

Фотолюминесценция аморфного углерода, выращенного лазерной абляцией графита

© С.Г. Ястребов[†], В.И. Иванов-Омский, А. Рихтер*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Университет прикладных исследований, Вильдау,
15754 Берлин, ФРГ

(Получена 11 февраля 2003 г. Принята к печати 17 февраля 2003 г.)

Измерены спектры фотовозбуждения и фотолюминесценции (1–7 эВ) пленок аморфного углерода, выращенного методом лазерной абляции графитовой мишени. Из анализа экспериментальных данных, проведенного с использованием правила сумм, определена зависимость эффективной плотности состояний электронов от энергии. Выявлены характерные пороговые энергии в спектре эффективной плотности состояний при ~ 1.4 и ~ 4 эВ и сделан вывод о неоднородном распределении плотности состояний по энергиям, которая приписана различию вкладов σ - и π -состояний электронов. Оценена температура возбуждаемой излучением электронной системы, которая оказывается в ~ 40 раз больше решеточной. Это обстоятельство связывается с эффектами разогрева электронов светом.

1. Введение

Оптическая диагностика аморфного углерода широко применяется для характеристики его физических свойств [1,2]. Получаемый в различных технологических процессах аморфный углерод, обладая большим различием свойств, представляет собой по существу набор материалов. Особое место среди этой группы материалов занимает углерод, изготавливаемый методом лазерной абляции графита [3–5]. Полезная привлекательность этого метода состоит в относительной простоте контроля условий изготовления материала, что позволяет изменять свойства этих пленок в широких пределах. Получаемый при этом продукт его применения в качестве покрытий лазерных дисков должен обладать хорошей оптической прозрачностью в видимом диапазоне. Естественным при этом представляется развитие оптических методов контроля таких пленок, причем желательно неразрушающих. К их числу безусловно принадлежит фотолюминесценция, хотя фактически бесструктурный ее спектр, характерный для аморфного материала, предъявляет особые требования к способу обработки экспериментального материала. Имеется в виду извлечение из эксперимента параметров, способных количественно характеризовать особенности материала, изготовленного по данной технологии.

В настоящей работе приводятся результаты исследования спектров фотолюминесценции и фотовозбуждения в аморфном углероде, выращенном методом лазерной абляции. Из анализа экспериментальных результатов извлекается информация о спектре эффективной плотности состояний электронов и аллотропном составе углерода в выращенных слоях. Проанализированы как спектры фотовозбуждения, так и фотолюминесценции. Показано, что спектры фотолюминесценции являются информативными для определения спектра состояний, порождаемых π -электронами, в то время как спектр

фотовозбуждения определяется плотностью состояний, создаваемых σ -электронами.

2. Эксперимент

Слои аморфного углерода осаждались на кремниевую подложку в процессе лазерной абляции мишени высокоориентированного пиролитического графита. Нанесение слоев происходило в вакуумной камере при давлении 10^{-3} Па, при этом подложка специально не нагревалась. Эксиммерный лазер компании Lambda Physic, в котором в качестве рабочей среды применялась газовая смесь аргона и фтора, использовался для абляции мишени. Абляция проводилась при следующих параметрах: 10 Гц и 500 мДж для частоты импульсов и энергии соответственно, скорость абляции 6 нм за импульс, интенсивность 260 МВт/см². Эллипсометрические измерения показали, что толщина пленки составила 50 нм. Метод отслоения пленки в жидкой фазе использовался для определения ее плотности. Оказалось, что она равна 2.85 г/см³. Согласно работе [6], в которой приводится полуэмпирическая зависимость, связывающая плотность материала с содержанием в нем sp^3 -фазы, исследованные пленки содержат 72% последней.

Спектрофотометр Хитачи F4010 использовался для измерения спектров фотовозбуждения (рис. 1) и фотолюминесценции (рис. 2). Наблюдалась люминесценция в стоксовой области в интервале 0.75–6 эВ при возбуждении фотонами с энергиями 4.96 и 5.6 эВ. Спектр фотовозбуждения люминесценции снимался для энергий 3.1, 3.26, 3.54 эВ.

