

УДК 539.216.23

©1995

КОРРЕЛЯЦИЯ ОПТИЧЕСКОЙ ЩЕЛИ И ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ ГИДРОГЕНИЗИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК

Е.А.Коншина

ВНЦ Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова,
Санкт-Петербург

(Поступила в Редакцию 21 марта 1994 г.

В окончательной редакции 3 октября 1994 г.)

Проведено исследование края оптического поглощения и ширины оптической щели аморфных гидрогенизированных углеродных пленок, приготовленных из ацетиленовой плазмы. Дано объяснение корреляции ширины оптической щели с изменениями среднего и ближнего порядков структуры пленок путем анализа особенностей, наблюдаемых в КР- и ИК-спектрах при вариации напряжения разряда.

Ширина оптической щели аморфных гидрогенизированных углеродных α -С:Н пленок, полученных в плазме тлеющего разряда, имеет тенденцию монотонно уменьшаться при повышении напряжения, подаваемого на подложку [1-3], мощности ВЧ разряда [4], температуры газа носителя [5] и подложки [6,7]. Наблюдаемые изменения можно объяснить ростом размеров π -связанных кластеров, энергия электронных переходов в которых, согласно [8], определяет ширину оптической щели аморфного углерода. Известно также, что ширина оптической щели α -С:Н находится в прямой зависимости от коэффициента поглощения в полосе валентных колебаний СН-групп в sp^3 -состоянии в ИК-спектре [9]. Это свидетельствует о том, что между размерами π -кластеров и содержанием sp^3 -состояний, стабилизированных водородом, существует прямая связь. Однако известная модель гетерогенной структуры, предполагающая вкрапление sp^2 -сегрегированных состояний в sp^3 -связанную матрицу в случае твердых алмазоподобных и в полимерную матрицу в случае мягких α -С:Н пленок [10], не позволяет объяснить непрерывный характер изменения ширины оптической щели и влияния на нее sp^3 -состояний, стабилизированных водородом.

Косвенную информацию о кластеризации sp^2 -состояний дают спектры КР α -С:Н [1,11,12]. Зависимость положения, ширины и относительной интенсивности основных полос КР α -С:Н от длины волны возбуждающего излучения, а также наличие интенсивных спектров второго порядка связано с резонансной природой спектров. Несмотря на

внешнее сходство спектров КР α -С:Н и разупорядоченных графитов, существует ряд различий в характере изменения спектров при вариации длины волны, которые можно объяснить присутствием в структуре двух типов элементов, дающих вклад в КР: полиеновых цепей и полициклических групп. В связи с этим структура α -С:Н может рассматриваться как набор беспорядочно ориентированных полициклических ароматических групп разных размеров, соединенных разветвленными полиеновыми цепями разной длины и четырехкоординированными атомами углерода [12]. На наличие в структуре последних указывают данные ИК-спектров, полученных методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения [13].

Целью настоящей работы является выяснение корреляции ширины оптической щели α -С:Н пленок с изменениями структуры среднего порядка и содержания sp^3 -состояний, стабилизированных водородом. Проведено систематическое исследование края оптического поглощения и ширины оптической щели α -С:Н пленок, полученных из ацетиленовой плазмы тлеющего разряда на постоянном токе, от напряжения и давления газа. Полученные результаты сравниваются с изменениями относительной интенсивности основных полос в спектре КР и коэффициента поглощения в полосе 2920 см^{-1} ИК-спектра этих пленок при повышении напряжения.

Пленки осадились на кварцевые подложки при температуре окружающей среды. Остаточное давление в вакуумной камере составляло $1.33 \cdot 10^{-3}$ Па. Условия конденсации пленок варьировались изменением напряжения между электродами в интервале 600–1200 В и давления в вакуумной камере от $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ Па.

Спектры отражения и пропускания пленок регистрировались с помощью спектрофотометра фирмы «Hitachi» в интервале 200–1000 нм. Толщина пленок измерялась на микроинтерферометре МИИ-4 с погрешностью 10%. Коэффициент поглощения α рассчитывался в соответствии с законом Ламберта–Бера.

