

Зав. редакцией Б.К. Голубев
Техн. редактор В.В. Шиханова

ЛР № 020297 от 27.11.91. Подписано к печати 20.12.96. Формат 60×90 1/16.
Печать офсетная. Усл.печ.л. 6.00. Уч.-изд.л. 6.2.
Тираж . Тип.зак. . С .

Компьютерный набор и изготовление оригинал-макета
Вычислительный центр ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН
194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Санкт-Петербургская издательская фирма РАН
199034, Санкт-Петербург, В-34, Менделеевская линия, 1
Редакция журнала «Письма в ЖТФ»
Телефон 218-37-12

Санкт-Петербургская типография № 1 РАН
199034, Санкт-Петербург, В-34, 9 линия, 12

02;05;06.2;11;12

Измерение количества свободного и связанного водорода в аморфном углероде

© О.И. Коньков, И.Н. Капитонов, И.Н. Трапезникова,
Е.И. Теруков

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

Поступило в Редакцию 24 октября 1996 г.

Проведено исследование эффузии водорода и других газов из пленки аморфного углерода a -C:H при ее отжиге в диапазоне температур 100–1000°С. Прямым методом определено количество водорода в материале на уровне 26 ат.%. Определено количество свободного водорода в исследованном материале на уровне 4 ат.%. Температурная кривая газовыделения свободного водорода имеет максимум при температуре 400°С. Обнаружен широкий пик эффузии водорода при температуре более 400°С. Определено количество выделившегося водорода при разрыве слабых C–H связей на уровне 10 ат.% и разрыве сильных C–H связей — на уровне 12 ат.%.

Количество работ в области синтеза и исследований физических свойств пленок аморфного углерода (a -C:H) достаточно велико, однако механизмы формирования структуры таких пленок и связь с ней наблюдаемых физических свойств окончательно еще не поняты. В зависимости от метода выращивания пленки a -C:H могут содержать значительное количество водорода, находящегося как в связанном, так и в свободном виде. Содержание водорода — ключевой фактор, определяющий структуру пленок и задающий ее физические свойства. Таким образом, проблема спектроскопии водорода в пленках a -C:H чрезвычайно актуальна.

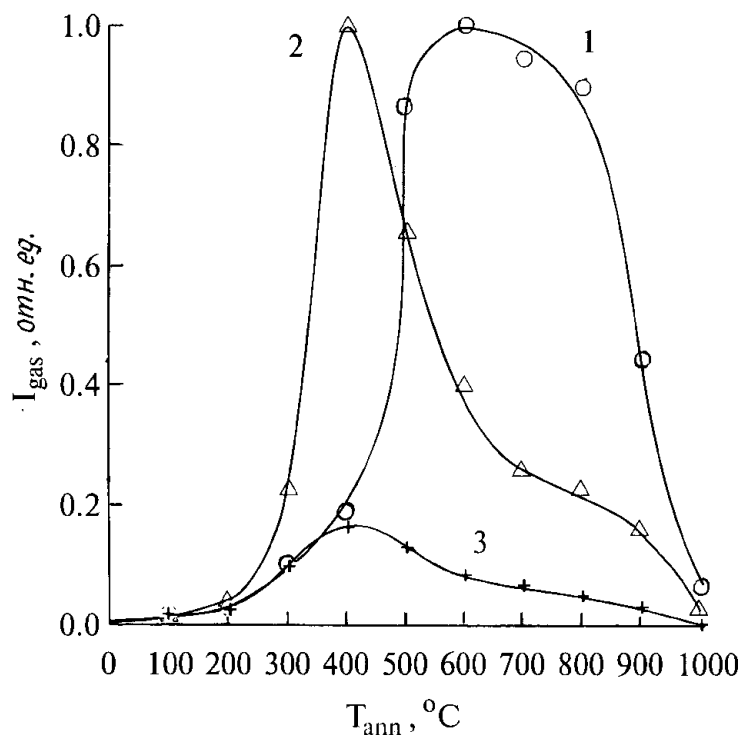
Инфракрасная спектроскопия является традиционным методом исследования оптически связанного водорода. С ее помощью оцениваются тип связывания атомов углерода и водорода в пленках, их концентрация, степень гибридизации [1]. Однако в последних работах показано, что этим методом не удается обнаружить часть sp^2 -гибридизированных атомов углерода, а также оценить полное количество водорода в пленке [2]. По предварительным данным от 1/3 до 1/2 введенного водорода не связывается с углеродными атомами, а захватывается в междоузлия и находится в атомарном или в молекулярном виде.

