

Оптические свойства пленки линейно-цепочечного углерода, нанесенного на стальной образец

© Л.А. Акашев¹, А.А. Махнев², В.Д. Кочаков⁴, А.П. Владимиров^{3,5}, А.В. Дружинин^{2,5}

¹ Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620108 Екатеринбург, Россия

² Институт физики металлов Уральского отделения РАН, 620108 Екатеринбург, Россия

³ Институт машиноведения Уральского отделения РАН, 620219 Екатеринбург, Россия

⁴ Чувашский государственный университет, 428015 Чебоксары, Россия

⁵ Уральский федеральный университет, 620002 Екатеринбург, Россия

e-mail: akashev-ihim@mail.ru

Поступила в редакцию 17.08.2021 г.

В окончательной редакции 24.11.2021 г.

Принята к публикации 15.01.2022 г.

Эллипсометрическим методом Битти получены оптические постоянные пленки линейно-цепочечного углерода (ЛЦУ) в спектральном диапазоне от 248 до 1100 nm (1.13–5.0 eV с шагом 0.1 eV) и определена ее толщина. Пленка ЛЦУ была нанесена на предварительно зеркально полированную поверхность массивного стального образца с использованием технологии импульсной углеродной плазмы с ионным стимулированием. Установлено, что в измеряемом диапазоне спектра показатель преломления пленки изменяется в пределах от 2.35 до 2.73, а величина k изменяется от значения, близкого к нулю, до величины 1.02. Эффективная толщина пленки определена равной $d = 92 \pm 2 \text{ \AA}$. По типу проводимости ЛЦУ-пленка — диэлектрик ($E_g = 4.1 \text{ eV}$). Предложен упрощенный метод определения ширины запрещенной зоны наноразмерных полупроводниковых и диэлектрических пленок.

Ключевые слова: эллипсометрия, оптические свойства пленки углерода, линейно-цепочечный углерод, ширина запрещенной зоны.

DOI: 10.21883/OS.2022.05.52438.2650-21

Введение

Известно, что углерод может существовать в трех валентных состояниях, которые соответствуют sp^3 -, sp^2 - и sp^1 -гибридизации атомных орбиталей. Таким образом, имеем три чистых аллотропных формы, соответствующие трем валентным состояниям [1]. Первое состояние (sp^3) соответствует трехмерному (пространственному) полимеру углерода — алмазу. Второе состояние (sp^2) соответствует двумерному (плоскостному) полимеру углерода — графиту, а третье валентное состояние (sp^1) соответствует одномерному (линейному) полимеру, названному карбином. Карбин-линейно-цепочечный углерод (ЛЦУ) впервые был открыт (синтезирован) в 1960 г. в ИНЭОС путем дегидрополиконденсации (сшивки) молекул ацетилен (sp^1 -связь). В настоящее время разработаны физические основы методов получения пленок различных фаз углерода при низких температурах и давлениях с помощью ионных пучков, созданы уникальные ионные источники для реализации этих методов, использованы новые экспериментальные методы и приборы для исследования этих пленок, развиты ионные, ионно-плазменные и лазерные методы

получения тонких нанокристаллических пленок [2]. Материалы, содержащие линейно-цепочечный углерод обладают уникальными физико-химическими свойствами и находят широкое применение в различных областях науки и техники. Эти материалы уже нашли применение в электронике, медицине, космической и авиационной технике. Видны хорошие перспективы их применения в оптике, микроволновой и электрической технологиях. В настоящее время разработаны технологии получения высокоэффективных адсорбентов с низкой себестоимостью на основе линейно-цепочечного углерода [3]. Получены высокоэффективные холодные термо- и вторично-электронные эмиттеры с рекордными характеристиками [4], открывающие перспективы создания приборов нового поколения на основе вакуумной электроники. Разработаны светоизлучающие приборы нового поколения. В работе [5] представлены результаты применения наноразмерных покрытий из двумерно-упорядоченного линейно-цепочечного углерода в медицине. Во всех применениях ключевое значение имеет высокая стабильность соответствующих служебных характеристик этих материалов.

