

06.2

Фотолюминесценция аморфного углерода в пленках $a\text{-C}:\text{C}_{60}$, полученных осаждением фуллеренов C_{60}

© А.В. Васин, Л.А. Матвеева, В.А. Юхимчук

Институт физики полупроводников НАН Украины, Киев
E-mail: matveeva@isp.kiev.ua

Поступило в Редакцию 14 февраля 2002 г.

Приводятся результаты экспериментальных исследований углеродных конденсатов, полученных с помощью сублимации порошка фуллеренов C_{60} . Показано, что при высоких скоростях осаждения на подложке формируется пленка с композитной структурой, представляющей собой смесь фуллеренов и аморфного углерода с графитообразным ближним порядком. Данные пленки аморфного негидрогенизированного углерода проявляют фотолюминесцентные свойства, аналогичные пленкам гидрогенизированного аморфного углерода с высоким содержанием водорода. Обсуждается возможный механизм фотолюминесценции композитных пленок.

Введение. Известно, что пленки аморфного углерода могут проявлять фотолюминесцентные свойства. Интенсивная фотолюминесценция наблюдается обычно в гидрогенизированных пленках ($a\text{-C}:\text{H}$) с высоким содержанием водорода (выше 40 at.%) и низкой концентрацией парамагнитных центров (10^{19} cm^{-3} и ниже) [1–4]. Причем квантовый выход фотолюминесценции возрастает с увеличением степени гидрогенизации. Пленки аморфного негидрогенизированного углерода ($a\text{-C}$), которые обычно получают методами ионно-плазменного распыления, характеризуются большей степенью дефектности. По данным электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) концентрация парамагнитных центров в этих пленках на уровне 10^{20} cm^{-3} и выше [1,2]. Авторам данной работы не известны экспериментальные результаты, которые свидетельствовали бы о наличии фотолюминесценции в пленках негидрогенизированного углерода. Отсутствие или, по крайней мере, очень низкий квантовый выход фотолюминесценции у пленок негидрогенизированного аморфного углерода объясняют более высокой концентрацией дефектов, являющихся центрами безызлучательной ре-

комбинации. Вопрос о том, с какими именно дефектами связаны центры безызлучательной рекомбинации, до сих пор остается дискуссионным.

В данной работе приведены экспериментальные результаты, которые свидетельствуют о наличии фотолюминесценции в пленках негидрогенизированного углерода, полученных при сублимации фуллеренов C_{60} .

Эксперимент. Очищенный порошок C_{60} сублимировался из танталовой эффузионной ячейки при температуре испарителя около 600°C . Подложки располагались на расстоянии 4 и 10 см от испарителя. Такая конфигурация размещения подложек позволяла приготовить пленочные образцы при разной величине скорости осаждения, но в то же время при одинаковых прочих физико-технологических условиях. Скорость роста пленки составляла примерно $0.5 \mu\text{m}/\text{min}$ (для ближней подложки) и $0.1 \mu\text{m}/\text{min}$ (для дальней подложки).

Для анализа наноструктуры пленок использовалась спектроскопия комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции. Измерения спектров комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции осуществлялись с помощью двойного монохроматора ДФС-24 при комнатной температуре. Для возбуждения спектров КРС и ФЛ использовалось излучение Ar^+ -лазера с длиной волны 488 nm. Сигналы КРС и фотолюминесценции регистрировались с помощью охлаждаемого фотоэлектронного умножителя в режиме счета фотонов.

Результаты и обсуждение. На рис. 1 представлены спектры комбинационного рассеяния света полученных пленок. В высокочастотной области спектра рассеяния для пленок, полученных при низкой скорости роста, проявляются линии при 1426 , 1470 и 1578 cm^{-1} (рис. 1, спектр 1), которые однозначно можно отнести к колебательным модам молекул фуллерена с симметрией H_g , A_g и H_g соответственно.

Спектр комбинационного рассеяния пленок, полученных при более высокой скорости роста, наблюдается на фоне сигнала фотолюминесценции и состоит из широких полос с максимумами около 1410 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} и узкой линии при 1470 cm^{-1} (рис. 1, спектр 2). Форма и частотное положение широких полос дают основание ассоциировать их с D - и G -полосами, характерными для пленок аморфного углерода с графитоподобным ближним порядком. Однако необходимо отметить довольно значительный высокочастотный сдвиг и сравнительно небольшие значения полуширины этих полос (около 200 и 74 cm^{-1} для D - и G -полосы соответственно) по сравнению с типичными значениями для a -C и a -C:H пленок [5]. Узкая линия при 1470 cm^{-1} , очевидно, является проявлением колебательной моды A_g фуллереновых молекул.

