

Поглощение и ширина оптической щели пленок $a\text{-C:H}$, полученных из ацетиленовой плазмы

© Е.А. Коншина

Всероссийский научный центр "Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова",
199034 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 29 июня 1998 г. Принята к печати 15 сентября 1998 г.)

Пленки аморфного гидrogenизированного углерода ($a\text{-C:H}$) были приготовлены методом химического осаждения паров с использованием тлеющего разряда на постоянном токе. Проанализированы зависимости коэффициента поглощения в интервале длин волн $400 \div 2400$ нм. Выделены две гауссовоподобные полосы с максимумами ~ 600 и ~ 800 нм. Показано, что отношение интегральных интенсивностей (I_{600}/I_{800}) этих полос уменьшается при увеличении напряжения. Сделано сравнение изменений отношения I_{600}/I_{800} и вариации основных полос в спектрах комбинационного рассеяния для выяснения природы поглощения пленок $a\text{-C:H}$ в видимом диапазоне спектра. Для объяснения соотношения между структурой края поглощения и шириной щели Тауца (E_T) предложены две простые схемы для прозрачных изолирующих пленок с $E_T \geq 1.5$ эВ и "черных" проводящих пленок $a\text{-C:H}$ с $E_T \leq 1$ эВ.

1. Введение

Способность аморфного углерода, включая его гидrogenизированную форму ($a\text{-C:H}$), образовывать разные структурные модификации расширяет спектр оптических и электрических свойств и границы применения этого материала. Благодаря низкому сродству к электрону и химической инертности пленки $a\text{-C:H}$ рассматриваются как потенциальный тонкопленочный материал для микрокатодов эмиссионных полевых дисплеев [1,2]. Сэндвич-структуры металл/ $a\text{-C:H}$ /металл, обладающие высокополевой проводимостью, могут в скором времени потеснить устойчивые позиции устройств на основе $a\text{-Si}$ для активных матричных дисплеев в связи с возможностью осаждения $a\text{-C:H}$ на пластмассовые подложки при комнатной температуре [3]. Модификация $a\text{-C:H}$, поглощающая излучение видимого диапазона спектра, была использована в матричных дисплеях на жидких кристаллах для повышения контраста путем нанесения "черной" пленки $a\text{-C:H}$ на граничные участки между элементами матрицы [4].

Применение пленок $a\text{-C:H}$, поглощающих в видимом диапазоне длин волн, как светоблокирующих слоев для светоправляемых модуляторов на жидких кристаллах отражательного типа, является новым техническим решением проблемы оптической развязки между записывающим и считывающим светом. Эффективность светоблокировки полупроводниковых слоев $a\text{-Si:H}$ и $a\text{-Si:C:H}$ с помощью пленок $a\text{-C:H}$ была показана в работе [5]. Экспериментально было установлено, что оптимальными светоблокирующими слоями являются пленки $a\text{-C:H}$ толщиной 1 мкм с коэффициентом поглощения $5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ на длине волны 632.8 нм, которые ослабляют в 100 раз поток света, проникающий в полупроводник. Пленки с коэффициентом поглощения порядка $1 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$, несмотря на более эффективное ослабление света, ухудшали пространственное разрешение изображения в подобных структурах из-за стекания пространственного заряда. Это свидетельствует о

существовании корреляции оптического поглощения с шириной оптической щели и проводимостью $a\text{-C:H}$.

Ранее проведенные экспериментальные исследования показали, что ширина оптической щели различных модификаций $a\text{-C:H}$ зависит от условий получения в плазме тлеющего разряда. Она уменьшается при повышении энергии, подводимой к конденсату, путем увеличения температуры газа носителя [6] или подложки [7,8], мощности высокочастотного (ВЧ) разряда [9] и напряжения [10–14]. Одновременно с этим наблюдался рост проводимости [13] пленок $a\text{-C:H}$.

Основной целью этой работы является установление корреляционных зависимостей оптического поглощения, ширины оптической щели и проводимости пленок $a\text{-C:H}$. В работе используется метод спектроскопии поглощения в видимой и ближней инфракрасной (ИК) области спектра для получения спектральных зависимостей коэффициента поглощения. Анализируется влияние на них условий получения пленок $a\text{-C:H}$ в плазме тлеющего разряда на постоянном токе. Сравняются изменения интенсивностей полос при увеличении напряжения в спектрах поглощения пленок $a\text{-C:H}$ и в резонансных спектрах комбинационного рассеяния (КР), полученных ранее, и обсуждается природа поглощения в видимом диапазоне спектра. Определяются параметры Тауца и корреляция их с параметрами и структурой спектров поглощения пленок $a\text{-C:H}$ и их проводимостью.