Спектральные кривые поглощения исследуемых пленок в интервале энергий 0–5 eV приведены на рис. 1. Электронные спектры α -С:Н пленок имеют дискретный характер и образуются наложением отдельных полос поглощения, соответствующих π - π^* -электронным переходам во фрагментах структуры с единой делокализованной системой сопряжения [14]. Приведенные спектры поглощения являются квазипрерывными. Наблюдается смещение спектральных кривых 1–3 в сторону низких энергий, а также изменение их характера при $\alpha > 10^4\text{ см}^{-1}$ с увеличением напряжения при давлении $\sim 1 \cdot 10^{-1}$ Па.

По аналогии с аморфными полупроводниками за ширину оптической щели α -С и α -С:Н пленок принимают значение энергии E_{04} , соответствующее $\alpha = 10^4\text{ см}^{-1}$, или E_T , полученное экстраполяцией спектральной зависимости $(\alpha E)^{1/2}$, согласно уравнению Тауца [8], имеем

$$(\alpha E)^{1/2} = B^{1/2}(E - E_T),$$

где E — энергия фотона, B — постоянная, пропорциональная плотности состояний. Это уравнение удовлетворительно описывает край поглощения исследуемых α -С:Н пленок. Однако с уверенностью утверждать, что величина E_T соответствует реальной ширине щели в плотности состояний α -С:Н нельзя. Вероятнее всего она отвечает минимальной энергии π - π^* -электронного перехода. Значения E_{04} , E_T и B

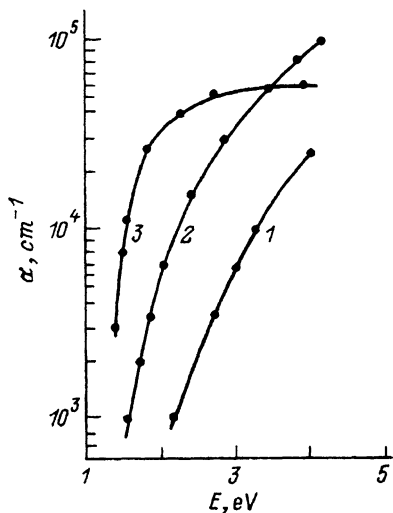


Рис. 1. Край оптического поглощения (при комнатной температуре) α -С:Н пленок, полученных из ацетилена при давлении $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ Па и различных напряжениях.
 U (V): 1 — 600, 2 — 900, 3 — 1100.

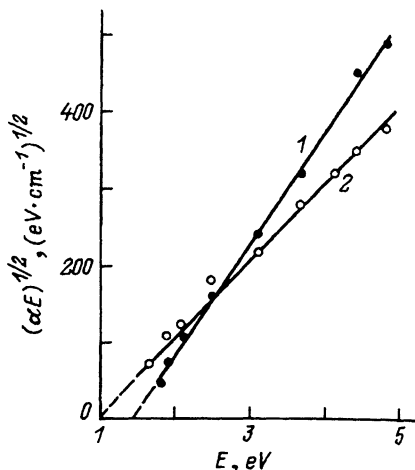


Рис. 2. Зависимости $(\alpha E)^{1/2}$ от E для α -С:Н пленок, полученных из ацетилена при давлении $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ Па и различных напряжениях.
 U (V): 1 — 800, 2 — 1200.

использованы в работе для характеристики относительных изменений края поглощения пленок в зависимости от условий конденсации. Из таблицы видно, что повышение напряжения приводит к уменьшению ширины оптической щели. Величина E_{04} больше E_T в среднем на 30%, в то время как тенденция их изменения сохраняется. Следует отметить, что при этом происходит изменение величины наклона B , что не характерно для других аморфных материалов [15].

Уменьшению E_T α -С:Н способствует также понижение давления углеводорода в вакуумной камере. Спектральные зависимости $(\alpha E)^{1/2}$ пленок, полученных при давлении $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ Па, приведены на рис. 2. При уменьшении давления на порядок величины характер изменения E_T от напряжения сохраняется: при напряжении 800 В (прямая 1 на рис. 1) $E_T = 1.4$ eV, $B = 2.3 \cdot 10^4$ eV $^{-1}$ cm $^{-1}$, а при 1200 В $E_T = 1$ eV, $B = 1 \cdot 10^4$ eV $^{-1}$ cm $^{-1}$ (прямая 2).

