

02:05:07;12

Проявление молекулярного водорода в ультрафиолетовых спектрах алмазоподобного углерода

© Б.Р. Намозов, Э.А. Сморгонская, М.П. Коробков,
В.И. Иванов-Омский

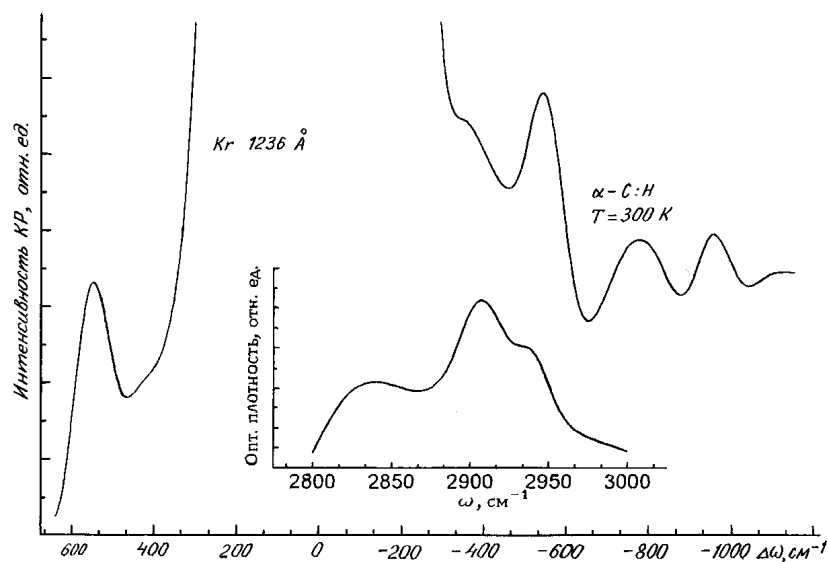
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 24 февраля 1997 г.

Методом комбинационного рассеяния в ультрафиолетовом диапазоне изучено состояние водорода в алмазоподобном α -C:H. Обнаружены линии рассеяния, соответствующие переходам между вращательными состояниями молекулярного водорода. Взаимодействие с матрицей α -C:H приводит к увеличению межъядерного расстояния и возмущению электронно-колебательных термов молекул H_2 , что позволяет наблюдать на них резонансное комбинационное рассеяние при возбуждении квантами 10.04 эВ.

Многие примечательные свойства алмазоподобного углерода (α -C:H) связаны с содержанием водорода, который может входить в неупорядоченную углеродную матрицу в различных состояниях: химически связанном, свободном атомарном, свободном молекулярном и др. При этом если детектирование связанного водорода по инфракрасным колебательным спектрам не вызывает трудностей [1], то задача обнаружения свободного водорода в тонких пленках α -C:H осложнена недостаточной чувствительностью спектроскопии ядерного магнитного резонанса или комбинационного рассеяния света в видимом диапазоне (в отсутствие резонанса). Недавно сообщалось об исследовании равновесия связанного и свободного водорода в объеме α -C:H [2], однако вопрос о состоянии свободного водорода остался открытым. В настоящем сообщении приводятся экспериментальные результаты, показывающие, что в α -C:H присутствует молекулярный водород.

Слои α -C:H были получены методом магнетронного распыления графитовой мишени в атмосфере аргоно-водородной плазмы (4:1) при давлении в рабочей камере порядка 10 мТор. Температура подложки (плавленый кварц или кристаллический кремний) достигала 200°C.



Спектр комбинационного рассеяния пленок $\alpha\text{-C:H}$ при комнатной температуре (толщина пленки 1 мкм). На вставке показан фрагмент спектра инфракрасного поглощения в области колебаний растяжения связей C–H.

Энергия ионов аргона составляла величину порядка 100 эВ. Для первичного контроля пленок измерялось инфракрасное пропускание в области колебательных частот углеродно-водородных связей C–H с помощью двухлучевого спектрометра Spexord 751IR. Фрагмент типичного спектра поглощения в области колебаний растяжения связей C–H приведен на вставке рисунка. Структура полосы весьма типична для алмазоподобного углерода и свидетельствует о преобладании sp^3 -связей углерода в исследованном материале.