На рис. 1 представлены спектры фотовозбуждения люминесценции для типичного образца. Видно, что интенсивность люминесценции возрастает с увеличением энергии возбуждения начиная с ~ 3.4 эВ и достигает максимального значения при 6 эВ. Сравнение этого результата со спектром фотолюминесценции (рис. 2)

[†] E-mail: Yastrebov@mail.ioffe.ru

свидетельствует о том, что имеет место большой стоксов сдвиг, столь характерный для неупорядоченных веществ. Выявляются две характерные энергии отсечки. Экстраполяция спектра фотовозбуждения позволяет выявить энергию отсечки ~ 4.4 эВ, которая может быть приписана краю собственного поглощения переходами $\sigma-\sigma^*$ (рис. 1). Низкочастотная отсечка спектров фотовозбуждения ~ 3.4 эВ, маскируемая в спектре полосой фотолюминесценции $\pi-\pi^*$ -переходов, свидетельствует о вкладе дефектов структуры в поглощение σ -электронами.

На рис. 2 приводятся спектры фотолюминесценции при возбуждении фотонами с энергиями 4.96 и 5.63 эВ. Нетрудно видеть, что спектры имеют выраженную структуру, основные элементы которой не зависят от длины волны возбуждения. С целью дальнейшего выявления структуры спектра первоначальные экспериментальные данные подвергались сглаживанию с помощью фильтрации. В результате была получена кривая тренда, изображенная на рисунке сплошными линия-

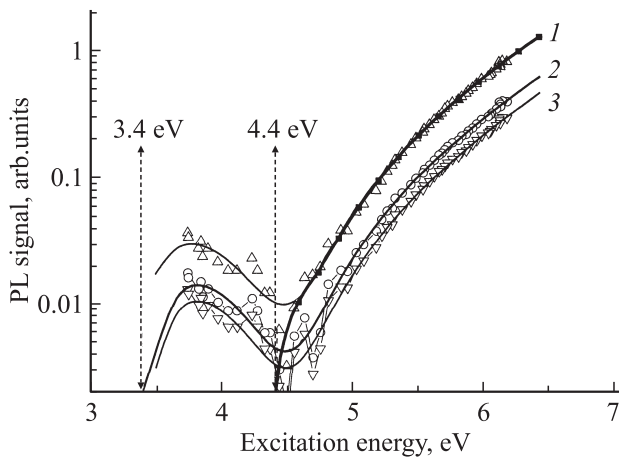


Рис. 1. Спектры фотовозбуждения образцов, снятые для: 1 — 3.5 эВ, 2 — 4.4 эВ, 3 — 3.1 эВ. Сплошные кривые получены в результате фильтрации.

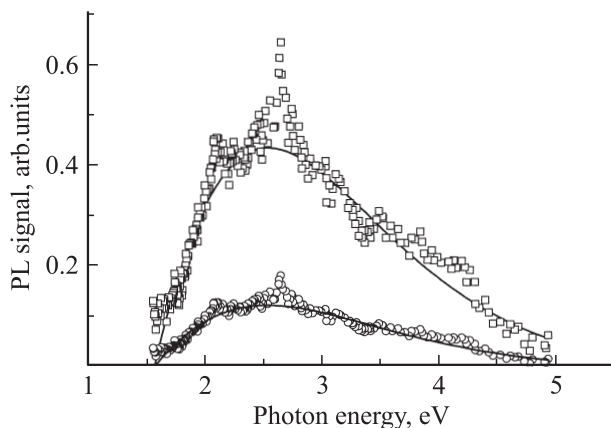


Рис. 2. Спектры люминесценции аморфного алмазоподобного углерода: квадраты — энергия возбуждения 5.63 эВ, кружки — 4.96 эВ.

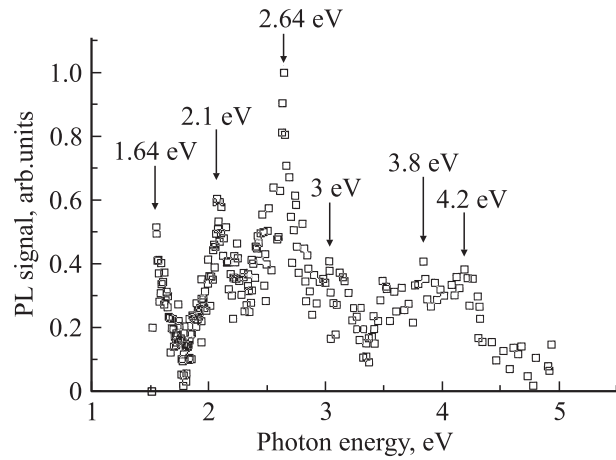


Рис. 3. Спектр фотолюминесценции после вычитания тренда.