Экспериментальные значения параметров E_{04} , E_T и B (при комнатной температуре) для α -С:Н пленок, полученных из ацетилена

№ п/п	Напряжение, V	E_{04} , eV	E_T , eV	B , eV $^{-1}$ · cm $^{-1}$
1	600	3.3	2.3	$3.5 \cdot 10^4$
2	900	2.3	1.9	$8.1 \cdot 10^4$
3	1100	1.5	1.1	$1.2 \cdot 10^5$

П р и м е ч а н и е. Номера соответствуют спектральным кривым на рис. 1.

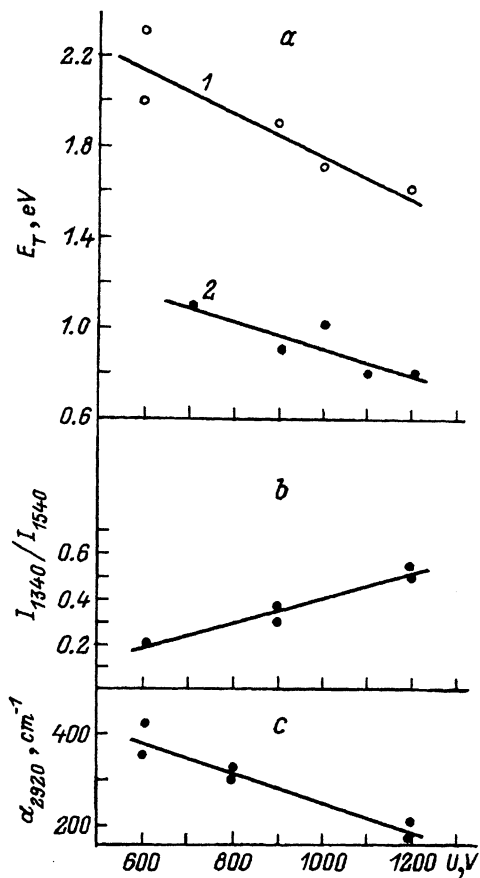


Рис. 3. Зависимость ширины оптической щели E_T для давлений $\sim 1 \cdot 10^{-1}$ (1) и $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ Pa (2) (a), относительной интенсивности основных полос спектра КР I_{1340}/I_{1540} (b) и коэффициента поглощения на длине волны 2920 cm^{-1} в ИК-спектре (c) от напряжения U для α -С:Н пленок, полученных из ацетилена.

Полученные результаты исследований обобщают зависимости E_T от напряжения U , приведенные на рис 3,а. Ширину оптической щели, исследуемых пленок, можно варьировать от 2.3 до 0.8 eV, повышая напряжение и понижая давление углеводорода. Подобная тенденция наблюдалась при повышении напряжения, подаваемого на подложку, для α -С:Н пленок, полученных из метана [3] и бензола [1] в ВЧ разряде. Изменяя напряжение, можно прямо влиять на энергию ионов, участвующих в процессе конденсации пленок из углеводородов. Давление газа оказывает косвенное влияние на энергию ионов, определяя потери энергии при столкновении ионов с молекулами газа. Из всего выше сказанного можно сделать вывод о том, что уменьшению оптической щели α -С:Н пленок способствует увеличение энергии ионов, участвующих в процессе конденсации углеводородов.

Для объяснения изменений структуры среднего порядка α -С:Н при монотонном убывании ширины оптической щели рассмотрим полученную ранее зависимость отношения интенсивностей основных полос в

спектре КР от напряжения [13]. Анализ особенностей, наблюдаемых в спектрах КР α -С:Н пленок, полученных из ацетилена, при вариации энергии возбуждения в интервале 2.0–2.8 eV показал, что основной вклад в интенсивность полосы $\sim 1340 \text{ см}^{-1}$ вносят полициклические ароматические группы, а в интенсивность полосы $\sim 1540 \text{ см}^{-1}$ — полиеновые цепи [12]. Эти два структурных элемента связаны между собой и образуют единую систему сопряжения кратных связей, что подтверждает наличие составного тона в спектре КР второго порядка. Учитывая вышесказанное, рост отношения интенсивностей основных полос спектра КР I_{1340}/I_{1540} при увеличении напряжения (рис. 3, б) можно объяснить увеличением относительного содержания полициклических ароматических групп по сравнению с полиеновыми цепями. Интересно отметить, что при повышении напряжения наблюдалось увеличение содержания в структуре четырехкоординированных атомов углерода, связывающих отдельные фрагменты структуры, о чем свидетельствует рост интенсивности полосы 1250 см^{-1} в ИК-спектрах пленок, полученных из ацетилена [13]. Это косвенно указывает на уплотнение структуры α -С:Н при одновременном увеличении числа и размеров полициклических групп, следствием чего является уменьшение ширины оптической щели. Подобная зависимость отношения интенсивностей полос спектра КР наблюдалась для α -С:Н пленок, полученных из метана [3], что указывает на общую тенденцию изменения структуры среднего порядка при повышении напряжения.

