

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОСАЖДЕНИЯ НА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК a -C:H

© В.А.Васильев, Е.И.Теруков, И.Н.Трапезникова, В.Е.Челноков

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Получена 2 октября 1995 г. Принята к печати 4 октября 1995 г.)

Исследованы фотолюминесцентные характеристики (усталость, стоковская и антистоковская эмиссия, кинетика спада) пленок аморфного алмазоподобного углерода (a -C:H), полученных при различных температурах подложек $T_s = 25-430$ °C. Полученные результаты показали зависимость от температуры подложки отношения sp^2/sp^3 , что определяет величину эффективности фотолюминесценции. Показано, что усталость фотолюминесценции связана с присутствием метастабильных C-H-C-связей, доля которых также определяется величиной T_s .

1. Введение

В работе [1] было показано, что гидрированный аморфный алмазоподобный углерод, полученный разложением в плазме высокочастотного тлеющего разряда, обладает фотолюминесценцией (ФЛ) с высокой эффективностью ($\eta \sim 20\%$) при комнатной температуре, с максимумом ФЛ, расположенным в районе 2 эВ. Утверждалось, что ФЛ в пленках a -C:H обусловлена локализованными состояниями в зоне, введенными главным образом наногранулами sp^2 -фазы.

Экспериментально было показано, что на микроскопическом уровне пленки a -C:H являются структурно-неоднородными, причем их качество сильно зависит от отношения sp^3 - и sp^2 -фаз, которое определяется технологическими параметрами, а именно составом газовой смеси, скоростью роста и температурой осаждения. Поскольку данный материал является многообещающим при производстве электролюминесцентных ячеек и экранов [2,3], представляет интерес исследование влияния технологических параметров на ФЛ характеристики пленок a -C:H, полученных при температурах осаждения, лежащих в диапазоне $T_s = 25-430$ °C.

Алмазоподобные углеродные пленки были получены осаждением из газовой смеси (10% $\text{CH}_4 + 90\% \text{Ar}$) в плазме тлеющего разряда на частоте 44 МГц при средней мощности 0.01 Вт/см^2 . Пленки напылялись на кварцевые подложки со средней скоростью $1-1.5 \text{ \AA/с}$ и имели толщину $0.4-0.5 \text{ мкм}$.

Спектры стоксовской ФЛ и усталости ФЛ изучались при возбуждении аргоновым лазером с энергией возбуждения $h\nu_{\text{ex}} = 2.54 \text{ эВ}$. При изучении кинетики спада ФЛ использовался импульсный азотный лазер с $h\nu_{\text{ex}} = 3.69 \text{ эВ}$ и $\tau = 8 \text{ нс}$. Антистоксовское плечо ФЛ изучалось при возбуждении He-Ne-лазером с $h\nu_{\text{ex}} = 1.96 \text{ эВ}$. Все эксперименты осуществлялись при температуре $T = 295 \text{ К}$.

3. Результаты и обсуждения

1. Ранее было показано [4,5], что в пленках $a\text{-C:H}$ наблюдаются такие светоиндуцированные явления, как фотопросветление, фотопотемнение и усталость ФЛ, причем последняя частично восстанавливается при освещении или нагреве образца.

На рис. 1 приведены типичные кривые эффективности ФЛ в зависимости от времени возбуждения для пленок, выращенных при различной температуре T_s . Эти кривые могут описываться выражением $\eta(t) \sim A \ln(t/t_0)$, где A — зависит от мощности и энергии фотонов возбуждающего света. Отметим, что первоначальное значение интенсивности ФЛ (I_0) может быть восстановлено при освещении образца в течение 20–300 мин ртутной лампой. Аналогичные изменения наблюдались для пленок $a\text{-C:H}$ в работе [4]. Возможной причиной усталости ФЛ может быть наличие фотоиндуцированных реакций внутри sp^2 -фазы, которые включают метастабильные C–H–C-связи. Тот факт, что усталость ФЛ в пленках $a\text{-C:H}$, выращенных при $T_s = 430^\circ \text{C}$ (кривая 4), меньше, чем в пленках, выращенных при $T_s = 25^\circ \text{C}$ (кривая 1), позволяет предположить, что концентрация метастабильных C–H–C-связей выше в пленках, выращенных при меньших температурах. Однако для

