

04;05;07

Оптические свойства пленок аморфного гидрированного углерода, осажденных из плазмы тлеющего разряда

© С.Г. Ястребов, Т. Аллен, В.И. Иванов-Омский,
В. Чан, С. Жукотински

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
E-mail: Yastrebov@mail.ioffe.ru
University of Tennessee at Chattanooga, TN 37403 Chattanooga, USA
Dept of Electrical and Computer Engineering, University of Toronto, Canada

Поступило в Редакцию 7 апреля 2003 г.

Исследуются спектры оптического пропускания и отражения слоев аморфного гидрированного углерода, осажденных на подложки плавленого кварца из плазмы тлеющего разряда для образцов двух серий, отличающихся при осаждении температурой подложки (200 и 400°C). Восстановлены дисперсия мнимой части диэлектрической функции и спектр эффективной плотности состояний электронов, участвующих в оптических переходах. Показано, что спектр хорошо описывается суммой двух гауссовых контуров. Максимум первого контура находится в области низких частот и отражает вклад π электронов в поглощение света. Контур с максимумом в области высоких частот приписан вкладу σ электронов в оптическое поглощение материала.

1. Введение

Свойства слоев аморфного гидрированного углерода (a -C:H), называемого иногда алмазоподобным, получаемых при различных технологических условиях, могут существенно различаться. Развитие методов неразрушающего контроля таких слоев представляется важным инструментом, позволяющим определять их пригодность для тех или иных практических применений и вносить необходимые изменения в технологический процесс для коррекции их качества. Поскольку прозрачность в оптическом диапазоне является важной характеристикой материала, позволяющей найти ему применение, например, в качестве

покрытий лазерных дисков, то к числу таких методов, безусловно, относится оптическая спектроскопия. Используя этот метод, оказывается возможным извлечение из эксперимента параметров, способных количественно характеризовать особенности материала, изготовленного по данной технологии.

В настоящей работе приводятся результаты исследований спектров отражения и пропускания a -C:H, выращенного модифицированным методом осаждения в плазме тлеющего разряда, в атмосфере чистого метана. Проанализированы как спектры оптического отражения, так и пропускания. Показано, что спектры отражения позволяют восстановить номер периода интерференции, а отношение коэффициентов отражения и пропускания оказывается информативным для определения показателя преломления пленки. Также будет показано, что спектры пропускания позволяют извлечь информацию об эффективной плотности состояний, порождаемых π и σ электронами.

2. Эксперимент

2.1. Образцы и экспериментальные методы. Для выращивания слоев аморфного углерода применялся модифицированный метод осаждения в плазме тлеющего разряда в атмосфере чистого метана (the saddle-field glow-discharge deposition method) [1]. Пленки высаживались на подложки из плавленого кварца. Держатель подложки заземлялся. Основные параметры процесса: давление $50 \text{ m} \cdot \text{Torr}$, скорость подачи газа $2.5 \text{ cm}^3/\text{s}$, при токе газового разряда 40 mA . Температура подложки варьировалась от 200 до 400°C для образцов № 200 и 400 соответственно. Измерение коэффициентов пропускания T и отражения R от длины волны λ производилось с помощью спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda 18 в диапазоне длин волн $185\text{--}900 \text{ nm}$. Предварительные данные по исследованию оптических свойств материала опубликованы в [2]. На рис. 1 представлены спектры пропускания и отражения двух типов образцов аморфного углерода и подложки. Видно, что подложка не вносит существенного вклада в коэффициент пропускания. На спектре отражения наблюдается интерференционный профиль. На вставке рис. 1 построены соответствующие максимумы коэффициентов отражения для обоих образцов от обратной длины волны. Обращает на себя внимание неплохое согласие экспериментальных точек с линейной