2. Методы эксперимента и их результаты

2.1. Способ осаждения пленок $a\text{-C:H}$

Метод химического осаждения паров углеводородов в плазме является наиболее распространенным среди современных технологий получения пленок $a\text{-C:H}$. В работе был использован метод получения пленок в плазме тлеющего разряда на постоянном токе. Плазму создавали с помощью магнетрона планарной конструкции с

плоским катодом и кольцевым анодом [15]. Держатель подложек, расположенный на расстоянии 50 мм от анода, находился под постоянным отрицательным потенциалом. Напряжение между анодом и электродом — держателем варьировали в интервале $U = 600 \div 1200$ В. Система электродов и стеклянный цилиндрический изолятор между ними образовывали квазизамкнутый объем, внутрь которого подавался рабочий газ. Для получения a -C:H использовали чистый ацетилен или его смесь с аргонном. Такая система обеспечивает более высокую степень ионизации газа, позволяет варьировать давление (P) в вакуумной камере от 0.1 до 0.01 Па и изменять скорость осаждения пленок a -C:H в широком диапазоне от 40 до 1 Å/с. Пленки осаждали на полированные подложки из меди и кварца при температуре окружающей среды.

2.2. Определение ширины оптической щели

Спектры отражения и пропускания пленок регистрировали в интервале от 200 до 1000 нм на спектрофотометре фирмы Hitachi. Для измерений использовали пленки a -C:H толщиной ~ 0.2 мкм, осажденные на кварцевые подложки. Толщину пленок определяли с помощью микроинтерферометра МИИ-4М. Относительная ошибка измерения толщины составляла 10%. Натуральный коэффициент поглощения (α) пленок рассчитывали в соответствии с законом Ламберта–Бера. Край поглощения исследуемых пленок a -C:H, подобно другим аморфным полупроводникам, удовлетворительно описывается уравнением Тауца [16]. Ширина оптической щели Тауца (E_T) определялась экстраполяцией зависимости $(\alpha E)^{1/2}$ от энергии E , как описано в работе [14]. Полученные значения E_T и наклона (B) прямой в указанных координатах относительно оси E для пленок a -C:H даны в таблице.

Экспериментальные значения параметров спектров поглощения $\alpha(\lambda)$ E_{\max} и I_{600}/I_{800} и параметров Тауца E_T и B , полученные из зависимостей $(\alpha E)^{1/2}$ от E для пленок a -C:H

Образцы a -C:H	I_{600}/I_{800}	E_{\max} , эВ	E_T , эВ	B , $10^4 \text{эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
<i>a</i>	2.7	2.07	2.09	2.3
<i>b</i>	0.33	1.65	1.65	5.0
<i>c</i>	0.4	1.65	1.09	7.9
<i>d</i>	4.5	2.07	1.14	5.6

2.3. Спектры поглощения пленок a -C:H в интервале длин волн 400 ÷ 2400 нм

Для получения прямой информации о структуре края оптического поглощения пленок a -C:H был использован метод спектроскопии поглощения. Спектральные зависимости коэффициента поглощения $\alpha(\lambda)$ в интервале длин волн $\lambda = 400 \div 2400$ нм были получены из спектров отражения пленок толщиной $\sim 0.3 \div 0.5$ мкм, нанесенных

на зеркальные медные подложки. На рис. 1, *a* и *b* приведены спектры $\alpha(\lambda)$ пленок a -C:H, приготовленных из ацетилена при $P = 0.1$ Па, $U = 600$ и 1200 В соответственно. На рис. 1, *c* и *d* даны спектры $\alpha(\lambda)$ для пленок a -C:H, полученных при $P = 0.01$ Па и $U = 900$ В из смеси ацетилена с 50 и 70% аргона. Эти спектры могут быть разложены на ряд полос гауссова типа. В интервале длин волн от 400 до 1000 нм были выделены условно две полосы поглощения с максимумами 600 ± 5 нм (полоса 1) и 800 ± 40 нм (полоса 2). Отношение интегральных интенсивностей этих полос поглощения (I_{600}/I_{800}) и значение энергии, соответствующей максимуму (E_{\max}) в спектрах, приведенных на рис. 1, даны в таблице.

3. Обсуждение результатов

3.1. Современные представления об атомной и электронной структуре a -C:H

Известные формы аморфного углерода, включая различные модификации a -C:H, состоят из атомов углерода в sp^3 -состоянии, образующих тетраэдрические σ -связи с четырьмя соседними атомами; атомов в sp^2 -состоянии, формирующих σ -связи с тремя соседними атомами в плоскости и слабую π -связь перпендикулярно этой плоскости, и в меньшей степени из атомов в sp^1 -состоянии. Согласно кластерной модели структуры аморфного углерода, развитой Робертсоном [17–20], ароматические графитовые π -связанные атомные кластеры, состоящие из sp^2 -состояний, распределены внутри sp^3 -связанной матрицы. При этом сильные σ -связи контролируют ближний порядок сетки, длину и углы связей скелета, в то время как π -связи приводят к кластеризации или среднему порядку внутри структуры. В электронной структуре аморфного углерода σ - и σ^* -состояния образуют глубокие валентные и проводящие состояния, в то время как π - и π^* -состояния, лежащие внутри σ - σ^* -щели, формируют край полосы поглощения и контролируют ширину оптической щели. π -Состояния образуют заполненную валентную полосу, а π^* -состояния соответствуют пустая полоса проводимости оптической щели вблизи уровня Ферми. Ширина оптической щели в соответствии с кластерной моделью зависит от размеров π -кластеров и уменьшается при увеличении фракции sp^2 -состояний, образующих их [20], в то время как sp^3 -связанная матрица определяет туннельный барьер между ними [18].