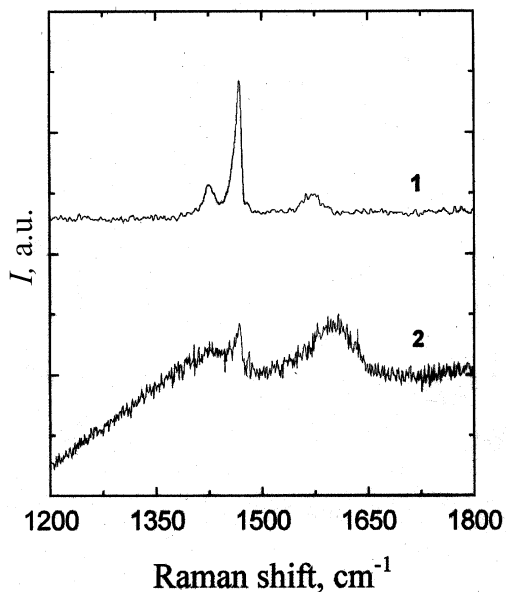


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света пленок, полученных при разных скоростях осаждения фуллеренов: 1 — 0.1 $\mu\text{m}/\text{min}$; 2 — 0.5 $\mu\text{m}/\text{min}$.

В данной статье мы не ставили перед собой цель выяснить физический механизм, ответственный за развал молекул фуллеренов, однако можно сделать несколько замечаний общего плана. Отличие структуры пленок, полученных при различных расстояниях от испарителя, может быть вызвано существенной разницей в скорости роста и/или теплового воздействия испарителя. Скорее всего, разрушение молекул фуллеренов происходит на поверхности подложки. Если бы распад молекул C_{60} происходил бы в испарительной ячейке, то конденсация чисто фуллереновой пленки в одном случае и аморфной графитообразной структуры в другом случае была бы маловероятна. Кроме того, графитообразные кластеры при данной температуре испарителя могут окисляться кислородом остаточной атмосферы с образованием летучих компонентов: моно- и двуокиси углерода.

На рис. 2 представлен спектр фотолюминесценции композитной $\alpha\text{-C}:\text{C}_{60}$ пленки, полученной при более высокой скорости роста. Энерге-

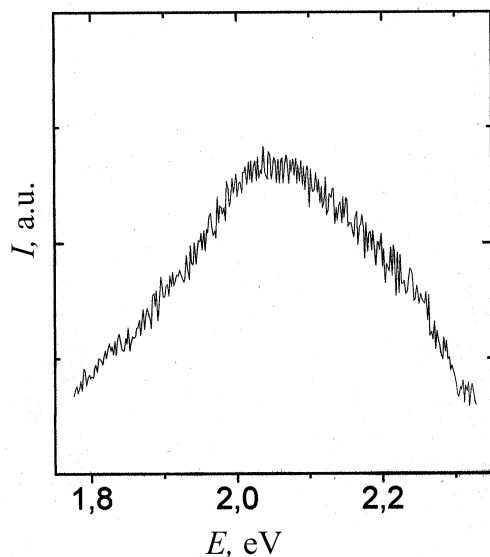


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции композитной пленки $a\text{-C}:\text{C}_{60}$.

тическое положение и полуширина данной полосы фотолюминесценции (2.1 и 0.4 eV соответственно) близки к соответствующим параметрам для пленок гидрогенизированного углерода.

В литературе существуют данные о наличии фотолюминесценции высококачественных монокристаллов фуллеренов в области 1.5–1.8 eV [6]. Однако ни на одном из образцов фуллереновых пленок, полученных нами, сигнал фотолюминесценции в данной спектральной области не регистрировался. Исходя из того что спектроскопия комбинационного рассеяния подтверждает наличие аморфного углерода в пленках, полученных при более высокой скорости роста, логично отнести наблюдаемую в них фотолюминесценцию в области 2.1 eV к этой фазе. В то же время наличие фотолюминесценции в пленках аморфного негидрогенизированного углерода является довольно неожиданным фактом, так как такие пленки обычно характеризуются высокой концентрацией дефектных состояний, на которых происходит безызлучательная рекомбинация.