Для исследования спектральных характеристик водорода в пленках $\alpha\text{-C:H}$ нами был использован метод резонансного комбинационного рассеяния. Экспериментальная установка включала вакуумный криостат контактного типа, совмещенный с вакуумным монохроматором Сейя–Намиока с углом отклонения 70° . В монохроматоре использована оригинальная нарезная эллиптическая дифракционная решетка с переменным шагом для уменьшения астигматизма и комы. При отно-

сительном отверстии 1:8 и обратной линейной дисперсии 13.2 Å/мм получено спектральное разрешение 0.25 Å в рабочей области монохроматора 900–3000 Å. В канале регистрации применяется фотоумножитель ФЭУ-142 и система счета фотонов. В качестве источника возбуждающего излучения служили ксеноновая и криптоновая лампы КсР-2П и КрР-2П. Спектр излучения этих ламп практически состоит из очень интенсивных ($\sim 10^{14}$ фотон/с) резонансных линий ксенона 1470 Å и криптона 1236 Å, что позволило устанавливать лампы непосредственно на внешние окна криостата без применения предварительной монохроматизации. Для регистрации рассеянного излучения образцы размещались так, чтобы зеркально отраженный от поверхности луч был смещен относительно щели в зачерненную полость входного узла монохроматора.

Зарегистрированный при комнатной температуре спектр рассеянного света от образца α -С:Н толщиной 1 мкм представлен на рисунке. Время накопления сигнала при записи каждой точки спектра составляло 500 с при темновом шуме ФЭУ 1–2 импульса в секунду.

Основной результат состоит в обнаружении на крыльях линии возбуждения 1236 Å (Kr) двух отчетливых пиков рассеянного света, симметрично отстоящих от центра линии на величину 550 см^{-1} . Кроме того, в антистоксовом спектре присутствуют линии 780 и 960 см^{-1} меньшей интенсивности. Спектральное разрешение при измерениях составляло $\pm 20 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, наблюдаемый спектр рассеяния позволяет выделить одну стоксовую и три антистоксовые компоненты. Заметим, что при комнатной температуре наиболее низкоэнергетическая антистоксовая линия 550 см^{-1} несколько приподнята в сравнении с соответствующей стоксовой линией. При температуре 80 К интенсивности этих стоксовой и антистоксовой линий рассеяния выравниваются по амплитуде.

Интенсивности линий рассеяния приблизительно на два порядка меньше интенсивности линии возбуждения 1236 Å (Kr). Тщательное исследование формы другой доступной нам линии возбуждения 1470 Å (Xe) при рассеянии от образца не позволило обнаружить на ее крыльях аналогичных особенностей. Контрольные измерения рассеяния от стеклянных подложек, на которые впоследствии напылялись исследованные слои α -С:Н, также не привели к обнаружению каких-либо особенностей на крыльях ни криптоновой, ни ксеноновой линий возбуждения.

Для интерпретации полученных результатов обратим внимание на близость частоты криптоновой линии возбуждения 1236 \AA (энергия фотона $\hbar\omega_{\text{возб}} = 10.04 \text{ эВ}$) к энергетическому зазору между основным ($1 \sum_g^+$) и возбужденным ($1 \sum_u^+$) электронными термами молекулы H_2 , который с учетом нулевых колебаний составляет $\sim 10.93 \text{ эВ}$ [3]. Можно полагать, что вследствие ван-дер-ваальсовского взаимодействия молекулярного водорода со средой происходит изменение его электронных термов. В результате на линии излучения 1236 \AA (Kr) оказывается возможным наблюдать резонансное комбинаторное рассеяние молекулами H_2 , взаимодействующими с элементами структуры основной матрицы алмазоподобного углерода. Иными словами, молекула водорода, попадая в рассматриваемую среду, становится квазисвободной. Масштабы "перестройки" основного состояния свободной молекулы H_2 в $\alpha\text{-C:H}$ можно оценить из сравнения наблюдаемого спектра резонансного комбинационного рассеяния с литературными данными по комбинационному рассеянию газообразного молекулярного водорода.

В работе Стойчева [4] приведены результаты исследований комбинационного рассеяния в газообразном H_2 . Наблюдаемый нами спектр резонансного комбинационного рассеяния расположен главным образом в области антистоксовых частот. Тем не менее легко обнаруживается схожесть спектра из [4] и спектра, приведенного на рисунке, по величине сдвигов частот комбинационного рассеяния относительно линии возбуждения. По данным [4] для молекулы H_2 в газе эти сдвиги составляют $354, 587, 814$ и 1034 см^{-1} и отвечают переходам $(2-0)$, $(3-1)$, $(4-2)$ и $(5-3)$ между вращательными подуровнями основного электронно-колебательного состояния.