ми. Отметим, что после масштабирования абсолютные значения обоих трендов практически совпадают. Затем значения трендов вычитались из экспериментальных данных. Разности масштабировались на максимальное значение для обеих энергий возбуждения. Результаты представлены на рис. 3. Видно, что в обоих случаях кривые совпадают. Достаточно хорошо выраженные максимумы 1.6 эВ можно приписать вкладу GR1 вакансий [7] в нанокластерах высокотетраэдрического углерода (наноалмазов), присутствующих в структуре пленки, выращенной лазерной абляцией. Аналогичным образом можно приписать наличию в пленках нанокластеров высоко тетраэдрического углерода (наноалмазов) соответственно пики при 2.1 эВ — комплексам, включающим примеси азота; 2.64 эВ — межугельному или межугельно-вакансионному комплексу TR12; 3 эВ — центру N3, состоящему из трех атомов азота и одной вакансии; 3.8 эВ (A-центр) и 4.2 эВ. Проявление структурных дефектов, характерных для алмаза, дает первое свидетельство высокой концентрации sp^3 -компоненты углерода в исследованных пленках.

3. Анализ экспериментальных результатов

3.1. Спектры фотолюминесценции и фотовозбуждения

Для записи интенсивности излучения воспользуемся результатами работы [8]:

$$I_{pl}(\varepsilon) \propto \frac{(\varepsilon)^2}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) - 1} D(\varepsilon), \quad (1)$$

$$D(\varepsilon) = (\varepsilon)^2 \kappa''(\varepsilon), \quad (2)$$

κ'' , $\varepsilon = \hbar\omega$ — мнимая часть диэлектрической проницаемости материала и энергия соответственно.

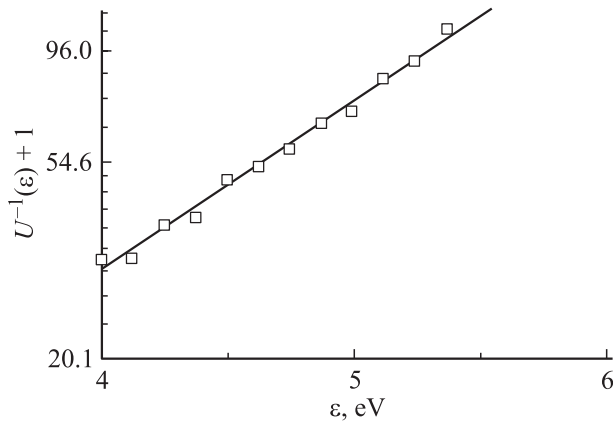


Рис. 4. Зависимость функции $U^{-1}(\hbar\omega) + 1$, восстановленной из эксперимента, от энергии. Наклон прямой дает значение $kT = 1.2$ эВ.

Выражение для интенсивности фотовозбуждения в этом случае имеет вид

$$I_{pe} \propto \epsilon D(\epsilon). \quad (3)$$

Определим температуру электронной системы, входящую в выражение (1). Для этого примем, что функция $D(\epsilon)$ зависит от энергии слабее функции $1/(\exp(\epsilon/kT) - 1)$. Видно, что для решения этой задачи необходимо выделить из (3) функцию $1/(\exp(\epsilon/kT) - 1)$. С этой целью необходимо выполнить следующие шаги.

1. Нормировать экспериментальные значения интенсивности фотовозбуждения $I_{pl\text{exp}}(\epsilon)$ на квадрат соответствующего значения энергии $(\epsilon)^2$. В результате получается некая функция, которую в свою очередь нормируем на ее площадь. В результате имеем функцию, которую назовем $U(\epsilon)$.

2. Построить функцию $(1/U(\epsilon)) + 1$ в логарифмическом масштабе (рис. 4).