Увеличение концентрации водорода в структуре аморфного углерода приводит одновременно к понижению его равновесной плотности и значительному изменению характера кластеризации. Это показали исследования стабильности систем a -C:H, их атомной и электронной структуры в зависимости от массовой плотности и концентрации водорода с помощью метода молекулярно-динамической плотности [21,22]. Протяженность кластеров уменьшается внедрением sp^2 -сегментов внутрь напряженной sp^3 -матрицы. Распределение кластеров и связывающих их сегментов влияет на характер энергети-

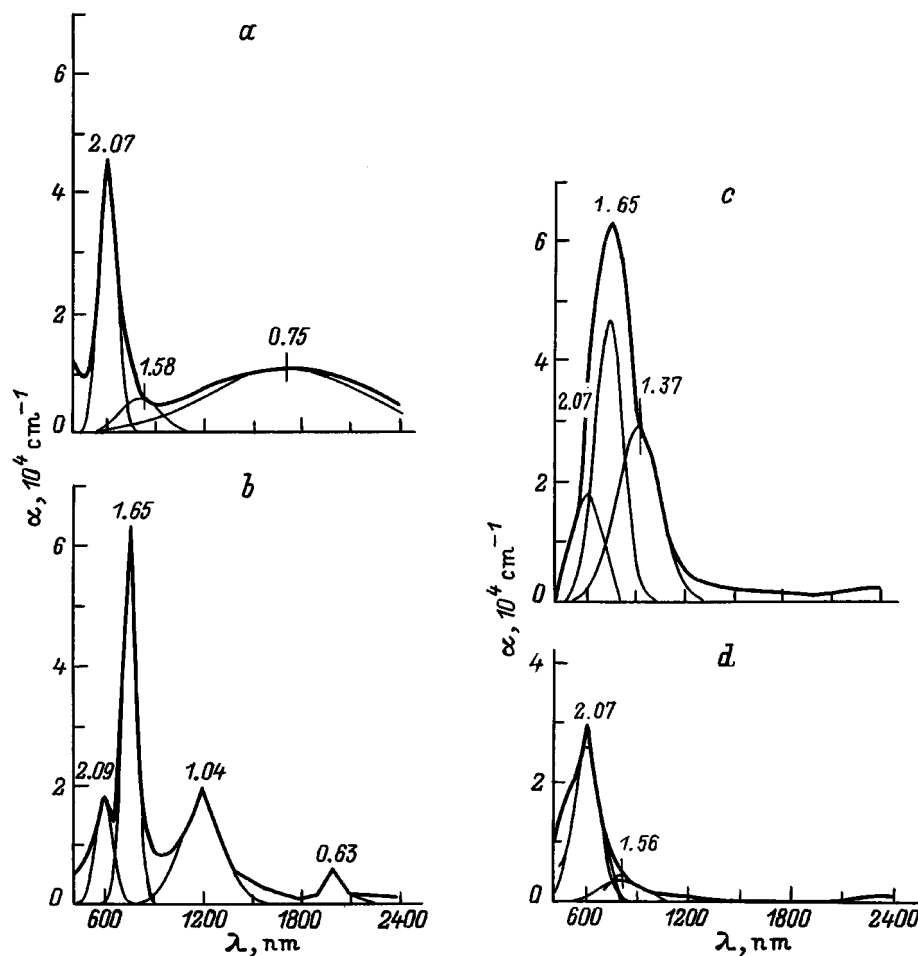


Рис. 1. Спектральные зависимости $\alpha(\lambda)$ пленок a -C:H, полученных из ацетилена при постоянном давлении 0.1 Па и межэлектродных напряжениях $U = 600$ (а) и 1200 В (б), а также при постоянном напряжении $U = 900$ В и давлении $0.01 \div 0.03$ Па из смеси ацетилена с 50 (с) и 70% (д) аргона. Показано разложение спектров на составляющие и приведены энергии максимумов в эВ. Обозначение спектров (а-с) соответствует обозначению образцов в таблице.

ческой щели a -C:H. Уменьшение щели, по мнению авторов работы [22], является скорее следствием расщепления наименьших π -связанных кластеров и внедрения локальных π -электронных систем в напряженно-связанную жесткую сетку, в которой доминируют смешанные связи. Существенное отличие в оценке природы формирования оптической щели в a -C:H в работе [22] от представлений, развитых ранее Робертсоном, свидетельствует о необходимости дальнейших исследований особенностей электронной структуры a -C:H.