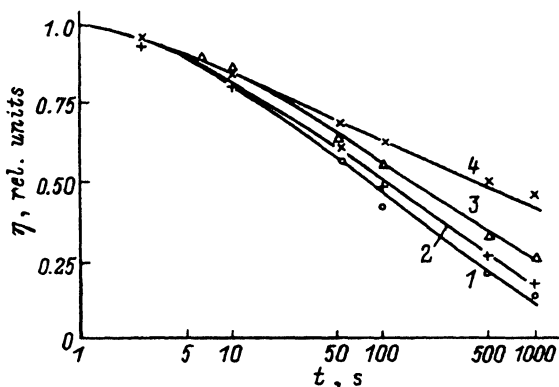


Рис. 1. Изменение интенсивности ФЛ от времени освещения (усталость ФЛ) для пленок $a\text{-C:H}$, $h\nu_{\text{ex}} = 2.54 \text{ эВ}$, $E = 10 \text{ Вт/см}^2$, $T = 295 \text{ К}$. Температуры осаждения T_s , $^\circ \text{C}$: 1 — 25, 2 — 175, 3 — 250, 4 — 430.

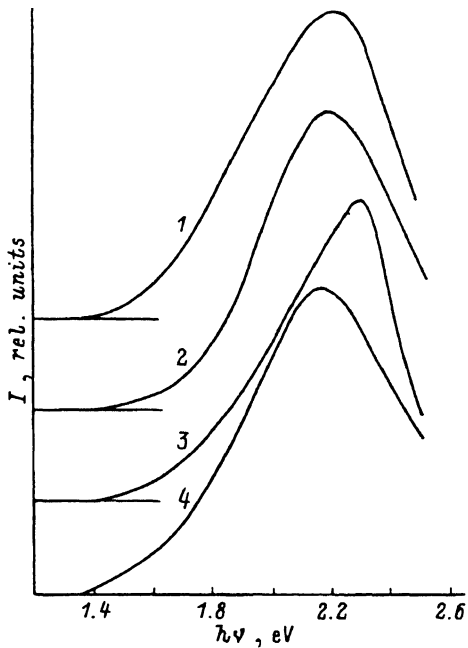


Рис. 2. Спектры стоксовской ФЛ пленок a -C:H, осажденных при различных температурах T_s , °C: 1 — 430, 2 — 250, 3 — 175, 4 — 25. ($T = 295$ K, $h\nu_{ex} = 2.54$ эВ, $E = 10$ мВт/см²).

пленок, полученных при $T = 430^\circ\text{C}$, характерна высокая эффективность ФЛ благодаря высокой концентрации гранул sp^2 -фазы и меньшему содержанию С-Н-С-связей вследствие эффузии водорода при высоких температурах роста. Присутствие метастабильных связей, возможно, свидетельствует об увеличении отношения sp^3/sp^2 в случае освещения, являясь причиной появления мощного безызлучательного канала.

2. На рис. 2 приведены нормализованные спектры ФЛ пленок a -C:H (стоксовское плечо) при возбуждении фотонами с энергией 2.54 эВ в зависимости от температуры осаждения T_s . Энергетическое положение спектров и их полуширины меняются в диапазоне $E_m = 2.15$ –2.23 эВ и $\delta = 0.45$ –0.62 эВ соответственно. В отличие от выполненных ранее измерений на пленках a -C:H, осажденных из газовой смеси C_2H_2 –Ar [6], в этом спектральном диапазоне не зафиксировано никаких дополнительных полос. Что касается спектральной формы, то эмиссия как из только что приготовленной пленки, так и длительное время подвергавшейся освещению практически идентична, поскольку определяется плотностью состояний в соответствующих энергетических диапазонах.

3. Изучение кинетики спада ФЛ в пленках a -C:H при возбуждении N_2 -лазером показало, что она практически следует экспоненциальному закону со средним временем спада 10 нс и практически не зависит от температуры T_s и времени освещения. Тот факт, что кинетика спада подчиняется экспоненциальному закону, подтверждает наличие экситонного механизма рекомбинации [1] с участием наногранул sp^2 -фазы.