В предлагаемой работе мы исследовали состояние водорода в пленках a -C:H прямым методом — путем исследования температурной эффузии водорода из материала пленки.

Образцы были выращены методом ВЧ разложения смеси метан-водород в реакторе емкостного типа на подложках кристаллического кремния. Предварительная характеристика пленок проведена в [3].

Для исследования температурной зависимости выделения газового компонента из пленок был применен метод ступенчатого нагрева в вакууме. Использовалась цельнометаллическая экстракционная установка с печью внешнего нагрева и калиброванными делительными объемами. Общее количество выделяющихся газов определялось манометрическим методом. После этого водород удалялся из объема установки путем диффузии через палладиевую мембрану, нагретую до температуры 500°C . Его количество измерялось по разности давлений в системе до и после процедуры очистки газового компонента от водорода.

Результаты эксперимента по исследованию эффузии водорода из a -C:H пленки представлены на рисунке (кривая 1). На этом же рисунке представлена температурная зависимость выделения остальных (кроме водорода) газообразных продуктов (кривая 2), к которым можно отнести микроколичества аргона (используемого как газ-разбавитель), захваченного в структурную сетку углерода при росте пленки или абсорбированного на поверхностях микро-неоднородностей (поры, границы столбов и зерен и т. д.) и не образующего химической связи с углеродом. Концентрация аргона оценена нами [Вкак не превышающая 10^{-4} ат.%. Кроме аргона сюда можно отнести метан и углеводороды более сложного со-



Температурная зависимость эффузии газового компонента из пленок аморфного углерода: кривая 1 — суммарная для водорода; кривая 2 — для всех газовых компонент кроме водорода; кривая 3 — для свободного водорода.

става, образовавшиеся в плазме во время процесса разложения метана и захваченные в пленку аналогично аргону. Далее все газы, захваченные или абсорбированные в структуру углерода, но не имеющие химической связи с углеродом, будем называть газами в состоянии "А".

Очевидно, что в таком же состоянии "А" кроме аргона и других может находиться и некоторое количество водорода. Такой водород, независимо в молекулярном или атомарном виде, и называется свободным.

Выделение водорода из материала пленки при ее нагреве происходит поэтапно: водород в состоянии "А", слабо химически связанный водород, сильносвязанный водород с перестройкой структуры углеродной матрицы. Механизм такого процесса рассматривался нами в [4].

При низких температурах (но больших чем T_s — температура получения пленки) начинает выходить водород из состояния "А", как наиболее слабосвязанный. По данным инфракрасной спектроскопии трансформации структуры пленки при этом не происходит. В температурном интервале 100–300°C величина, положение и полуширина полос поглощения 2920 и 1450 см⁻¹ (СН₂), 2950, 2860 и 1370 см⁻¹ (СН₃) остаются постоянными. Но при отжиге до температуры 400°C наблюдается изменение показателя преломления от 1.56 при 20°C до 1.62. Это свидетельствует об увеличении плотности пленки с сохранением имеющихся химических связей. Такому процессу соответствует начальный, пологий участок кривой газовой выделенности при температурах отжига до 300–400°C (см. рисунок, кривая 1).