3.2. Результаты исследования среднего порядка структуры a -C:H с помощью резонансной спектроскопии КР

Спектры КР аморфного углерода различных модификаций представляют собой широкую полосу и легко могут быть разложены на две полосы гауссова типа. Первую с максимумом в интервале $1530 \div 1580$ cm^{-1} первоначально связывали с активной линией 1585 cm^{-1}

в монокристаллическом графите, а вторую около $1300 \div 1400$ cm^{-1} с линией 1355 cm^{-1} , соответствующей моде беспорядка [23]. Однако высокочастотный сдвиг основного максимума, который наблюдался в спектрах КР различных модификаций a -C:H при увеличении энергии возбуждающего излучения, поставил под сомнение правильность этой интерпретации [24–27]. Он является результатом рассеяния от π -связанных элементов структуры a -C:H, которое резонансно усилено для энергий фотонов, приближенных к π - π^* -резонансу. Полосы вблизи 1400 и 1530 cm^{-1} могут быть связаны с рассеянием на π -связанных кластерах больших и малых размеров соответственно [25]. В то же время относительная интенсивность полосы 1355 cm^{-1} не может быть использована для идентификации размеров графитовых кластеров [26].

Отсутствие в структуре исходных и термообработанных при температуре 400°C в вакууме пленок a -C:H графитовых кластеров подтвердило сравнение резонансных спектров КР a -C:H со спектрами графитов [27,28]. Осо-

бенности, наблюдаемые в спектрах КР $a\text{-C:H}$, позволили нам сделать вывод о наличии в их структуре набора рассеивающих центров, характеризующихся разными энергиями возбуждения $\pi-\pi^*$ -электронных переходов и колебательными частотами. Различные размеры π -связанных элементов структуры, приводящие к разным величинам параметра сопряжения, и сильное неупорядоченное взаимодействие между ними обуславливают широкий разброс их электронных и колебательных спектров. Резонансные условия возбуждения спектров КР приводят к избирательному усилению рассеяния на частотах тех центров, для которых эти условия оптимальны. Ширина и форма полос КР определяются зависимостями колебательной частоты и положения полосы поглощения от длины цепи сопряжения и распределения элементов по размерам. В этом случае процедура разложения сложной полосы КР и полос поглощения в электронных спектрах на контуры гауссова типа является условной.

Характер зависимости относительной интенсивности полос спектра КР исходных и термообработанных $a\text{-C:H}$ от длины волны возбуждения показал, что эти полосы отвечают разным типам элементов структуры, которыми являются полиеновые цепи различной длины и полициклические ароматические группы с разным числом колец. Первые вносят основной вклад в интенсивность полосы $\sim 1540\text{ см}^{-1}$, а вторые в интенсивность полосы $\sim 1340\text{ см}^{-1}$, что весьма вероятно, поскольку в спектрах КР соответствующих молекулярных структур наиболее интенсивные полосы находятся в соответствующей области колебательных частот [27].

Существование в структуре олефиновых цепей подтверждают результаты исследования пленок $a\text{-C:H}$ по методу упругого рассеяния нейтронов [29], методами ядерного магнитного резонанса и дифракции нейтронов [30,31]. Теоретические расчеты резонансных спектров КР аморфного углерода показали, что форма полос определяется комплексом sp^2 -кластеров, имеющих шесть и менее колец. Полиеновые цепи могут давать вклад в формирование полосы 1540 см^{-1} при возбуждении КР спектров видимым светом, в то время как сетчатая sp^3 -структура не оказывает прямого влияния на резонансные спектры КР [32].

3.3. Сравнение спектров КР со спектрами поглощения

Метод резонансной спектроскопии КР является весьма информативным и высоко чувствительным для характеристики π -связанных элементов среднего порядка в структуре $a\text{-C:H}$. Увеличение энергии ионов, участвующих в процессе конденсации $a\text{-C:H}$ в плазме тлеющего разряда на ВЧ потенциале [26,33] и постоянном токе [34], приводит к росту отношения интенсивностей основных полос 1340 и 1540 см^{-1} (I_{1340}/I_{1540}) в спектре КР. Эти изменения можно объяснить увеличением содержания полициклических ароматических групп по отношению к полиеновым цепям в структуре $a\text{-C:H}$. Одновременно с

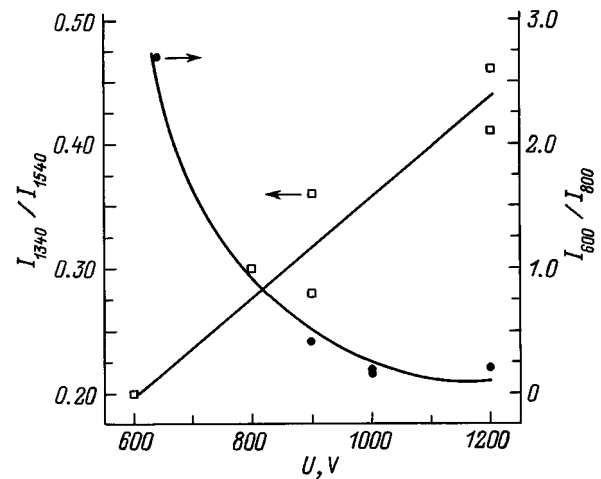


Рис. 2. Изменение интегральной интенсивности основных полос I_{600}/I_{800} в спектральных зависимостях коэффициента поглощения $\alpha(\lambda)$ и отношения основных полос I_{1340}/I_{1540} в резонансных спектрах КР пленок $a\text{-C:H}$ при увеличении межэлектродного напряжения (U).