3. По наклону в области высоких частот определить температуру (сплошная линия на рис. 4).

Высокие значения температуры в выражении (1) — $kT = 1.2$ эВ — могут быть приписаны влиянию эффекта разогрева носителей, проявляющегося вследствие затруднения их термализации из-за неоднородностей наноструктуры материала при переходе носителей из соседних областей пространства, занятых графитоподобной фазой.

3.2. Эффективная плотность состояний

Умножая функцию $U(\epsilon)$, полученную в результате выполнения шага 2 процедуры, описанной в предыдущем параграфе, на $(\exp(\epsilon/kT) - 1)$ имеем функцию $D(\epsilon)$, из которой нетрудно определить дисперсию мнимой части диэлектрической функции $\kappa''(\epsilon)$, используя выражение (2). Эта зависимость изображена на рис. 5 (кривая 1). На том же рисунке (кривая 2)

представлен ход зависимости мнимой части диэлектрической функции, полученной непосредственно из спектров фотовозбуждения с использованием выражения (3). Низкочастотная и высокочастотная отсечки при ~ 1.5 и ~ 4.4 эВ относятся к краям собственного поглощения, сформированным переходами π - и σ -электронов соответственно.

Воспользуемся определенными значениями мнимой части диэлектрической проницаемости κ'' для вычисления числа электронов N в единице объема из правила сумм [9]:

$$g = \frac{4\pi Ne^2}{m} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\hbar\omega} \epsilon \kappa''(\epsilon) d\epsilon. \quad (4)$$

Здесь ϵ , m , e — энергия, эффективная масса и заряд электрона соответственно. Результат расчета суммарной плотности электронов по формуле (4) представлен на рис. 6. Можно видеть на частотной зависимости плотности возбуждаемых электронов появление двух перегибов, что, очевидно, соответствует особенностям в спектре плотности состояний электронов в исследованных пленках аморфного углерода. Численно дифференцируя данные рис. 6 (кривая 1) по энергии, получаем спектр эффективной плотности состояний $\rho(\omega)$, который приводится на рис. 6 (кривая 2). Заметим, что, поскольку на рис. 5 представлена дисперсия в произвольных единицах, данные, изображенные на рис. 5, дополнительно нормировались на число электронов, имеющихся на самом деле в π -зоне. Использовалась связь между плотностью материала P (г/см³) и энергией $\sigma + \pi$ плазмона $E_{(\sigma+\pi)}$ (эВ) [6]: $P \approx 3.63 \cdot 10^{-3} (E_{\sigma+\pi})^2$. Получаем для $E_{\sigma+\pi} = 28$ эВ. Как отмечалось выше, образец состоит из 28% атомов sp^2 - и 72% атомов sp^3 -фазы. Будем считать, что каждый атом отдает 4 электрона: 4 σ -электрона в случае sp^3 -фазы и 3 σ - и один π -электрон в случае sp^2 -фазы.

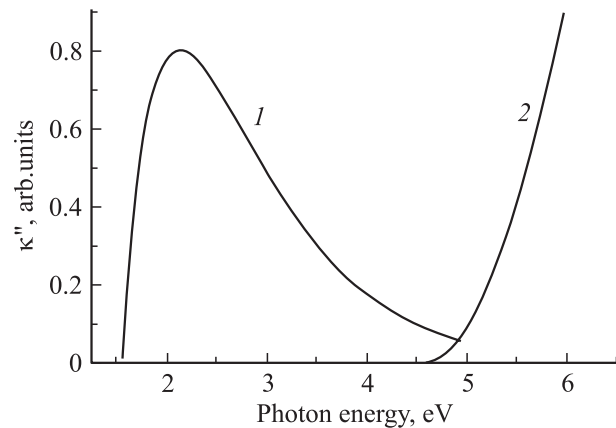


Рис. 5. Дисперсия мнимой части диэлектрической функции, восстановленная из данных по фотолюминесценции (1) и фотовозбуждению (2).

