

05;07

## Анализ края фундаментального поглощения в пленках аморфного гидрогенизированного углерода

© А.В. Васин, Л.А. Матвеева, А.М. Куцай

Институт физики полупроводников НАН Украины, Киев  
Институт сверхтвердых материалов НАН Украины, Киев

Поступило в Редакцию 16 июня 1999 г.

Методом оптической спектроскопии исследовалась высокоэнергетическая область края фундаментального поглощения в пленках аморфного гидрогенизированного углерода, полученных при различных параметрах осаждения. Крутизна края поглощения анализировалась по наклону линейной зависимости Тауца. Результаты оптической спектроскопии сравнивались с данными комбинационного рассеяния света и содержанием связанного водорода в пленках. Установлена корреляция между крутизной края поглощения, параметрами осаждения и структурой пленок.

Пленки аморфного гидрогенизированного углерода представляют большой практический интерес благодаря широкому спектру механических, электрических и оптических свойств, которые зависят от условий осаждения. Так, например, было показано [1–3], что благодаря прозрачности в ближней инфракрасной области, большой механической прочности и химической инертности возможно использование пленок гидрогенизированного углерода в качестве защитных просветляющих покрытий на приемники излучения в инфракрасной области спектра и солнечные элементы.

Пленки аморфного гидрогенизированного углерода осаждались на стеклянные и кремниевые подложки из активированной высокочастотным (13.5 МГц) разрядом газовой смеси метана и водорода в реакторе планарного типа. В качестве переменных параметров осаждения были выбраны состав газовой смеси и потенциал автосмещения  $V_{sb}$  рабочего электрода-подложкодержателя при фиксированном рабочем давлении 0.8 Торг.

Спектральная зависимость  $\alpha(h\nu)$  исследовалась в энергетической области 1.4–4.5 eV на спектрофотометре SPECORD M 400. Спектры комбинационного рассеяния света углеродных пленок возбуждались линией 514 nm аргонового лазера и анализировались с точки зрения отношения интенсивностей *D*- и *G*-полос [4–6]. Содержание связанного водорода оценивалось по анализу интенсивностей полос валентных углеводородных колебаний в области 2700–3200  $\text{cm}^{-1}$  [7]. Спектры в инфракрасной области записывались с помощью спектрофотометра SPECORD M 80.

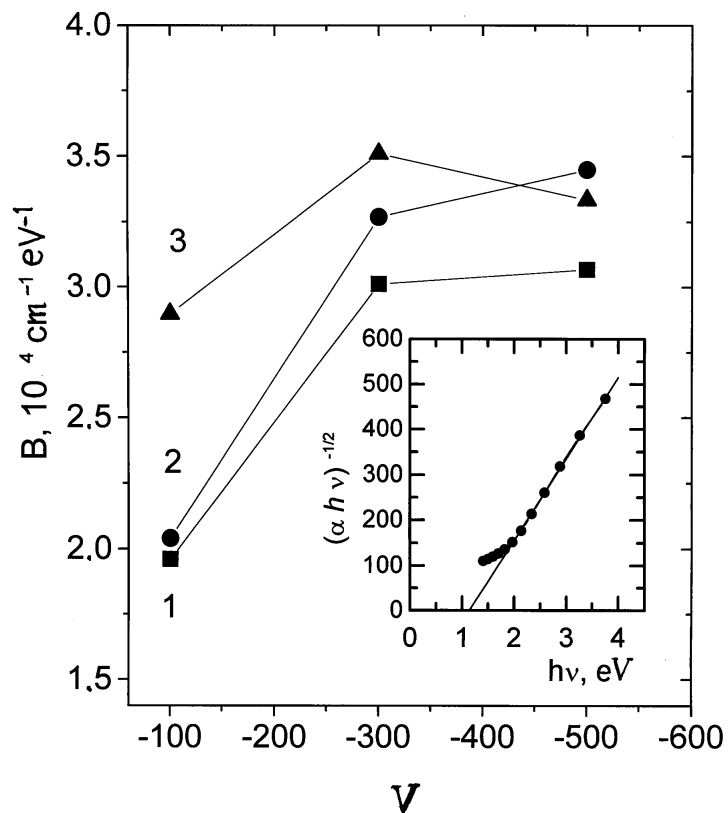
В отличие от упорядоченного массивного графита, пленки аморфного гидрогенизированного углерода обладают полупроводниковыми свойствами, что проявляется в наличии запрещенной зоны. Ширина запрещенной зоны обычно определяется с помощью линейной экстраполяции зависимости Тауца [8]

$$\alpha \cdot h\nu = B \cdot (h\nu - E_g)^2,$$

где  $\alpha$  — коэффициент поглощения,  $h\nu$  — энергия фотонов,  $E_g$  — оптическая ширина запрещенной зоны,  $B$  — крутизна края поглощения.