ростом отношения I_{1340}/I_{1540} наблюдалось уменьшение содержания СН-групп в sp^3 -состоянии и уменьшение ширины оптической щели [14]. Так как спектры КР обусловлены резонансным рассеянием на π -связанных элементах структуры, изменения в них должны коррелировать с изменениями в спектрах электронного поглощения пленок $a\text{-C:H}$.

На рис. 2 приведены отношение полос I_{600}/I_{800} в спектрах поглощения $\alpha(\lambda)$ и отношение основных полос I_{1340}/I_{1540} в спектрах КР пленок $a\text{-C:H}$, полученное ранее в работах [20,32], в зависимости от напряжения. Можно видеть, что с уменьшением отношения I_{600}/I_{800} в спектре поглощения растет отношение I_{1340}/I_{1540} в спектрах КР. Это позволяет предположить, что полоса с максимумом вблизи 600 нм, выделенная в спектрах поглощения, вероятнее всего, отражает распределение в структуре отдельных линейных цепей полиенового типа (известно, что предельная длина волны в спектрах поглощения полиенов соответствует 610 нм [35]), в то время как гауссовоподобная полоса 800 ± 40 нм отражает распределение в структуре $a\text{-C:H}$ комбинированных π -связанных элементов. Они могут включать в себя наряду с полициклическими группами с разным числом ароматических колец полиеновые цепи различной длины. Всевозможные комбинации таких π -связанных элементов структуры с единой системой сопряжения кратных связей наряду с отдельными полициклическими группами и полиеновыми цепями являются наиболее вероятными хромофорами, вызывающими поглощение в видимой области спектра у пленок $a\text{-C:H}$.

Учитывая это, можно считать, что спектры поглощения пленок $a\text{-C:H}$ образованы наложением полос поглощения, отвечающих $\pi-\pi^*$ -переходам электронов в отдельных π -связанных элементах структуры, и являют-

ся квазинепрерывными. Состав π -связанных элементов, пространственное распределение их в структуре пленок, а также вероятность взаимодействия их π -электронных систем определяют положение максимума, интенсивность гауссовоподобных полос, выделенных в спектре, и структуру края оптического поглощения.

3.4. Анализ спектров поглощения и влияние на них условий получения пленок $a\text{-C:H}$

Принимая во внимание сказанное выше, можно заключить, что в структуре модификации $a\text{-C:H}$, в спектре которой присутствует узкая полоса с максимумом 600 нм (рис. 1, *a*) и отношением полос $I_{600}/I_{800} = 2.7$ (образец *a* в таблице), преобладают π -связанные элементы типа полиеновых цепей. Такая пленка была получена из чистого ацетилена при минимальном значении напряжения $U = 600$ В и относительно высоком давлении (0.1 Па). Ее отличают наибольшие значения ширины оптической щели ($E_T = 2.09$ эВ) и удельного сопротивления (порядка 10^{13} Ом·см).

При увеличении напряжения разряда в 2 раза ($U = 1200$ В) была получена модификация $a\text{-C:H}$, в спектре которой присутствуют несколько отдельных полос (рис. 1, *b*). Максимум спектра соответствует 750 нм, а отношение $I_{600}/I_{800} = 0.33$. Можно заключить, что в структуре пленки уменьшается содержание полиеновых цепей и растет содержание более сложных π -связанных элементов, включающих полициклы. При вариации напряжения от 600 до 1200 В максимум при ~ 800 нм может смещаться на ± 40 нм. Это можно объяснить разбросом полициклических групп, входящих в структуру $a\text{-C:H}$, по числу ароматических колец. Повышение напряжения разряда приводит также к изменению параметров Тауца пленок $a\text{-C:H}$. Величина E_T уменьшилась до 1.65 эВ, а параметр B увеличился, что указывает на повышение плотности состояний на крае поглощения (образец *b* в таблице). Это сопровождалось понижением удельного сопротивления до 10^{10} Ом·см.

Разбавление ацетилена (C_2H_2) аргоном (Ar) приводит к существенному изменению характера спектров пленок $a\text{-C:H}$ (рис. 1, *c* и *d*). Коэффициент поглощения в максимуме спектра превышал $6 \cdot 10^4$ см $^{-1}$ (рис. 1, *c*) у пленок, полученных при постоянном напряжении $U = 900$ В и содержании C_2H_2 50%, а при разбавлении до 30% C_2H_2 он уменьшался до $\sim 3 \cdot 10^4$ см $^{-1}$ (рис. 1, *d*). Одновременно с этим максимум спектра на рис. 1, *d* смещался к 600 нм, что приводило к понижению интегрального поглощения в видимой области спектра. Низкая интенсивность полосы поглощения и большое отношение $I_{600}/I_{800} = 4.5$ (образец *d* в таблице) указывают на преобладание в структуре этой пленки коротких полиеновых цепей. Величина E_T у образца *d* меньше, а параметр B больше приблизительно в 2 раза, по сравнению с образцом *a* в таблице. Наблюдаемые различия параметров Тауца указывают на различный характер распределения полиеновых цепей в sp^3 -связанной матрице. Понижение удельного сопротивления до 10^7 Ом·см у образца *d* вызвано снижением

туннельного барьера. Технологической причиной этого является понижение скорости осаждения пленок $a\text{-C:H}$ до ~ 1 Å/с за счет уменьшения содержания C_2H_2 .