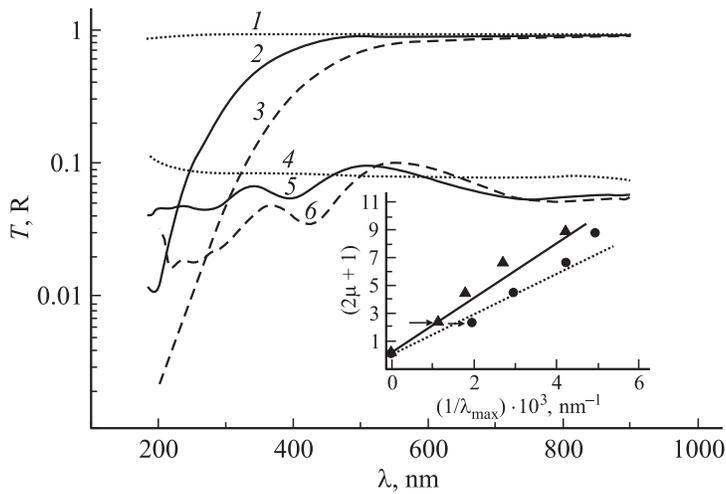


Рис. 1. Спектры пропускания и отражения для двух образцов аморфного углерода: 1, 4 — пропускание и отражение подложки; 2, 5 — пропускание и отражение образца № 400; 3, 6 — пропускание и отражение образца № 200. Вставка: зависимость номеров $(1 + 2\mu)$, соответствующих интерференционным максимумам на спектре отражения, от обратных длин волн.

зависимостью, учитывая экстраполяцию на бесконечно большую длину волны.

2.2 Расчет толщины слоя и показателя преломления. Фазовый сдвиг φ в случае максимума с номером $(1 + 2\mu)$ на зависимости коэффициента отражения от длины волны λ наблюдается в случае [4]:

$$\varphi = \pi(1 + 2\mu). \tag{1}$$

С другой стороны, известно, что:

$$\varphi = \frac{4\pi nd}{\lambda_{\max}}, \quad d = \frac{\varphi \lambda_{\max}}{4\pi n}. \tag{2}$$

Здесь d — толщина пленки, n — ее показатель преломления; λ_{\max} — длина волны, на которой коэффициент отражения достигает своего максимального значения.

Показатель преломления пленки рассчитывался с помощью уравнения, которое можно получить, упростив отношение энергетических коэффициентов отражения и пропускания в системе воздух–пленка–подложка, пренебрегая поглощением [3–5]:

$$n^2 - 2(n_s R_{tm})^{1/2} n - n_x = 0. \quad (3)$$

Здесь R_{tm} — значение функции $R(\lambda_{\max})/T(\lambda_{\max})$ на длине волны λ_{\max} , n_s — показатель преломления подложки. Для случая, изображенного на рис. 1, $\lambda_{\max} = 517$ nm и 564 nm для образцов № 200 и 400 соответственно. Чтобы определить показатель преломления пленки, необходимо знать значение показателя преломления подложки n_s , которое, в свою очередь, нетрудно определить с помощью уравнения, содержащего коэффициент пропускания подложки T , изображенный на рис. 1, для длины волны λ_{\max} [3,2]:

$$T n_s^2 + 2n_s(T - 2) + T = 0. \quad (4)$$

Из двух корней этого уравнения 0.682 и 1.465 выбирается решение 1.465. Подставляя в (3) найденный корень уравнения (4) и значение $R(\lambda_{\max})$, $T(\lambda_{\max})$ из рис. 1, получаем, что показатель преломления пленки равен ~ 1.7 для обоих образцов.

Поиск порядкового номера максимума коэффициента отражения $(1 + 2\mu)$ осуществлялся с помощью построения зависимости $(1 + 2\mu)$ от обратной длины волны. Результат представлен на вставке рис. 1. В качестве начальной точки $(1 + 2\mu) = 1$ выбиралось значение, соответствующее бесконечно большой длине волны, на которой формируется максимум интерференции коэффициента отражения с порядковым номером 1 [4]. Обращает на себя внимание неплохое согласие экспериментальных точек с линейной зависимостью, что свидетельствует о правильном выборе номеров интерференционных пиков. На рисунке первый наблюдаемый в эксперименте максимум для обоих образцов отмечен стрелкой. Видно, что он имеет порядковый номер 3. Подставляя это число и показатель преломления в (2), получаем значения толщины 228 и 250 nm для образцов № 200 и 400 соответственно.

