

11;12

Спектроскопическое исследование термической стабильности связанного в $a\text{-C:H}$ водорода

© В.И. Иванов-Омский, Г.С. Фролова, С.Г. Ястребов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 14 декабря 1996 г.

Исследовано равновесие свободный–связанный водород в аморфном гидрогенизированном углероде методами ИК-спектроскопии. Обнаружен квазиобратимый характер ухода водорода из связанного состояния. Приводится оценка энергии активации химической реакции связанной–квазисвободный водород. Сделана оценка скорости возвращения водорода в связанное состояние. Предложена энергетическая диаграмма реакции связанной–квазисвободный водород.

Гидрогенизированный аморфный углерод ($a\text{-C:H}$) находит широкое применение в технике благодаря таким примечательным свойствам, как высокие электрическое сопротивление, химическая устойчивость, оптическая прозрачность в широком диапазоне длин волн и привлекающие трибологические характеристики. Принято связывать эти характеристики с содержанием водорода, входящего в ($a\text{-C:H}$) в различных состояниях. При этом детектирование связанного водорода по инфракрасным колебательным спектрам не вызывает трудностей [1] в отличие от свободного водорода, регистрация которого возможна лишь в толстых пленках из-за недостаточной чувствительности ядерного магнитного резонанса. Кроме того, проблема состояния "свободного" водорода в ($a\text{-C:H}$) остается открытой.

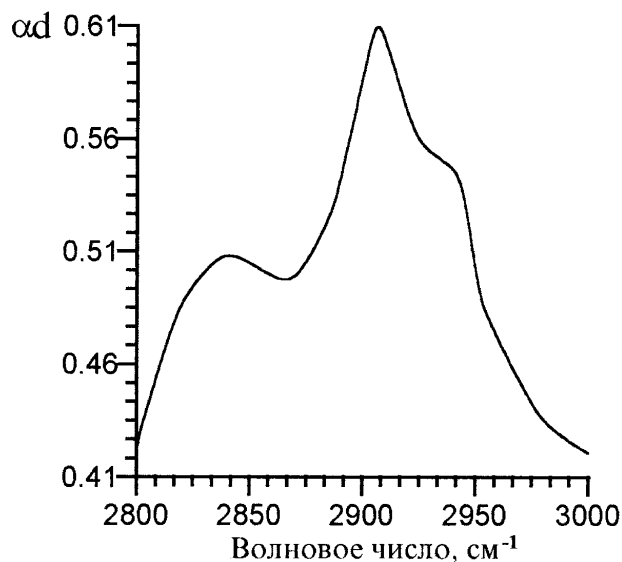


Рис. 1. Оптическая плотность (αd) колебательной полосы С–Н связи в a -С:Н.

В данной работе предпринята попытка выяснить состояние "свободного" водорода в (a -С:Н) с помощью исследования равновесия (связанный водород — свободный водород) методом инфракрасной спектроскопии. Измерялся оптическое пропускание в области колебательных частот углерод-водородных связей в (a -С:Н) в зависимости от температуры послеростового отжига. Слои a -С:Н были получены методом магнетронного распыления в атмосфере аргон-водородной плазмы (4:1) при давлении в рабочей камере порядка 10 мТор. Температура подложки достигала 200 °С. Энергия ионов аргона составляла величину порядка 100 эВ. Слои a -С:Н наносились на кремниевые подложки. Измерения прямого пропускания проводились с помощью двухлучевого спектрофотометра Specord 75IR.

Фрагмент типичных спектров пропускания a -С:Н в области колебаний растяжения С–Н связей приведен на рис. 1. Структура полосы свидетельствует о преобладании sp^3 связей углерода в исследованном материале.

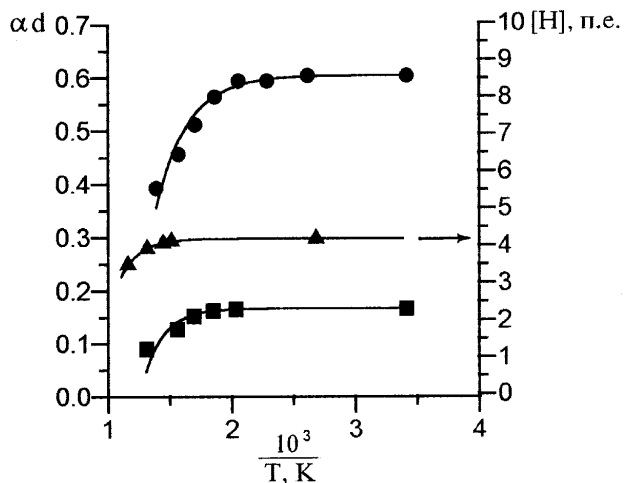


Рис. 2. Оптическая плотность полосы в зависимости от температуры одночасового отжига. Прямоугольники и кружки — экспериментальные точки для двух образцов a -C:H. Треугольники — литературные данные. Сплошные линии — результат подгонки I к экспериментальным точкам.