Спектр на рис. 1, *c* представляет собой широкую полосу, которую можно разложить в интервале 400 ÷ 1200 нм условно на три полосы гауссова типа. Кроме полос 600 и ~ 750 нм, имеющих отношение $I_{600}/I_{800} = 0.4$, в нем можно выделить полосу 920 нм. Вероятнее всего, она описывает распределение в структуре более крупных π -связанных кластеров, состоящих из нескольких ароматических полициклов. Наличие у пленок $a\text{-C:H}$ широкополосного спектра свидетельствует о значительном разбросе π -связанных элементов в структуре $a\text{-C:H}$ по их размерам. Такой спектр характерен для поглощающих "черных" пленок $a\text{-C:H}$.

3.5. Соотношение параметров Тауца со спектрами поглощения пленок $a\text{-C:H}$

В работах [36,37] было показано, что не существует различия в природе состояний, расположенных ниже и выше края оптического поглощения, а плотность π - и π^* -состояний, близких к уровню Ферми, может быть описана гауссовоподобными π - и π^* -полосами, интервал между которыми соответствует энергии 2 эВ. При этом положение и форма гауссиана коррелирует с величиной E_T .

Ширина щели Тауца пленок $a\text{-C:H}$, исследованных в работе, изменялась в интервале от ~ 2 до ~ 1 эВ. При этом величина постоянной B увеличивалась от $2.3 \cdot 10^4$ до $9.2 \cdot 10^4$ эВ $^{-1}$ ·см $^{-1}$ (см. таблицу), что свидетельствует о повышении плотности состояний на крае поглощения $a\text{-C:H}$ с уменьшением E_T . Из зависимости $(\alpha E)^{1/2}$ от E остается неясной природа π - π^* -переходов, определяющих ширину оптической щели. Сравнение величины E_{max} , отвечающей энергии наиболее вероятного π - π^* -перехода, и E_T показало, что у пленок $a\text{-C:H}$, имеющих в спектре несколько максимумов (рис. 1, *a* и *b*), $E_{\text{max}} \simeq E_T$ (таблица, *a* и *b*), в то время как у пленок $a\text{-C:H}$ с широкополосными спектрами поглощения (рис. 1, *c* и *d*) величина $E_{\text{max}} > E_T$ (образцы *c* и *d* в таблице).

Из этого следует, что ширина оптической щели модификации $a\text{-C:H}$, у которой $E_{\text{max}} \simeq E_T$, определяется энергией наиболее вероятного π - π^* -электронного перехода. Следует заметить, что при поглощении кванта света с энергией, равной E_{max} , может происходить переход валентного π -электрона, локализованного как на отдельных линейных цепях (рис. 1, *a*), так и на сложных π -связанных элементах структуры, включающих полициклы (рис. 1, *b*), на соответствующий свободный π^* -уровень в полосе проводимости. В спектрах таких пленок присутствуют слабые дискретные полосы поглощения, расположенные ниже энергии E_{max} , с максимумами при ~ 1 , ~ 0.7 , ~ 0.6 эВ (рис. 1, *a* и *b*). Они соответствуют локализованным состояниям внутри псевдощели, распределение которых также может быть описано гауссианом.

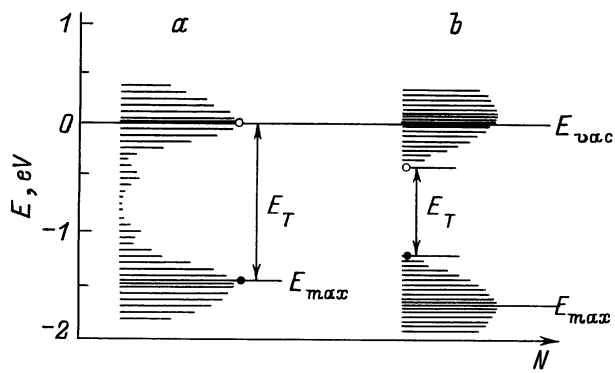


Рис. 3. Схематические диаграммы электронной структуры края оптического поглощения и оптической щели прозрачных изолирующих (а) и "черных" проводящих (b) пленок $a\text{-C:H}$.

Полученные в работе результаты обобщают схематические диаграммы плотности состояний (N) в зависимости от энергии (E), которые даны на рис. 3. Структура оптической щели модификации $a\text{-C:H}$ с $E_T \geq 1.5$ эВ и удельным сопротивлением более 10^{10} Ом·см может быть представлена схемой а (рис. 3). Эту модификацию $a\text{-C:H}$ отличает большее содержание связанного водорода, что подтверждают исследования пленок с помощью ИК спектроскопии [37]. Такие пленки обладали высокой механической прочностью и были идентифицированы как алмазоподобные. Атомная структура последних может быть описана напряженно-связанной жесткой сеткой, в которой доминируют смешанные связи, с внедренными в нее локальными π -электронными системами π -связанных атомов [22]. Присутствие СН-групп в sp^3 -состоянии в структуре $a\text{-C:H}$ приводит к уменьшению протяженности π -связанных атомов [22], способствует локализации их π -электронов и повышает туннельный барьер между ними [18].