Вместе с образованием компактных полициклических кластеров в структуре α -С:Н пленок уменьшается содержание СН-групп в sp^3 -состоянии. Зависимость коэффициента поглощения α_{2920} в полосе валентных колебаний этих групп ИК-спектра пленок, полученных из ацетилена [16], от напряжения приведена на рис. 3, с. Наиболее очевидной является дислокация СН-групп в sp^3 -состоянии на краях π -кластеров. С увеличением размера кластеров число возможных sp^3 -состояний на их краях должно уменьшаться. В процессе конденсации с увеличением энергии ионов вероятность укрупнения кластеров за счет объединения π -электронных систем соседних групп атомов в sp^2 -состоянии и уменьшения содержания СН-групп sp^3 возрастает. Этим объясняется корреляция $E_T(U)$ и $\alpha_{2920}(U)$.

Сравнительный анализ особенностей, наблюдаемых в ИК- и КР-спектрах α -С:Н пленок, полученных из ацетиленовой плазмы при вариации напряжения, показал, что рост относительного содержания полициклических ароматических групп по отношению к полиеновым цепям коррелирует с уменьшением ширины оптической щели. Укрупнение π -кластеров в процессе конденсации пленок может происходить также за счет объединения соседних кластеров, чему могут препятствовать СН-группы в sp^3 -состоянии. Поэтому одновременно с ростом кластеров уменьшается содержание этих групп в структуре. Процесс структурообразования α -С:Н в плазме зависит от энергии, подводимой к конденсату. Изменяя основные параметры разряда (напряжение и давление газа), можно варьировать ширину оптической щели от 2.3 до 0.8 eV. Это имеет прикладное значение при использовании α -С:Н пленок в оптике и оптоэлектронике.

Автор приносит благодарность М.В. Ремизовой за техническую помощь в работе.

Список литературы

- [1] Bubbenzer A., Dischler B., Branat G., Koidl P. J. Appl. Phys. **54**, 8, 4590 (1983).
- [2] Serra C., Pascual E., Maass F., Esteve J. Surf. Coat. Tech. **47**, 87 (1991).
- [3] Tamor M.A., Haire J.A., Wu C.H., Hass K.C. Appl. Phys. Lett. **54**, 8, 123 (1989).
- [4] Fangoing Zhang, Guanchua Chen, Yafei Zhang, Gong Yu. Phys. Stat. Sol. (a) **109**, K39 (1988).
- [5] Wanatabe I., Hasegawa S., Kurata Y. Jap. J. Appl. Phys. **21**, 6, 856 (1982).
- [6] Jones D.I., Stewart A.D. Phil. Mag. B. **46**, 5, 423 (1982).
- [7] Pascual E., Serra C., Esteve J., Bertran E. Surf. Coat. Tech. **47**, 263 (1991).
- [8] Robertson J. Adv. Phys. **35**, 4, 317 (1986).
- [9] Dischler B., Bubbenzer A., Koidl P. Appl. Phys. Lett. **42**, 8, 636 (1983).
- [10] Robertson J. Progr. Sol. Stat. Chem. **21**, 4, 199 (1991).
- [11] Yoshikawa M., Katagiri G., Ishida H., Ishitani A., Kamatsu T. Appl. Phys. Lett. **52**, 19, 1639 (1988).
- [12] Баранов А.В., Коншина Е.А. Опт. и спектр. **65**, 4, 856 (1988).
- [13] Коншина Е.А., Баранов А.В., Яковлев В.Б. ЖПС **48**, 6, 957 (1988).
- [14] Коншина Е.А., Баранов А.В. Поверхность, **4**, 53 (1989).
- [15] Мотт Н., Девис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М. (1974), 472 с.
- [16] Коншина Е.А. ОМП **54**, 2, 15 (1987).