Отжиг образцов проводился в вакууме в интервале температур 100–450 °C как в изохронном, так и в изотермическом режимах. Для оценки влияния отжига на состояние водорода в слоях a -C:H измеренные спектры пропускания на длине волны, соответствующей максимуму поглощения полосы, пересчитывались в оптическую плотность (логарифм коэффициента пропускания). Считалось, что толщина пленки не зависит от времени отжига, а коэффициент поглощения зависит линейно от концентрации C–H связей в пленке a -C:H, т. е. температурная зависимость оптической плотности соответствует температурной зависимости концентрации связанного водорода. На рис. 2 приведена зависимость оптической плотности колебательной полосы связанного водорода от температуры одночасового изохронного отжига для двух образцов. Для сравнения на рис. 2 показаны литературные данные для зависимости концентрации водорода a -C:H от температуры [2]. Как видно, полученные в этой работе зависимости концентрации водорода от температуры находятся в разумном согласии с литературными данными

по прямому определению концентрации водорода. Предполагая, что уменьшение концентрации связанного водорода, регистрируемого по ИК спектрам, связано с переходом его в другое состояние, можно записать зависимость концентрации водорода в этом состоянии N от температуры в виде

$$N = N_0(1 - \exp(-E_1/kT)), \quad (1)$$

где E_1 — энергия активации перехода, N_0 — концентрация связанного водорода, T — температура, k — постоянная Больцмана. Результат процедуры подгонки для значений $E_1 \sim 0.5 \pm 0.2$ эВ, представленный на рис. 2 сплошными линиями, находится в разумном согласии с экспериментом. Принимая во внимание аморфный характер материала и ограниченность температурного интервала измерений, мы вынуждены ограничиться достигнутой точностью. Кроме того, видно, что связанное состояние водорода исчезает в результате часового отжига при температуре порядка 400–450 °С, что также находится в неплохом согласии с литературой [2].

Неожиданным, однако, оказалось то, что по прошествии некоторого времени связанное состояние водорода восстанавливается даже при комнатной температуре. Этот факт показал, что в результате термического отжига в вакууме водород, покидая связанное состояние, остается в образце, по-видимому не сильно удаляясь от исходной позиции. На рис. 3 представлены зависимости от времени оптической плотности в области полосы колебательных частот связанного водорода при двух температурах для образцов a -С:Н, предварительно отожженных при $T = 450$ °С до полного исчезновения полосы (рис. 2). Видно, что скорость восстановления оптической плотности зависит от температуры, возрастая с температурой. Сам факт восстановления полосы указывает на квазиобратимый характер процесса при отжиге, который можно рассматривать как термическое возбуждение связанного водорода в состояние, характерные частоты которого не регистрируются в исследованной области спектра. Отметим, что восстанавливается не только интенсивность полосы, но и ее форма.

Величина энергии активации E_1 разумно коррелирует с величиной разности энергий отрыва водорода от молекул типа этилена C_2H_6 , равной 5.2 эВ, и энергии образования молекулы свободного водорода 4.5 эВ [3]. Считая энергию активации величиной барьера, разделяющего связанное и несвязанное состояния водорода, можно построить энерге-

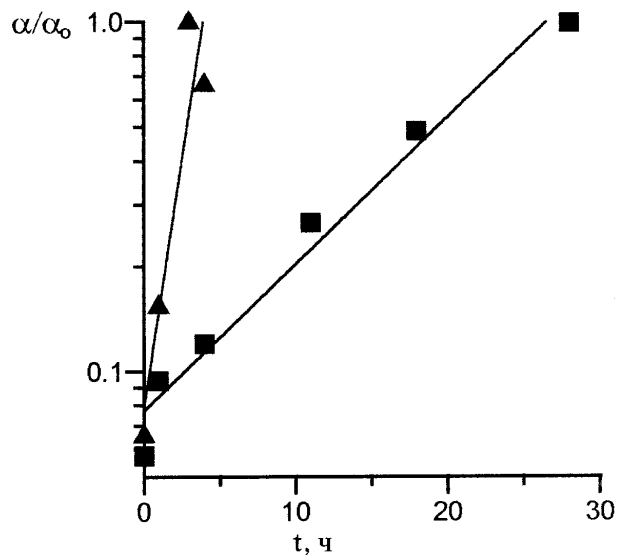


Рис. 3. Кинетика восстановления оптической плотности полосы, нормированной на ее максимальное значение α_0 . Прямоугольники — экспериментальные данные по восстановлению образца при комнатной температуре, треугольники — при температуре 150 °С. Сплошные линии — результат экспоненциальной интерполяции.