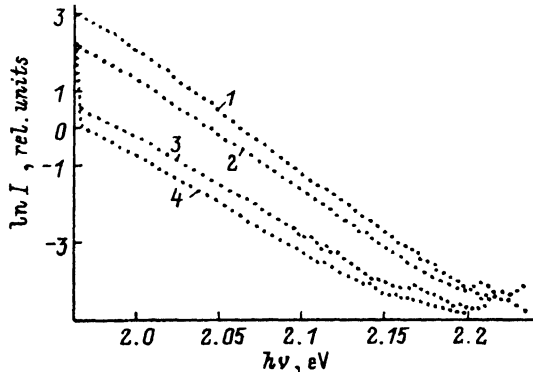


Рис. 3. Спектры антистоксовской ФЛ пленок $a\text{-C:H}$, осажденных при различных температурах T_s , °C: 1 — 430, 2 — 250, 3 — 175, 4 — 25. ($T = 295$ К, $h\nu_{ex} = 1.96$ эВ, $E = 5$ мВт/см²).

4. Были сняты эмиссионные спектры антистоксовской ФЛ пленок $a\text{-C:H}$, приготовленных при различных температурах T_s при возбуждении фотонами с энергией $h\nu_{ex} = 1.9$ эВ. Спектры представлены на рис. 3. Видно, что антистоксовское плечо хорошо описывается экспоненциальным законом:

$$I(h\nu) \sim \exp(h\nu/E_0) \exp(-h\nu/kT), \quad (1)$$

где E_0 — некий энергетический параметр, относящийся к градиенту плотности локализованных состояний и характеризующий распределение фотовозбужденных носителей [1,7]. Как видно из рисунка, для пленок, осажденных при высокой температуре T_s , интенсивность антистоксовской эмиссии выше, чем для пленок, полученных при $T_s < 100$ °C (кривые 3, 4). Подобное поведение наблюдается для характеристической энергии в выражении (1).

4. Заключение

Таким образом, полученные результаты подтверждают предположение, что доминирующим каналом излучательной рекомбинации является канал, включающий наногранулы sp^2 -фазы. Их концентрация выше в пленках $a\text{-C:H}$, осажденных при высокой температуре T_s , чем в пленках, приготовленных при $T_s < 100$ °C. Более того, последние обнаруживают большую концентрацию метастабильных связей, таких как C—H, которые ответственны за явление усталости ФЛ. Квантовая эффективность ФЛ выше для пленок, приготовленных при высокой температуре T_s .

This work was supported in part by US Department of Defense.

- [1] S.V. Chernyshov, E.I. Terukov, V.A. Vassilyev, A.S. Volkov, *J. Non-Cryst. Sol.*, **134**, 218 (1994).
- [2] S.B. Kim, J.E. Wager. *Appl Phys. Lett.*, **58**, 1880 (1988).
- [3] G. Chen, F. Zhang, S. Yan. *J. Non-Cryst. Sol.*, 137/138, 1263 (1991).
- [4] В.А. Васильев, А.С. Волков, Е. Мусабеков, Е.И. Теруков. *Письма ЖТФ*, **14**, 1675 (1988).
- [5] R.R. Koroperski, L.R. Tssler, J.A. Sanjurjo, F. Alvarez. *J. Non-Cryst. Sol.*, 137/138, 835 (1991).
- [6] S. Nomomura, S. Hattori, S. Nitta. *Sol. St. Commun.*, **64**, 1261 (1989).
- [7] В.А. Васильев, А.С. Волков, Е. Мусабеков, Е.И. Теруков, С.В. Чернышов. *ФТТ*, **32**, 786 (1990).

Редактор В.В. Чалдышев

Effect of the Substrate Temperatures on Photoluminescence of a -C:H Films.

V.A. Vassilyev, E.I. Terukov, I.N. Trapeznikova, V.E. Chelnokov

A.F.Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
194021 St.Peterburg, Russia

Photoluminescent characteristics (fatigue, Stokes and anti-Stokes emission, decay kinetics) in films of amorphous diamond-like carbon (a -C:H) were investigated as a function of substrate temperature $T_s = 25-430^\circ\text{C}$. The obtained results have demonstrated the effect of T_s on the ratio of sp^2 and sp^3 — phases in the films, which determines the photoluminescence efficiency. The photoluminescence fatigue was found to be related to the presence of metastable C-H-C bonds, of which the share is also dependent on T_s .