Схема b на рис. 3 описывает структуру оптической щели у пленок $a\text{-C:H}$, для которых $E_{\max} > E_T$ (образцы c и d в таблице). Дискретные уровни энергии, лежащие на крае оптического поглощения ниже уровня, соответствующего энергии E_{\max} , образуют плотный квазинепрерывный электронный спектр, который может быть описан гауссианом. Состояния внутри псевдощели при энергии $E_T \leq 1.0 \pm 0.1$ эВ практически отсутствуют. Пленки прозрачны в ИК области. Величина E_T в этом случае соответствует минимальной энергии перехода валентного π -электрона на соответствующий пустой π^* -уровень в полосе проводимости. Такая электронная структура характерна для пленок $a\text{-C:H}$, поглощающих в видимой области спектра, с удельным сопротивлением менее 10^9 Ом·см. Повышению проводимости пленок способствует низкое содержание в пленках sp^3 -связанных состояний. В предложенных схемах на рис. 3 край полосы проводимости находится вблизи уровня вакуума E_{vac} (схема a) или ниже его (схема b), что не противоречит представлениям об электронной структуре $a\text{-C:H}$ [20].

Заключение

В работе дан анализ спектральных зависимостей коэффициента поглощения в интервале $400 \div 2400$ нм и влияния на них условий получения пленок $a\text{-C:H}$ в плазме тлеющего разряда на постоянном токе. Путем сравнения изменений отношения интегральных интенсивностей гауссовоподобных полос, выделенных в спектрах поглощения, I_{600}/I_{800} и отношения основных полос, наблюдаемых в спектрах КР, дано объяснение природы поглощения в видимом диапазоне спектра. В интервале $400 \div 600$ нм поглощение обусловлено $\pi-\pi^*$ -переходами в полиеновых цепях, а в интервале $600 \div 800$ нм оно связано с подобными переходами в более сложных π -связанных комбинациях, включающих полициклические ароматические группы.

В соответствии с соотношением параметров Тауца и спектров поглощения исследованные образцы пленок $a\text{-C:H}$ условно были разделены на две группы. К одной были отнесены пленки с $E_{\max} \simeq E_T$, а к другой — у которых $E_{\max} > E_T$. Они отличаются структурой края оптического поглощения, шириной щели и проводимостью. Пленки $a\text{-C:H}$ с дискретными узкополосными спектрами поглощения в видимом диапазоне длин волн, для которых $E_{\max} \simeq E_T \geq 1.5$ эВ, обладают изоляционными свойствами. Ширина их оптической щели определяется энергией наиболее вероятного $\pi-\pi^*$ -электронного перехода. Внутри щели присутствуют локализованные состояния, которые могут служить ловушками для носителей тока, что обуславливает более низкую проводимость таких пленок. Пленки $a\text{-C:H}$ с широкополосными спектрами поглощения в видимом диапазоне длин волн, у которых $E_{\max} > E_T \leq 1$ эВ, являются проводящими. Ширина оптической щели в этом случае определяется минимальной энергией $\pi-\pi^*$ -электронного перехода, а локальные уровни внутри щели практически отсутствуют. Предложенные схемы края поглощения и оптической щели пленок $a\text{-C:H}$ не противоречат существующим представлениям об электронной структуре аморфного углерода и удовлетворительно объясняют полученные экспериментальные результаты.

Работа имеет практическое значение для решения конкретной задачи — оптимизации свойств светоблокирующих слоев на основе $a\text{-C:H}$, применяемых в светуправляемых модуляторах на жидких кристаллах. В ней экспериментально показана возможность получения пленок $a\text{-C:H}$ с различным оптическим поглощением в видимом диапазоне длин волн от прозрачных до поглощающих и установлены корреляции поглощения с шириной оптической щели и проводимостью пленок. Полученные результаты будут полезны также при решении других прикладных задач с использованием пленок $a\text{-C:H}$ в полупроводниковых приборах.

Автор приносит благодарность М.В. Ремизовой за спектральные измерения, Дж. Робертсону и С. Матсунума, любезно предоставившим репринты своих последних работ.