2.3. Расчет коэффициента экстинкции и мнимой части диэлектрической функции. Коэффициент экстинкции k рассчитывался с помощью выражения для пропускания [5]:

$$T(\lambda) = AX. \quad (5)$$

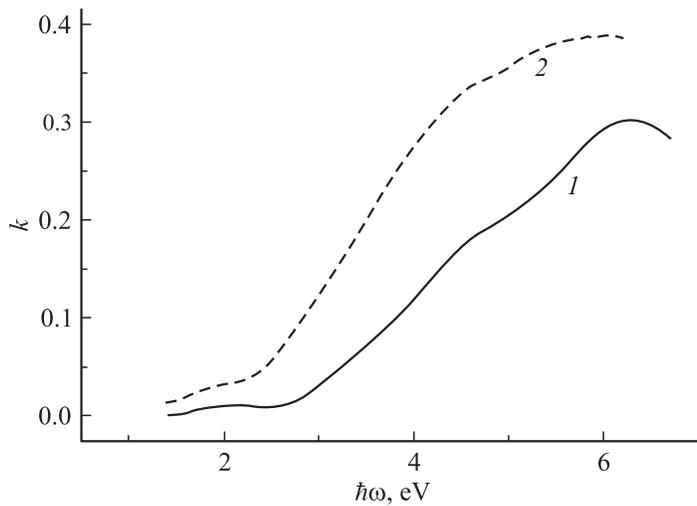


Рис. 2. Зависимость коэффициента экстинкции образцов № 200 (1) и 400 (2) от энергии фотона.

Здесь $X = \exp\left(\frac{4\pi dk}{\lambda}\right)$ — бугеровский член, $T(\lambda)$ — экспериментальная зависимость коэффициента пропускания от длины волны (рис. 1), A — предэкспонента, которая в этой работе считалась константой вследствие подавленности интерференционной картины для пропускания (рис. 1), поэтому с целью учета этой константы спектры пропускания нормировались на их максимальные значения, т.е. для зависимости коэффициента экстинкции от длины волны имеем простое выражение

$$\frac{T(\lambda)}{A} = X, \quad k = -\ln\left(\frac{T(\lambda)}{A}\right) \frac{\lambda}{4\pi d}. \quad (6)$$

На рис. 2 представлена зависимость коэффициента экстинкции от энергии излучения $\hbar\omega$ ($\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$, c — скорость света в вакууме), полученная из экспериментальных данных с использованием выражения (6). Дисперсия мнимой части диэлектрической функции $\kappa''(\hbar\omega)$ рассчитывалась с помощью выражения