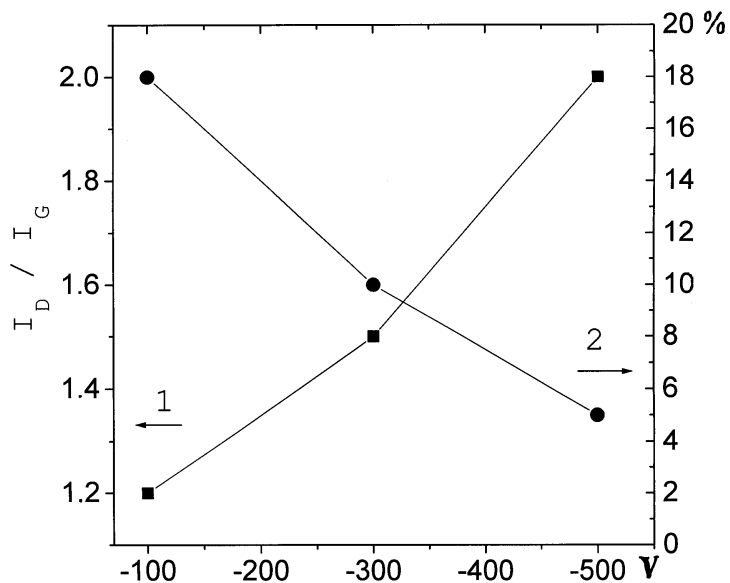
На вставке рис. 1 приведена зависимость Тауца для пленки, полученной при автосмещении  $U_{sb} = -300$  V и составе газовой смеси  $\text{CH}_4 30\% + \text{H}_2 70\%$ . На этом же рисунке представлена зависимость значения коэффициента  $B$  от параметров осаждения. Тенденция зависимости  $B$  от потенциала автосмещения, в общем, одинакова для различных составов газовой смеси. При значениях  $U_{sb}$ , больших  $-100$  V, происходит резкое увеличение крутизны края поглощения. Дальнейший рост автосмещения слабо влияет на значение  $B$ . Одинаковый общий характер зависимостей величины  $B$ , как функции  $U_{sb}$ , для различных составов рабочей газовой смеси позволяет сделать вывод, что именно потенциал автосмещения в основном определяет крутизну края поглощения.

Спектры комбинационного рассеяния света пленок представляли собой широкую асимметричную полосу в области 100–1700  $\text{cm}^{-1}$ , характерную для пленок аморфного углерода [4,5]. По результатам компьютерного анализа спектров оценивались отношения интенсивностей *D*- и *G*-полос  $I_D/I_G$ . На рис. 2 приведены значения  $I_D/I_G$  (кривая 1, левая шкала), а также содержание связанного водорода в пленках (кривая 2, правая шкала), приготовленных при различных автосмещениях и фиксированной концентрации газовой смеси  $\text{CH}_4 30\% + \text{H}_2 70\%$ .



**Рис. 1.** Крутизна края поглощения  $B$  как функция потенциала автосмещения для пленок, осажденных при различных составах газовой смеси: 1 —  $\text{CH}_4 30\% + \text{H}_2 70\%$ ; 2 —  $\text{CH}_4 50\% + \text{H}_2 50\%$ ; 3 —  $\text{CH}_4 70\% + \text{H}_2 30\%$ ; на вставке приведена типичная зависимость Тауца для  $a\text{-C:H}$  пленок.

Анализируя приведенные результаты, можно выделить следующие основные корреляции: тенденция увеличения крутизны края фундаментального поглощения  $B$  при увеличении  $U_{sb}$  сопровождается ростом относительной интенсивности  $D$ -полосы и уменьшением содержания связанного водорода в пленке.



**Рис. 2.** Зависимость отношения интенсивностей  $D$ - и  $G$ -полос от потенциала автосмещения (левая шкала) — 1; содержание связанного водорода как функция потенциала автосмещения (правая шкала) — 2.

Как было установлено ранее [5,6], оптические свойства пленок гидрогенизированного углерода в области края фундаментального поглощения определяются графитообразной фракцией. С этой точки зрения можно предположить, что крутизна края поглощения определяется плотностью  $\pi$ -электронных состояний, которые участвуют в оптическом поглощении в исследуемой области энергий. Тогда полученные экспериментальные результаты объясняются в рамках следующих представлений. При малых мощностях разряда ( $U_{sb} \leq -100$  V) из-за малой степени диссоциации молекул метана в пленку инкорпорируется большое количество связанного водорода. Связанный водород препятствует росту графитообразных нанокристаллитов, поэтому размер упорядоченных областей остается малым ( $\leq 1$  nm) [5]. Небольшое количество атомов в упорядоченной системе определяет низкую плотность состояний электронов и соответственно размытый край поглощения. При больших

мощностях разряда происходит рост степени диссоциации молекул метана, что способствует укрупнению графитообразных нанокристаллитов. Связанный с этим рост плотности электронных состояний обуславливает более резкий край поглощения.

Таким образом, установлено, что при плазмохимическом осаждении пленок аморфного гидрогенизированного углерода основным технологическим параметром, от которого зависит степень размытия края поглощения, является мощность разряда, которая определяет количество связанного водорода и размер графитообразных нанокристаллитов. При этом крутизна края поглощения определяется плотностью  $\pi$ -электронных состояний.

## Список литературы

- [1] *Lettington A.H.* // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 1993. V. 342. N 1664. P. 193–222.
- [2] *Robertson J.* // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. V. 342. N 1664. P. 277–286.
- [3] *Aivazova L.S., Novicov N.V., Khandozhko S.I.* et al. // Journal of CVD. 1997. V. 6. N 1. P. 52–56.
- [4] *Dillon R.O., John A. Woollam and Karkanant V.* // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. N 6. P. 3482–3489.
- [5] *Hisao-chu Tsai, Bogy D.B.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1987. V. 5. N 6. P. 3287–3312.
- [6] *Tamor M.A., Haire J.A., Wu C.H.* et al. // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 54. N 2. P. 123–125.
- [7] *Dischler B., Bubbenzer A., Koidi P.* // Solid Stat. Com. 1983. V. 48. N 2. P. 105–108.
- [8] *Tauc J., Grigorovici R., Vanacu A.* // Phys. Stat. Sol. 1966. V. 15. N 1. P. 627–637.