Для создания, изучения и прогнозирования свойств покрытий, изготовленных из линейно-цепочечного углерода, важную роль играют данные, полученные спектральными методами. Как правило, для решения конкретных задач исследователи регистрируют спектры отражения, пропускания или поглощения в узких областях рентгеновского, видимого или инфракрасного излучения. Целью настоящей работы являлось исследование комплекса оптических свойств пленки линейно-цепочечного углерода, нанесенного на стальной образец, в широком диапазоне длин волн от ультрафиолетового до ближнего инфракрасного излучения. Полученные в работе данные могут быть использованы для создания и проверки теоретических моделей взаимодействия света с различными типами наноразмерных структур. Кроме того, в силу рекордных значений оптических констант алмазоподобных материалов представленные результаты могут быть использованы для моделирования композитных наноструктур с уникальными оптическими характеристиками.

Методика эксперимента

Напыление пленок линейно-цепочечного углерода на предварительно полированную поверхность массивного образца из стали 09Г2С проводилось на вакуумной ионно-плазменной установке „УРМ.3.279.070 Алмаз“ при вакууме $\sim 10^{-1}$ Па по методике, описанной в [6]. Эти пленки были получены с использованием технологии импульсной углеродной плазмы с ионным стимулированием. Хорошая однородность толщины пленки контролировалась средствами оптической микроскопии.

Для определения оптических постоянных пленки ЛЦУ использовали классический эллипсометрический метод, изложенный в работах [7,8]. Определяемые в этом методе параметры Δ и Ψ находились на спектральном эллипсометре методом Битти. Измерения проводились на образцах подложки (полированная сталь без пленки) и с пленкой на ней при углах падения луча света 72° и 76° в области длин волн от 248 до 1100 нм (1.13–5.0 эВ с шагом 0.1 эВ). Эллипсометр был создан на базе спектрального комплекса КСВУ-12 и гониометра ГС-5. Из полученных эллипсометрических параметров Δ и Ψ путем решения основного уравнения эллипсометрии для каждой длины волны определяли оптические постоянные подложки n_2 , k_2 . Измерения при длинах волн 1100 и 950 нм позволили рассчитать оптические постоянные пленки n_1 , k_1 , а также ее толщину d по [9]. Это значение толщины использовалось при расчетах оптических констант пленки во всем спектральном диапазоне.

Результаты и их обсуждение

Из решения основного уравнения эллипсометрии следует, что в использованном диапазоне спектра показатель преломления пленки изменяется от 2.35 до 2.73,

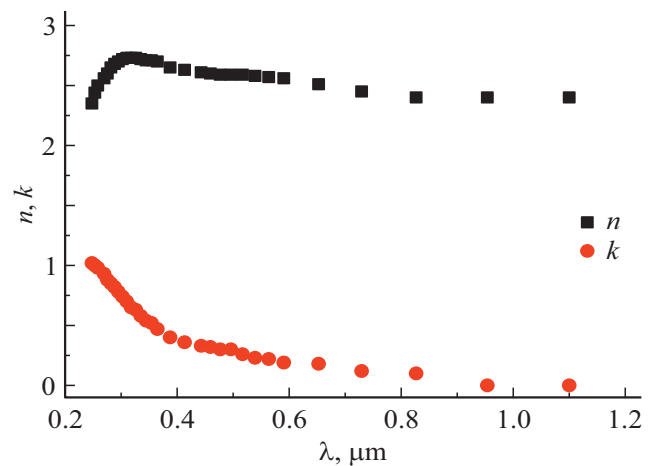


Рис. 1. Зависимости показателя преломления n и коэффициента поглощения k пленки ЛЦУ от длины волны λ .