Как известно, в литературе широко обсуждаются проблема идентификации дефектов в аморфном углероде и их связь с фотолюминесценцией. Несмотря на весьма похожую структуру гидрогенизированных аморфных пленок углерода и кремния, отмечалось существенное отличие их фотолюминесцентных свойств. В частности, в a -C:H пленках не наблюдается корреляция оптической ширины запрещенной зоны и энергетического положения максимума полосы фотолюминесценции; нет температурной зависимости интенсивности фотолюминесценции. Процесс рекомбинации в a -C:H пленках происходит значительно быстрее, чем в a -Si:H. Вышеприведенные отличия ставят под сомнение возможность привлечения механизма фотолюминесценции, принятого для a -Si:H, в котором излучательная рекомбинация происходит на электронных состояниях, связанных с оборванными связями. Кроме того, проблема усложняется большим количеством возможных конфигураций структурных дефектов в пленках аморфного углерода. В последнее время появились работы [7,8], в которых достаточно аргументированно показано, что дефектные состояния в хвостах зон и вблизи уровня Ферми связаны с sp^2 -кластерами. В частности, показано, что парамагнитными центрами, скорее всего, являются кластеры с нечетным количеством π -орбиталей. С этой точки зрения наблюдаемую нами фотолюминесценцию аморфного негидрогенизированного углерода можно объяснить следующим образом. По-видимому, при распаде фуллереновых молекул C_{60} формируются sp^2 -кластеры. Известно [9], что возбужденным молекулам фуллеренов энергетически выгоднее распадаться на кластеры с четным количеством атомов. В данном случае графитообразные кластеры, сформированные из „развалившихся“ молекул C_{60} , в большинстве случаев также содержат четное количество атомов. Можно предположить, что именно это определяет относительно низкую концентрацию центров безызлучательной рекомбинации и, следовательно, наличие фотолюминесценции в данных пленках. Однако для более обоснованной интерпретации ФЛ в негидрогенизированном аморфном углероде необходимы дополнительные исследования пленок a -C: C_{60} с применением спектроскопии электронного парамагнитного резонанса и края фундаментального поглощения.

Выводы. Приведенные результаты позволяют сделать вывод, что при высокой скорости роста пленок фуллереновые молекулы могут разваливаться на поверхности неподогреваемой подложки и формировать графитоподобные аморфные нанокластеры. Показано, что данная структура проявляет фотолюминесцентные свойства. Предполагается,

что фотолуминесценция a - C_{60} пленок имеет место за счет сравнительно низкой концентрации центров безызлучательной рекомбинации. Низкая концентрация дефектов может быть объяснена тем, что графитообразные кластеры формируются из молекул C_{60} , имеющих четное количество атомов.

Список литературы

- [1] Schute S., Will S., Mell H. et al. // *Diamond Relat. Mater.* 1993. V. 2. P. 1360–1364.
- [2] Demichelis F., Schreiter S., Tagliaferro A. // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 51. N 4. P. 2143–2147.
- [3] Giorgis F., Giuliani F., Pirri C.F. et al. // *Diamond Relat. Mater.* 1998. V. 7. N 2–5. P. 435–439.
- [4] Xu J., Li W., Ma T. et al. // *Appl. Phys. A.* 2000. V. 71. N 6. P. 651–655.
- [5] Dillon R.O., John A., Woollam et al. // *Phys. Rev. B.* 1984. V. 29. N 6. P. 3482–3489.
- [6] Макарова Т.Л. // *ФТП.* 2001. Т. 35. № 3. С. 257–293.
- [7] Fanciulli M., Fusco G., Tagliaferro A. // *Diamond Relat. Mater.* 1997. V. 6. N 5–7. P. 725–729.
- [8] Von Bardeleben H.J., Cantin J.L., Zeinert A. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 72. P. 2843–2845.
- [9] Ryabenko A.F., Muradyan V.E., Fyrsikov P.V. et al. // *Proc. of 7th Int. Conf. on Hydrogen Material Science and Chemistry of Metals.* Alushta, 2001. P. 524–527.