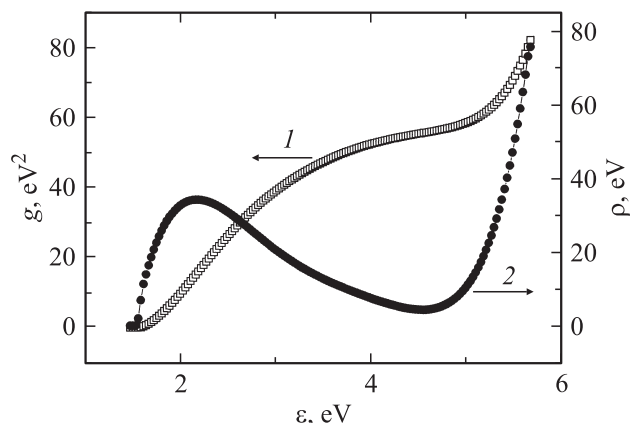


Рис. 6. Спектр суммарной плотности электронов согласно формуле (4) и данным рис. 4 (кривая 1). Спектр эффективной плотности состояний (кривая 2).

Тогда

$$E_{\pi+\sigma(sp^2)}^2 = 0.28E_{\sigma+\pi}^2,$$

$$E_{\pi(sp^2)}^2 = (1/4)E_{\pi+\sigma(sp^2)}^2.$$

Здесь $E_{\pi+\sigma(sp^2)}$ — энергия $(\pi + \sigma(sp^2))$ плазмона. Ее квадрат пропорционален числу электронов, содержащихся в sp^2 -фазе. $E_{\pi(sp^2)}$ — энергия $\pi(sp^2)$ плазмона, ее квадрат пропорционален суммарному количеству π -электронов, содержащихся в образце. Значение $E_{\pi(sp^2)}^2 = 54.88 \text{ эВ}^2$ использовалось при построении данных рис. 6.

Из рис. 6 (кривая 2) можно оценить характерные пороговые энергии в спектре эффективной плотности состояний, которые оказываются равными ~ 1.4 и ~ 4 эВ. Эти энергии могут быть приписаны различию вкладов π - и σ -состояний электронов в эффективную плотность состояний.

4. Заключение

С помощью лазерной абляции графитовой мишени получены образцы аморфного алмазоподобного углерода, содержащего 72% sp^3 -фазы. Изучены спектры фотовозбуждения и фотолюминесценции, по которым восстановлена дисперсия мнимой части диэлектрической функции. С использованием правила сумм определена зависимость эффективной плотности состояний электронов от энергии. Выявлены характерные пороговые энергии в спектре эффективной плотности состояний при ~ 1.4 и ~ 4 эВ и сделан вывод о неоднородном распределении плотности состояний по энергиям, которая приписана различию вкладов σ - и π -состояний электронов. Оценена температура возбуждаемой излучением электронной системы, которая оказывается в ~ 40 раз больше решеточной. Это обстоятельство связывается с эффектами разогрева электронов светом.

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку, грант № 03-02-16289-а.

Работа выполнена при поддержке программы DAAD/ZIP 'International Quality Networks', в рамках направления 'Technology of New Materials', грант N 214/IQN.

Список литературы

- [1] J. Robertson, E.P. O'Reilly. Phys. Rev. B, **35**, 2946 (1987).
- [2] J. Robertson. Phys. Rev. B, **53**, 16 302 (1996).
- [3] A. Richter. J. Non-Cryst. Sol., **88**, 131 (1986).
- [4] A. Richter. Opt. Lasers Techn., **24**, 215 (1992).
- [5] B. Schultrich. Adv. Eng. Mater., **2**, 419 (2000).
- [6] A.C. Ferrari, A. Libassi, B.K. Tanner, V. Stolojan, J. Yuan, L.M. Brown, S.E. Rodil, B. Kleinsorge, J. Robertson. Phys. Rev. B, **62**, 11 089 (2000).
- [7] В.С. Вавилов, А.А. Гиппиус, Е.А. Конорова. *Электронные и оптические процессы в алмазе* (М., Наука, 1985).
- [8] A. Einstein. Phys. Zs., **18**, 121 (1917).
- [9] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Электродинамика сплошных сред* (М., Наука, 1982).

Редактор Л.В. Беляков

Photoluminescence of amorphous carbon produced by laser ablation of graphite

S.G. Yastrebov, V.I. Ivanov-Omskii, A. Richter*

loffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

* University of Applied Sciences, Wildau,
15745 Berlin, FRG