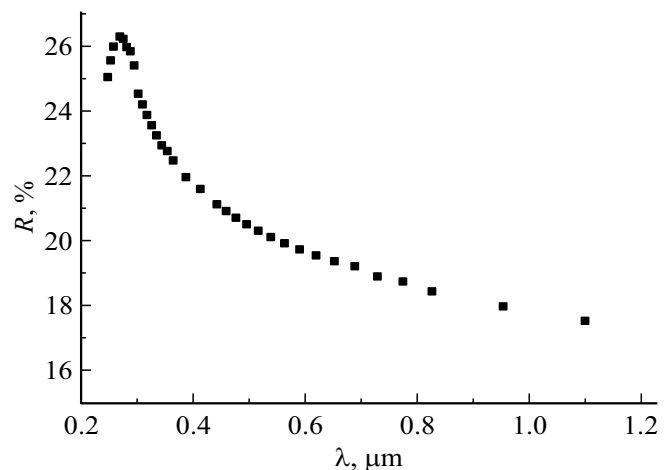


Рис. 2. Отражательная способность R пленки ЛЦУ.

а величина k изменяется от нуля до 1.02, при этом толщина пленки равна $d = 92 \pm 2 \text{ \AA}$, пленка является наноразмерной и диэлектрической (рис. 1). Коэффициент поглощения k пленки ЛЦУ при длинах волн $\lambda = 953.9 \text{ nm}$ (1.3 эВ) и $\lambda = 1100 \text{ nm}$ (1.13 эВ) равен нулю. Отражательная способность пленки в указанном диапазоне спектра изменяется от 17 до 26% (рис. 2), достигая максимума при $\lambda = 269.6 \text{ nm}$ (4.6 эВ).

Известно, что оптический спектр поглощения в видимом и ближнем УФ диапазоне позволяет рассчитать ширину запрещенной зоны (оптической энергетической щели) широкозонных материалов с использованием известного соотношения Тауца:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g), \quad (1)$$

где $\alpha = 4\pi k/\lambda$ — абсорбанс, $h\nu$ — энергия фотонов, E_g — ширина запрещенной зоны, A — константа. При построении зависимости $(\alpha h\nu)^2$ от $h\nu$ (эВ) значение E_g получают путем экстраполяции прямой в высокоэнергетической части спектра, точка пересечения этой прямой

с осью абсцисс при этом соответствует оптической ширине запрещенной зоны.

В работе [10] эллипсометрическим методом измерены спектральные зависимости α от λ для тонких пленок CdS с последующим расчетом оптической ширины запрещенной зоны. В указанной работе методом спектральной эллипсометрии авторы определяли ширину запрещенной зоны пленок CdS, полученных магнетронным распылением на кремниевые и стеклянные подложки. Получение дисперсионных зависимостей k_1 (коэффициент поглощения пленки) и α от $h\nu$ осуществлялось следующим образом. Сначала измерялись спектры эллипсометрических параметров Δ и Ψ в диапазоне от 1 до 5 eV. Далее составляли оптическую модель (пленка/подложка), содержащую оптические параметры, такие как n_1, n_2 — показатели преломления пленки и подложки, k_1, k_2 — коэффициенты поглощения пленки и подложки, d — толщина исследуемой пленки. В рамках выбранной оптической модели путем решения основного уравнения эллипсометрии ($R_p/R_s = \text{tg } \Psi e^{i\Delta}$, где R_p и R_s — коэффициенты отражения Френеля) рассчитывались эллипсометрические параметры, максимально совпадающие с экспериментально измеренными, определяя таким образом спектры n_1 и k_1 . Основным недостатком данного подхода является необходимость громоздких вычислений с подбором соответствующих моделей и оптических параметров, что представляет собой трудоемкую задачу.