$$\kappa''(\hbar\omega) = 2nk(\hbar\omega). \quad (7)$$

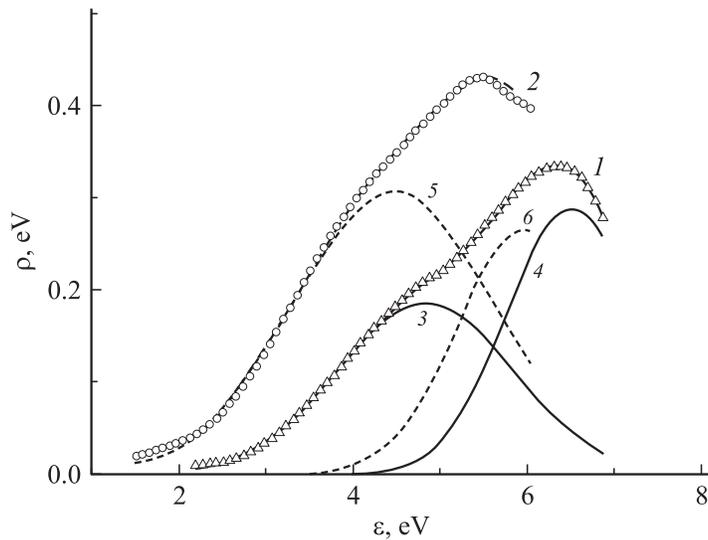


Рис. 3. Зависимость эффективной плотности состояний от энергии: *1* — для образца № 200, *2* — для образца № 400 и разложение экспериментальных данных на сумму двух гауссовых распределений, *3, 4* — вклад отдельных гауссовых распределений в эффективную плотность состояний образца № 200, *5, 6* — № 400. Результат суммирования обоих гауссовых распределений практически совпадает с экспериментальными данными. Результат разложения на гауссовы контуры: площадь, центр, размытие и высота для образца № 200 равны соответственно: для первого гауссова распределения (кривая *3*) 0.45, 4.81, 2.03 и 0.17 eV, для второго гауссова распределения (кривая *4*) 0.56, 6.52, 1.58 и 0.29 eV. Для образца № 400 получен следующий набор параметров: для первого гауссова распределения (кривая *5*) 0.8, 4.47, 2.3 и 0.31 eV, для второго гауссова распределения (кривая *6*) 0.52, 5.97, 1.5 и 0.27 eV соответственно.

Для этой цели использовались данные $k(\hbar\omega)$, приведенные на рис. 2, и пренебрегалось дисперсией показателя преломления. Действительно, как видно на рис. 2, коэффициент экстинкции в исследованном интервале частот меняется в тех же пределах, что и в работах [5,6], что делает, по данным этих работ, дисперсию показателя преломления порядка нескольких процентов от ее значения, определенного в области прозрачности.

3. Результаты и их обсуждение

Для характеристики оптических свойств воспользуемся соотношениями Крамерса–Кронига [7]:

$$\kappa'(\hbar\omega) = 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{(\hbar x) \kappa''(\hbar x) d(\hbar x)}{(\hbar\omega)^2 - (\hbar x)^2} = 1 - \hbar^2 \frac{4\pi e^2}{m} \int_0^{\infty} \frac{f(\hbar x) d(\hbar x)}{(\hbar\omega)^2 - (\hbar x)^2}. \quad (8)$$

Здесь $\kappa'(\hbar\omega)$ и $\kappa''(\hbar\omega)$ — действительная и мнимая части диэлектрической функции соответственно; e, m — заряд и масса электрона; $f(\hbar\omega)d(\hbar\omega)$ — сила осцилляторов в интервале энергий $d(\hbar\omega)$; $\hbar\omega$ — энергия света;

$$f(\hbar\omega) = \frac{m}{2\pi^2 \hbar^2 e^2} (\hbar\omega) \kappa''(\hbar\omega) = \frac{m}{4\pi \hbar^2 e^2} \rho(\hbar\omega), \quad (9)$$

здесь $\rho(\hbar\omega)$ — эффективная плотность состояний осцилляторов.

Установим связь между $\rho(\hbar\omega)$, плотностью состояний $g(\hbar\omega)$ и функцией распределения электронов по энергии $\varphi(\varepsilon)$. Для этой цели воспользуемся соотношением, известным как правило сумм [7]:

$$N(\varepsilon) \equiv \int_0^{\varepsilon} f(\hbar x) d(\hbar x), \quad (10)$$

и известным соотношением, связывающим плотность состояний $g(\hbar\omega)$ с функцией распределения осцилляторов по энергии $\varphi(\varepsilon)$:

$$N(\varepsilon) \equiv \int_0^{\varepsilon} \varphi(\hbar x) g(\hbar x) d(\hbar x). \quad (11)$$

