ricard, *Reactive Plasmas* (Paris: SVF: 1996), p. 176.
5. V. P. Maishev and S. L. Shevchuk, *International Conference Plasma Physics and Plasma Technology Contributed Papers (ICPPPT-2003)* (Minsk, Belarus: 2003), vol. 1, p. 483.
6. Yu. A. Gerasimov, T. A. Gracheva, and Yu. A. Lebedeva, *Eksperimental'nye i Teoreticheskie Issledovaniya Plazmokhimicheskikh Processov* (Moscow: 1984) p. 68 (in Russian).
7. Yu. A. Ivanov, *Institut Neftekhimicheskogo Sinteza AN SSSR. Sintez v Nizkotemperaturnoy Plazme* (Moscow: 1980), p. 24 (in Russian).
8. Yu. A. Ivanov, N. M. Rytova, V. N. Timakin, and I. L. Ehpshtein, *Institut Neftekhimicheskogo Sinteza AN SSSR. Plazmokhimiya* (Moscow: 1988), p. 90 (in Russian).
9. J. Yancha, *Institut Neftekhimicheskogo Sinteza AN SSSR. Plazmokhimiya*, (Moscow: 1989) p. 64 (in Russian).
10. Yu. A. Ivanov, N. M. Rytova, I. V. Soldatova, V. N. Timakin, and I. L. Ehpshtein, *Institut Neftekhimicheskogo Sinteza AN SSSR. Plazmokhimiya* (Moscow: 1991), vol. 1, p. 172 (in Russian).
11. A. P. Semenov, *Puchki Raspylyayushchikh Ionov: Poluchenie i Primenenie* (Ulan Ude: BNC SO RAN: 1999) (in Russian).
12. A. F. Beljanin, A. P. Semenov, and I. A. Semenova, *Almazy v Tekhnike i Ehlektronike: Trudy Mezhdunarodnoi Konferentsii* (Moscow: POLARON: 1998) (in Russian).
13. I. A. Semenova, *Avtoref. Dis. na Soiskanie Uchyonoj Stepeni Kandidata Tekhnicheskikh Nauk* (Ulan Ude: BNC SO RAN: 2002) (in Russian).
14. J. J. Cuomo, D. L. Pappas et al., *J. of Appl. Phys.*, **70**, Iss. 3: 1706 (1991).
15. D. R. McKenzie, D. Muller, and B. A. Pailthorpe, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, Iss.

- 5–6: 773 (1991).
16. M. Iu. Barabash and D. O. Hrynko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **10**, No. 3: 595 (2012) (in Ukrainian).
  17. M. L. Orlov, V. E. Kochurikhin, S. S. Gerasimovich, V. V. Sleptsov, and V. M. Ehlinson, *Poverhnost', Fizika, Khimiya, Mekhanika*, **6**: 65 (1989) (in Russian).
  18. C. Oppedisano and A. Tagliaferro, *Appl. Phys. Letters*, **75**: 3650 (1999).
  19. L. V. Lutsev, S. V. Yakovlev, and V. I. Siklitskii, *Fizika Tverdogo Tela*, **42**, No. 6: 1105 (2000) (in Russian).
  20. V. I. Ivanov-Omskii, T. K. Zvonareva, and G. F. Frolova, *Fizika Tverdogo Tela*, **41**, No. 2: 319 (1999) (in Russian).
  21. R. G. Lacedra and F. C. Marques, *Appl. Phys. Let.*, **73**: 617 (1998).
  22. S. Sattel, J. Robertson, and H. Ehrhardt, *J. of Appl. Phys.*, **82**: 4566 (1997).
  23. M. Chhowalla, J. Robertson, R. S. P. Silva, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, and J. Koskineen, *J. of Appl. Phys.*, **81**: 139 (1997).
  24. J. Robertson, *Diam. Rel. Mat.*, 397 (1992).
  25. A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B*, **61**, No. 20: 14095 (2000).
  26. Yu. Liu, C. Pan, and J. Wang, *J. of Materials Science*, **39**: 1091 (2004).
  27. P. C. Eklud, J. M. Holden, and R. A. Jishi, *Carbon*, **33**: 959 (1995).
  28. T. N. Vasilevskaya, S. G. Yastrebov, N. S. Andreev, I. A. Drozdova, T. K. Zvonareva, and V. N. Filipovich, *Fizika Tverdogo Tela*, **41**, No. 11: 2088 (1999) (in Russian).
  29. A. C. Ferrari, B. Kleinsorge, G. Adamopoulos, J. Robertson, W. I. Milne, V. Stolojan, L. M. Brown, and A. Libassi, *J. Non-Cryst. Solids*, **266–269**: 765 (2000).
  30. N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Process in Non-Crystalline Materials* (Oxford: Clarendon: 1979), p. 255.

---

*Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,  
13, Pokrovska Str.,  
04070 Kyiv, Ukraine*

<sup>1</sup> Fig. 1. Scheme of a process unit for the fabrication of thin films of nanocomposites and thin-film heterostructures by simultaneous precipitation in vacuum [16]: 1—vacuum chamber; 2—samples; 3—system for transporting substrates; 4—engine of the transportation system; 5—damper; 6—carbon evaporator; 7—evaporator of organic molecular compounds; 8—metal evaporator; 9—quartz sensors for monitoring molecular beams and film masses; 10—screen cooling system; 11—controller of quartz resonators; 12—ADC, DAC, interface board; 13—controller of the system of transportation of substrates; 14, 15, 16—evaporator power supply; 17—system for pumping out the unit VUP-5M; 18—vacuum installation VUP-5M.

<sup>2</sup> Fig. 2. The absorption spectrum of film on a glass substrate *a*-C (*a*), *a*-C: Cu (with a copper sublayer) (*b*).

<sup>3</sup> Fig. 3. Raman spectra of the samples under study: a glass substrate (*1*), a thin film *a*-C on a glass substrate (*2*), a film deposited on a copper sublayer (*3*);  $\lambda_{\text{возб}} = 633 \text{ nm}$ ,  $I = 50\%$ ,  $d > 20 \text{ nm}$ .

<sup>4</sup> Fig. 4. Raman spectrum with multiple exposures with background compensation;  $I = 50\%$ ,  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ,  $d > 20 \text{ nm}$ .

<sup>5</sup> Fig. 5. Change in the Raman spectrum of *a*-C:Cu films as a result of double exposure ( $\lambda_{\text{возб}} = 633 \text{ nm}$ ,  $I = 50\%$ ,  $d < 20 \text{ nm}$ ).

<sup>6</sup> Fig. 6. *a*-C:Cu film deposited on a glass substrate with a copper layer; exposure  $\lambda_{\text{возб}} = 785 \text{ nm}$ ,  $I = 150 \text{ mW}$ , film thickness  $d > 20 \text{ nm}$ : film morphology before exposure (*a*), change colour and shape of the exposure spot of the *a*-C:Cu film (*b*).

<sup>7</sup> Fig. 7. *a*-C:Cu film deposited on a glass substrate with a copper layer; exposure  $\lambda_{\text{возб}} = 633 \text{ nm}$ ,  $I = 75 \text{ mW}$ , the morphology of film with a changed colour and the shape of the exposure spot.