Нами предложен значительно упрощенный подход по определению оптической ширины запрещенной зоны наноразмерных полупроводниковых и диэлектрических пленок методом эллипсометрии. Мы обнаружили, что для малых, наноразмерных, толщин с возрастанием коэффициента поглощения k пленки характерно уменьшение эллипсометрического параметра Ψ . Это хорошо видно при построении номограмм Δ – Ψ для слабопоглощающей пленки на металлической подложке (рис. 3, $\lambda = 6526 \text{ \AA}$, угол падения $\varphi = 72^\circ$, $n_2 = 1.82$, $k_2 = 3.11$, $n_1 = 2.4$, $k_1 = 0-1.0$, $d = 100 \text{ \AA}$, пленка ЛЦУ, подложка — сталь 09Г2С). Точка при $\Delta \approx 104^\circ$ и $\Psi \approx 31^\circ$ соответствует толщине пленки $d = 0$ (пленка отсутствует), а линии означают шесть участков номограммы для разных значений k . Расчеты проводились, начиная с ближней ИК области, где величина $(\Psi_c - \Psi_f)$ минимальна.

На рис. 4 показано, что с увеличением коэффициента поглощения k_1 возрастает разность $\Psi_c - \Psi_f$ (Ψ_c — эллипсометрический параметр чистой подложки, а Ψ_f — подложки с пленкой). Оказывается, что спектр $\Psi_c - \Psi_f$ подобен спектру k_1 пленки, а спектр $\Delta_c - \Delta_f$ соответственно спектру n (Δ_c — эллипсометрический параметр чистой подложки, Δ_f — подложки с пленкой) (рис. 1, 5). Таким образом, экспериментально измеренные значения $\Psi_c, \Psi_f, \Delta_c, \Delta_f$ позволяют определить характер изменения оптических постоянных наноразмерных пленок от длины волны без каких-либо дополнительных расчетов и подбора отражающей модели. В частности,

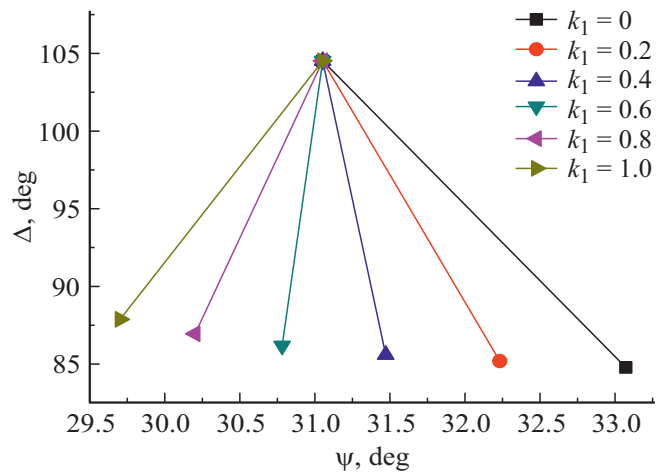


Рис. 3. Номограмма $\Delta - \Psi$, $\lambda = 6526 \text{ \AA}$, $\varphi = 72^\circ$, $n_2 = 1.82$, $k_2 = 3.11$, $n_1 = 2.4$, $k_1 = 0-1.0$, $d = 100 \text{ \AA}$.

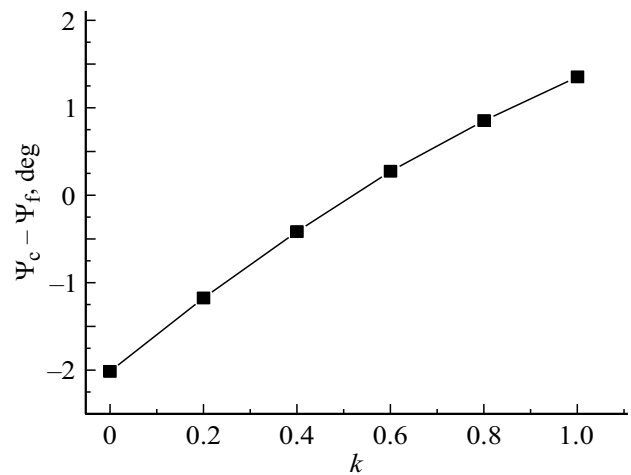


Рис. 4. Зависимость $\Psi_c - \Psi_f$ от коэффициента поглощения k пленки.