Здесь $N(\varepsilon)$ — полное число осцилляторов в единице объема вещества при энергии $\varepsilon = \hbar\omega$. Дифференцируя (10) и (11), получаем:

$$\rho(\varepsilon) = \frac{2}{\pi} \varepsilon \kappa''(\varepsilon) = \hbar^2 \frac{4\pi e^2}{m} \varphi(\varepsilon) g(\varepsilon). \quad (12)$$

В случае наличия вырождения функцию $\varphi(\varepsilon)$ можно аппроксимировать функцией скачка (ступенькой), а особенности функции $\rho(\varepsilon)$, входящей в выражение (12), характеризуют особенности плотности состояний

осцилляторов $g(\hbar\omega)$. Экспериментальные данные, представленные на рис. 2, обработанные при помощи выражения (12), представлены на рис. 3. Видно, что зависимость $\rho(\varepsilon)$ от энергии имеет две выраженные особенности в исследованном интервале энергий. Так, образец № 200 имеет плечо при ~ 4.7 eV и максимум при ~ 6.4 eV. Образец № 400 имеет плечо при ~ 4 eV и максимум при энергии ~ 5.5 eV. Это дает основание для разложения спектра плотности состояний на две компоненты. Воспользуемся с этой целью суммой двух гауссовых распределений. Результат разложения приведен на рис. 3. Согласно модели энергетического спектра аморфного углерода [8], гауссов контур с максимумом в области низких частот (далее — первое гауссово распределение) отражает вклад π электронов в поглощение света, а контур с максимумом в области высоких частот, согласно той же модели, можно приписать вкладу σ электронов. С ростом температуры процесса выращивания слоев максимум первого гауссова распределения сдвигается в область низких частот, а его амплитуда возрастает почти в два раза. Согласно предложенной интерпретации, эти обстоятельства указывают на рост числа π электронов с увеличением температуры синтеза. Максимум второго гауссова распределения также сдвигается с ростом температуры в область низких частот при некотором увеличении его размытия. Однако вследствие ограниченности спектрального диапазона измерений количественная оценка изменения общего числа σ электронов с температурой может оказаться недостаточно корректной. Это обстоятельство открывает перспективы для дальнейших исследований.

Проведенный анализ показывает, что оптический эксперимент дает возможность извлечения параметров, способных более детально характеризовать пленки аморфного углерода в зависимости от условий их выращивания, нежели простое определение края поглощения. Кроме того, развитый подход позволил изучить спектр плотности состояний элементарных возбуждений, ответственных за поглощение излучения в аморфном углероде.

Данная работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках проекта 03-02-16289.

Т.А. благодарит за поддержку the Research Corporation Cottrell College Science Award (grant N CC4536), National Science Foundation (grant N DMR0074682), а также the UC Foundation, University of Tennessee-Chattanooga.

Список литературы

- [1] *Gaspari F., Krizelecky R.V., Lim P.K., Sidhu L.S., Zukotynski S.* // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. N 5. P. 2684–2688.
- [2] *Chan W.C.W., Gaspari F., Allen T., Lim P.K., Moreno E., Sagnes E., Manage D., Szurmak J., Zukotynski S.* // J. Vac. Sc. Tech. A. 1998. V. 16. N 2. P.889–892.
- [3] *Борн М., Вольф Э.* Основы оптики. М.: Наука, 1973. 856 с.
- [4] *Иванов-Омский В.И., Криворотов И.Н., Ястребов С.Г.* // ФТП. 1995. Т. 65. В. 9. С. 121–135.
- [5] *Ivanov-Omskii V.I., Tolmatchev A.V., Yastrebov S.G.* // Philos. Mag. B 1996. V. 73. N 4. P. 715–722.
- [6] *Иванов-Омский В.И., Таглияферро А., Фанчини Г., Ястребов С.Г.* // ФТП. 2002. Т. 36. В. 1. С. 117–123.
- [7] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред (Сер. Теоретическая физика. Т. VIII). 1982. 624 с.
- [8] *Robertson J., O'Reilly E.P.* // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. P. 2946–2957.