Как известно, в молекулах H_2 ближайшие по энергии вращательные состояния отличаются величиной полного момента J на 2: молекула параводорода обладает четными значениями J , а молекула ортоводорода — нечетными (см., например, [5]). В соответствии с правилами отбора для линейных молекул, во вращательных спектрах комбинационного рассеяния должны проявляться переходы с $\Delta J = \pm 2$ [6], так что в молекулах H_2 в комбинационном рассеянии наблюдаются переходы между подуровнями как с четными J (параводород), так и с нечетными J (ортоводород).

В нашем случае сдвиги частот при рассеянии равны $550, 780$ и 960 см^{-1} , т. е. отличаются от приведенных выше примерно на 5%. Переход $(2-0)$, которому соответствует частота комбинационного

рассеяния 354 см^{-1} , нами на наблюдался из-за сильного рэлеевского уширения линии возбуждения 1236 \AA на неоднородностях пленки. Из проведенного сравнения следует, что наблюдаемым нами антистоксовым частотам 550 , 780 и 960 см^{-1} отвечают переходы (1–3), (2–4) и (3–5) между вращательными подуровнями основного электронно-колебательного состояния молекул пара- и ортоводорода с $\Delta J = +2$. Стоксовая линия 550 см^{-1} естественно связывается нами с переходом (3–1) в молекуле ортоводорода при $\Delta J = -2$.

На основании такой интерпретации полученных данных, пользуясь простой моделью жесткого ротатора, можно оценить вращательную постоянную $B = \hbar/mr^2$ в выражении для энергии вращения молекулы $E_r = BJ(J + 1)$, а следовательно, и межъядерное расстояние r в основном электронно-колебательном состоянии молекулы. (Здесь m — масса атома водорода). Оказалось, что значения B , вычисленные по всем трем наблюдаемым частотным сдвигам, с хорошей точностью совпадают и дают в среднем $B = 54.7\text{ см}^{-1}$. Это значение примерно на 10% ниже, чем известное для газообразного H_2 (60.85 см^{-1}) [3]. По нашим оценкам, межъядерное расстояние в молекуле H_2 , внедренной в матрицу $\alpha\text{-C:H}$, составляет в среднем 0.782 \AA . В газе H_2 . В газе H_2 равновесное межъядерное расстояние $r_e = 0.7414\text{ \AA}$ [3]. Такое ощутимое увеличение r в сравнении с r_e связано с взаимодействием молекулы H_2 с матрицей $\alpha\text{-C:H}$, которое приводит к эффективному растягиванию молекулы, увеличивая ее момент инерции и снижая частоты вращательного движения. Заметим, что вследствие растяжения молекулы следует также ожидать снижение ее характерных колебательных частот.

В рассматриваемой ситуации происходит и уменьшение энергии электронных переходов в молекуле, которая, благодаря взаимодействию со средой, находится в возмущенном состоянии в сравнении с полностью свободной молекулой в газе. Это означает, что энергия возбуждающего фотона $\hbar\omega_{\text{возб}} = 10.04\text{ эВ}$ (Kr) оказывается достаточно близкой к энергии соответствующего электронного перехода $^1\sum_g^+(\text{возм}) \rightarrow ^1\sum_u^+(\text{возм})$ между возмущенными термами молекулярного водорода. В то же время энергии фотона $\hbar\omega_{\text{возб}} = 8.44\text{ эВ}$ при возбуждении линией 1470 \AA (Xe) не хватает для достижения резонанса на этом переходе. Сказанное свидетельствует о справедливости сделанного выше утверждения, что на линии 1236 \AA (Kr) мы наблюдаем резонансное комбинационное рассеяние свет на квазисвободных молекулах H_2 , внедренных в матрицу $\alpha\text{-C:H}$.

Работа поддержана грантом РФФИ (N 96-02-16851) и частично грантом Аризонского университета.

Список литературы

- [1] *Grill A.* Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Tecnology / K. Spear and J.P. Dismukes. Wiley, New York, 1994. P. 130.
- [2] *Иванов–Омский В.И., Фролова Г.С., Ястребов С.Г.* // Письма в ЖТФ (в печати).
- [3] *Физические величины: Справочник* / Ред. И.С. Григорьев и Е.З. Мейлихов. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 849–859.
- [4] *Stoicheff B.P.* // Can. J. Phys. 1957. V. 35. P. 730–741.
- [5] *Фано У., Фано Л.* // Физика атомов и молекул. М.: Наука, 1980. С. 540–550.
- [6] *Суцинский М.М.* Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. М.: Наука, 1969. С. 114–138.