при построении зависимости $((\Psi_c - \Psi_f)h\nu)^2$ от $h\nu$ (eV) экстраполяция прямой в высокоэнергетической части спектра на ось абсцисс дает значение оптической ширины запрещенной зоны.

Как видно из рис. 5, разности $\Delta_c - \Delta_f$ и $\Psi_c - \Psi_f$ возрастают с уменьшением длины волны, при этом разность $\Delta_c - \Delta_f$ достигает максимума при $\lambda = 269.6 \text{ nm}$ (4.6 eV), как и отражательная способность R на этой длине волны (рис. 2). Исходя из вышесказанного, построим зависимость $((\Psi_c - \Psi_f)h\nu)^2$ от $h\nu$ (eV) (рис. 6), а также кривую $(\alpha h\nu)^2$ от $h\nu$ (eV) (рис. 7), полученную из спектров оптических постоянных. Оба этих рисунка демонстрируют, что точка пересечения, отвечающая оптической ширине запрещенной зоны, на обеих зависимостях находится вблизи 4 eV. Из зависимости $((\Psi_c - \Psi_f)h\nu)^2$ от $h\nu$ получается $E_g = 4.1 \text{ eV}$, а из $(\alpha h\nu)^2$ от $h\nu$ находим, что $E_g = 3.94 \text{ eV}$. Для сравнения, кристаллический алмаз имеет ширину запрещенной зоны $E_g = 5.5 \text{ eV}$.

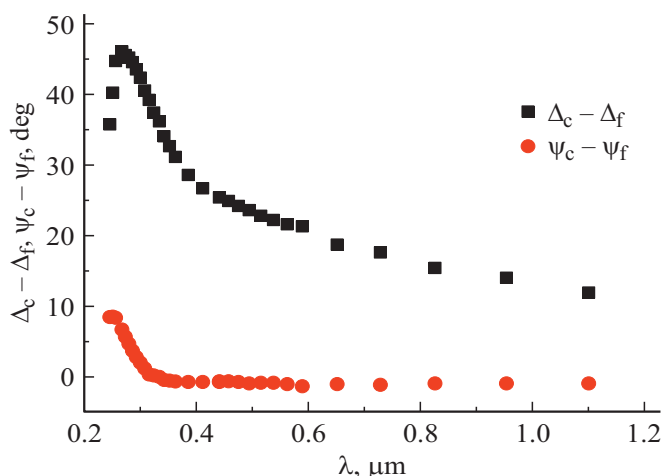


Рис. 5. Зависимости $\Delta_c - \Delta_f$ и $(\Psi_c - \Psi_f)$ от длины волны λ пленки ЛЦУ.

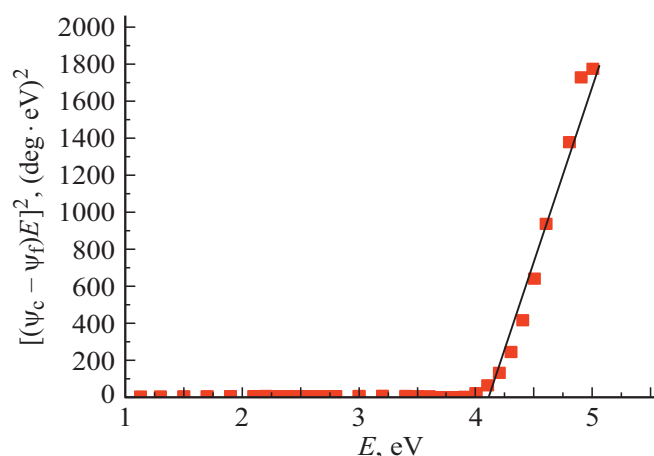


Рис. 6. Зависимость $[(\Psi_c - \Psi_f)hv]^2$ от энергии фотонов пленки ЛЦУ.