Список литературы

- [1] J. Robertson. *Thin Sol. Films*, **296**, 61 (1997).
- [2] B.S. Satyanarayana, A. Hat, W.I. Milne, J. Robertson. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, N 10, 1430 (1997).
- [3] S. Egret, J. Robertson, W.I. Milne, F.J. Clough. *D & RM*, **6**, 879 (1997).
- [4] B. Singh, S. McClelland, F. Tams III, B. Halon, O. Mesker, D. Furst. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 2288 (1990).
- [5] Е.А. Коншина, А.П. Онохов. *ЖТФ*, **69**, вып. 3 (1999).
- [6] I. Wanatabe, S. Hasegawa, Y. Kurata. *Japan. J. Appl. Phys.*, **22**, 856 (1982).
- [7] D.I. Jones, A.D. Sewart. *Phil. Mag. B*, **246**, 423 (1982).
- [8] E. Pascual, C. Serra, J. Esteve, E. Bertran. *Surf. Coat. Technol.*, **247**, 263 (1991).
- [9] Fangoing Zhang, Guanch Chen, Yafei Zhang, Gong Yu. *Phys. St. Sol. (a)*, **109**, K39 (1988).
- [10] A. Bubenzler, B. Dischler, G. Branat, P. Koidl. *J. Appl. Phys.*, **54**, 4590 (1983).
- [11] K. Yamamoto, Y. Ichikawa, T. Nakayama, Y. Tawada. *Japan. J. Appl. Phys.*, **27**, 1415 (1988).
- [12] C. Serra, E. Pascual, F. Maass, J. Esteve. *Surf. Coat. Technol.*, **247**, 87 (1991).
- [13] K. Rohwer, P. Hammer, J.-U. Thiele, W. Gissler, P. Blaudeck, T. Fraunheim, D. Meissner. *J. Non-Cryst. Sol.*, **137–138**, 843 (1991).
- [14] Е.А. Коншина. *ФТТ*, **37**, 1120 (1995).
- [15] А.В. Балаков, Е.А. Коншина. *ЖТФ*, **52**, 809 (1982).
- [16] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu. *Phys. St. Sol.*, **15**, 627 (1966).
- [17] J. Robertson. *Adv. Phys.*, **35**, 317 (1986).
- [18] J. Robertson, E.P. O'Reilly. *Phys. Rev. B*, **35**, 2946 (1987).
- [19] J. Robertson. *Surf. Coat. Technol.*, **50**, 185 (1992).
- [20] J. Robertson. *D & RM*, **6**, 212 (1997).
- [21] Th. Frainheim, P. Blaudeck, U. Stephan, G. Jungnickel. *Phys. Rev. B*, **48**, 4823 (1993).
- [22] G. Jungnickel, Th. Frainheim, D. Porezag, P. Blaudeck, U. Stephan, R.J. Newport. *Phys. Rev. B*, **50**, 6709 (1994).
- [23] R.O. Dillon, J.A. Woollam, B. Katkanant. *Phys. Rev. B*, **29**, 3482 (1984).
- [24] M. Ramsteiner, J. Wagner. *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 1355 (1987).
- [25] M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, T. Akamatsu. *Appl. Phys. Lett.*, **52**, N 19, 1639 (1988).
- [26] M.A. Tamor, J.A. Haire, C.H. Wu, K.C. Hass. *Appl. Phys. Lett.*, **54**, N 2, 123 (1989).
- [27] А.В. Баранов, Е.А. Коншина. *Опт. и спектр.*, **65**, 856 (1988).
- [28] Е.А. Коншина, А.В. Баранов. *Поверхность*, вып. 4, 53 (1989).
- [29] J.K. Walters, P. Honeybon, D.W. Huxley, R.J. Newport. *Phys. Rev. B*, **50**, 831 (1994).
- [30] M. Jager, J. Gottward, H.W. Spiess, R.J. Newport. *Phys. Rev. B*, **50**, 848 (1994).
- [31] J.R. Honeybone, R.J. Newport, J.K. Walters, W.S. Howells, J. Tomkinson. *Phys. Rev. B*, **50**, 839 (1994).
- [32] Satoshi Matsunuma, *Thin Sol. Films*, **306**, 17 (1997).
- [33] S. Xu, M. Hundhausen, J. Ristein, B. Xan, L. Le. *J. Non-Cryst. Sol.*, **164–166**, 1127 (1993).
- [34] Е.А. Коншина, А.В. Баранов, В.Б. Яковлев. *ЖПС*, **48**, 957 (1988).
- [35] О.В. Свердлов. *Электронные спектры в органической химии* (Л., Химия, 1985) с. 121.
- [36] D. Dasgupta, F. Demichelis, C.F. Pirri, A. Tagliaferro. *Phys. Rev. B*, **43**, 2131 (1991).
- [37] D. Dasgupta, C. De Martino, F. Demichelis, A. Tagliaferro. *J. Non-Cryst. Sol.*, **164–166**, 1147 (1993).

Редактор Л.В. Шаронова

The absorption and optical gap of $a\text{-C:H}$ films, prepared from an acetylene plasma

E.A. Konshina

All-Russian Research Center
"S.I. Vavilov State Optical Institute",
190034 St.Petersburg, Russia

Abstract Amorphous hydrogenated carbon films ($a\text{-C:H}$) were prepared by chemical vapor deposition technique using a glow discharge on direct current. Spectra of the absorption coefficient within the interval of the wave length 400 nm up to 2400 nm were analyzed. Two Gaussian-like bands with maxima ~ 600 nm and ~ 800 nm were singled out. It was shown that the ratio of their integral intensities (I_{600}/I_{800}) decreased as the voltage increased. Alterations of I_{600}/I_{800} were compared against those of the main bands in the Raman spectra for the interpretation of absorption nature in the visible region. In order to explain the correlation between the structure of the optical absorption edge and the Tauc gap (E_T) of $a\text{-C:H}$ films, two simple schemes were proposed for transparent insulating films with $E_T \geq 1.5$ eV and for "black" conducting $a\text{-C:H}$ films with $E_T \leq 1$ eV.

E-mail: konshina@soi.spb.su