тическую диаграмму процесса, как показано на рис. 4. Величина E_2 , определяющая высоту барьера обратной реакции восстановления связанного состояния водорода, может быть оценена с помощью уравнения для абсолютной скорости реакции в форме

$$V(T) = V_0 \exp(-E_1/kT).$$

Экспоненциальный характер зависимости рис. 3 согласуется с этим уравнением. Полагая предэкспоненту V_p не зависящей от температуры, имеем для двух температур T_1 и T_2 :

$$E_2 = k(T_1 T_2 / (T_1 - T_2)) \ln(V_1 / V_2).$$

Отношение V_1/V_2 может быть определено из данных рис. 3. В результате для величины E_2 получаем оценку 0.15 эВ. Приписывая обратной

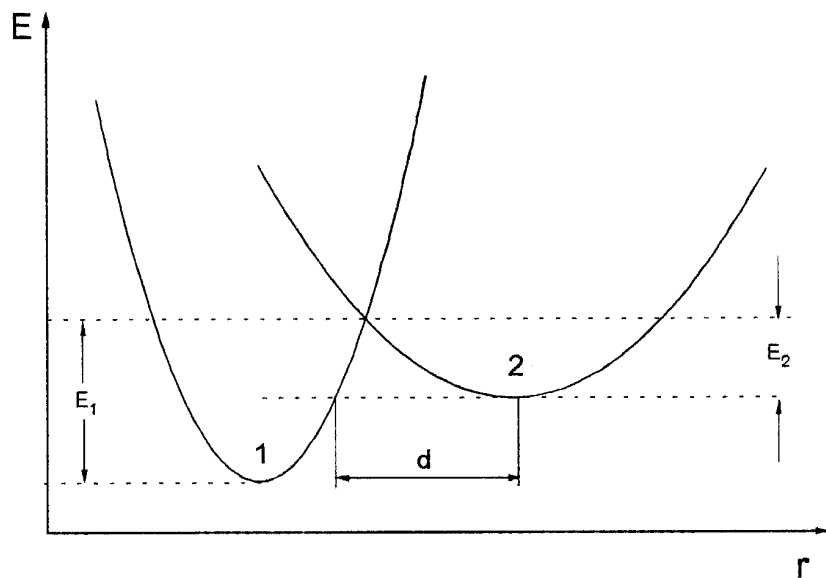


Рис. 4. Энергетическая диаграмма процесса перехода водорода из квазисвободного состояния 2 в связанное 1.

реакции туннельный механизм перехода водорода в связанное состояние, можно оценить порядок величины ширины барьера, изображенного на рис. 4, между состояниями 1 и 2. Для этого запишем частоту актов туннелирования в виде $\omega = \omega_0 \exp(-d/d_0)$, где $d_0 = \hbar / (2m_p E_2)^{0.5}$ (\hbar — постоянная Планка, m_p — масса протона). В качестве ω_0 можно принять собственную частоту осциллятора с энергией связи E_2 , соответствующую состоянию 2: $\omega_0 = E_2 / \hbar = 2.2 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$. В результате такой процедуры получаем ширину барьера $d \sim 1.5 \text{ \AA}$. Эта величина соответствует удалению водорода, находящегося в возбужденном состоянии, от его первоначального положения. Близость оценки к полуширине графитового кольца приводит к мысли о том, что в качестве возможного депо для термически возбужденного водорода могут выступать фрагменты плоскостей графитоподобной составляющей структуры $a\text{-C:H}$. Сама величина ($\sim 0.15 \text{ эВ}$) энергии связи водорода в возбужденном состоянии характерна по порядку величины для ван-дер-ваальсовых сил связи.

Такую связь можно ожидать при взаимодействии между водородом и легко поляризуемой π -электронной системой графитовых кластеров. Благодаря этому взаимодействию имеет место адсорбция водорода на графитоподобных фрагментах структуры, образованных атомами углерода в sp^2 -состояниях. При понижении температуры водород переходит в основное состояние, связываясь с атомами углерода в sp^3 -состоянии путем туннелирования через барьер. Таким образом, при температурах ниже 450°C водород не покидает $a\text{-C:H}$, а находится в связанном или адсорбированном состоянии. Можно поэтому думать, что в нормальном состоянии $a\text{-C:H}$ не содержит свободного водорода.

Следует подчеркнуть, что полученные оценки параметров предложенной модели не могут претендовать на роль констант материала, так как сильно зависят от его предьстории, например температуры подложки в процессе роста пленки [2]. Роль сделанных оценок ограничивается демонстрацией правдоподобия модели и пригодностью для интерполяций при заданной технологии материала.

Работа поддержана грантом РФФИ № 96-02-16851-а и грантом Аризонского университета.

Список литературы

- [1] Grill A., Patel V. // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 60. N 17. P. 2089.
- [2] Grill A. in Syntetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology / Ed. K. Spear, J.P. Dismukes. Wiley, New York, 1994. P. 130.
- [3] Moustakis T.D. Ibid. P. 145.