Количественную оценку выделения водорода из состояния "А" можно провести путем сравнения кривой выделения неводородного компонента из состояния "А" (кривая 2) и начального участка выделения водорода (кривая 1). Очевидно, что при низких температурах (20–200°C) кривые газовой выделенности должны описываться одним и тем же законом для обоих компонент, а общий вид кривых выделения водорода и неводородного компонента из состояния "А" во всем исследованном температурном интервале должен совпадать. Полученная на основе такого совпадения кривая выделения водорода из состояния "А", т. е. атомарного и молекулярного свободного водорода приведена на рисунке (кривая 3).

Пики и немоности на этой кривой должны соответствовать сопутствующему перестройке структуры углерода увеличению степени выделения водорода (а также аргона и прочих газов) из состояния "А". Такие особенности можно обнаружить при 400°C — пик, при 550–600°C — "хвост" и 800°C — слабый пик.

Площади под кривыми позволяют оценить количество свободного водорода в исследованных нами образцах *a*-С:Н на уровне 4 ат.% и количество связанного водорода (т. е. на связях С–Н) на уровне 22 ат.%. Обработка данных по инфракрасной спектроскопии дает количество связанного водорода в тех же образцах на уровне

21 ат.%. Следует отметить, что количество свободного водорода в исследованных нами пленках не столь значительно по сравнению с его общим содержанием.

При температурах более 400°C происходит перестройка структуры углерода с разрывом сначала слабых, а потом более сильных С–Н связей. При отжиге до 800°C показатель преломления увеличивается до 1,8, а интенсивность всех указанных полос инфракрасного поглощения падает до предела измерения. При этом наблюдается широкий пик выделения водорода (см. рисунок), который достаточно хорошо разлагается на 2 пика с температурами максимумов 500 и 750°C. Перестройка структуры также сопровождается выделением водорода из состояния "А".

По литературным данным первый пик, положение максимума которого колеблется у разных авторов от 300 до 500°C, связывается с эффузией водорода из смежных положений (adjacent sites) [5] или разрывом слабых С–Н связей в полимерных цепях [6,7]. Количество выделившегося таким образом водорода составляет порядка 10 ат.%.

Второй пик, проявляющийся при температуре более 700°C, обычно связывается с разрывом сильных С–Н связей [5,7,8] и трансформацией материала в графитоподобную структуру. Количество водорода, выделившееся при разрыве сильных С–Н связей, составляет порядка 12 ат.%.

Таким образом, нами проведены исследования эффузии водорода и других газов из пленки *a*-С:Н при ее отжиге в диапазоне температур 100–1000°C. Прямым методом определено количество водорода в материале на уровне 26 ат.%. Определены количество свободного водорода в исследованном материале на уровне 4 ат.% и температурная кривая его газовой выделения с максимумом при температуре 400°C. Определено 2 пика эффузии связанного водорода при разрыве: слабых С–Н связей — температура максимума 500°C, количество выделившегося водорода на уровне 10 ат.% и сильных С–Н связей — температура максимума 750°C, количество выделившегося водорода на уровне 12 ат.%.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Миннауки 1С91.1ЛФО20, РФФИ № 96–02–16851-а и Аризонского университета, США.

Список литературы

- [1] *Discher B., Burenzer A., Koidl P.* // Sol. State Commun. 1983. V. 48. P. 105.
- [2] *Grill A., Patel V.* // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 60. N 17. P. 2089.
- [3] *Ataev J., Konkov O.I., Terukov E.I., Vassilev V.A., Volkov A.S.* // Phys. Status Solidi A. 1990. V. 120. P. 519.
- [4] *Trapeznikova I.N., Konkov O.I., Terukov E.I., Yastrebov S.G.* // Phys. Solid State. 1994. V. 36. N 9. P. 1519.
- [5] *Robertson J.* // Prog. Solid State Chem. 1992. V. 21. P. 199.
- [6] *Beyer W., Wagner H.* // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. P. 8745.
- [7] *Logothetidis S., Kiriakidis G., Palowra E.C.* // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. P. 2791.
- [8] *Logothetidis S., Petalas G., Ves S.* // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. P. 1040.