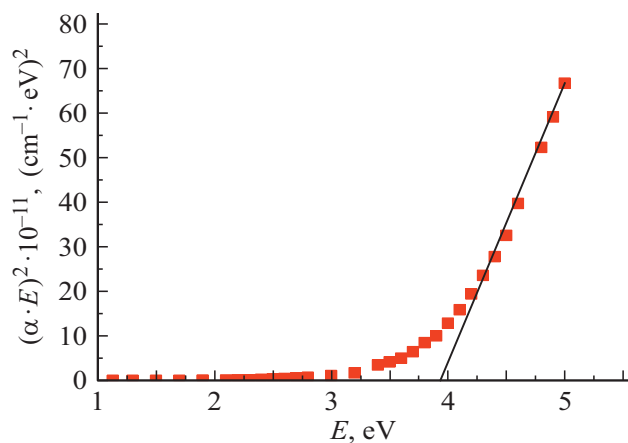


Рис. 7. Зависимость $(\alpha hv)^2$ от энергии фотонов.

Заключение

Впервые эллипсометрическим методом Битти получены оптические постоянные пленки линейно-цепочечного углерода в спектральном диапазоне от 248 до 1100 nm (1.13–5.0 eV с шагом 0.1 eV) и определена ее толщина. Пленка ЛЦУ была нанесена на предварительно полированную поверхность массивного образца из стали 09Г2 с использованием технологии импульсной углеродной плазмы с ионным стимулированием. Из решения основного уравнения эллипсометрии следует, что в использованном диапазоне спектра показатель преломления пленки изменяется от 2.35 до 2.73, а величина k изменяется от нуля до 1.02, при этом толщина пленки равна $d = 92 \pm 2$ Å. Пленка является наноразмерной и диэлектрической. Отражательная способность пленки в указанном диапазоне спектра изменяется от 17% до 26%, достигая максимума при $\lambda = 269.6$ nm (4.6 eV).

Определена оптическая ширина запрещенной зоны пленки ЛЦУ, которая равна $E_g = 4.1$ eV. На основе анализа эллипсометрических параметров, полученных от подложки с пленкой и без пленки, предложен упрощенный метод определения ширины запрещенной зоны наноразмерных полупроводниковых и диэлектрических пленок, который не требует громоздких вычислений с подбором соответствующих моделей с необходимыми оптическими параметрами.

Финансирование работы

Работа выполнена в соответствии с гос. заданием АААА-А19-119031890028-0 (Структурное подразделение № 2).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ю.П. Кудрявцев, В.Г. Бабаев, М.Б. Гусева, В.В. Хвостов, Н.Ф. Савченко, А.Ф. Александров. Нанотехнологии: разработка, применение, **2** (1), 27 (2010).
- [2] В. Г. Бабаев, М.Б. Гусева, Н.Ф. Савченко, В.В. Хвостов, С.Г. Бугров. Поверхность. Рентг., синхр. и нейтр. исслед., **6**, 100 (2005).
- [3] Н.Ф. Савченко, В.В. Хвостов, М.Б. Гусева, О.Ю. Нищак, А.Ф. Александров, В.Г. Бабаев. Нанотехнологии: разработка, применение. **2** (2), 3 (2010).
- [4] В.Г. Бабаев, В.В. Хвостов, М.Б. Гусева, Н.Ф. Савченко, Ю.Г. Белоконова. Поверхность. Рентг., синхр. и нейтр. исслед., **5**, 89 (2007).
- [5] В.Т. Костава, Н.М. Анучина, Н.П. Бакулева, М.В. Зеливянская, Ж.Е. Кондратенко, И.Г. Лютова, Д.А. Попов. Медицинская техника, **6** (300), 3 (2016).

- [6] P. Flood, V.G. Babaev, V.V. Khvostov, N. D. Novikov, M.B. Guseva. *Polyynes. Synthesis, Properties, and Applications* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2006). p. 219–252. DOI: 10.1201/9781420027587
- [7] А.В. Ржанов. *Основы эллипсометрии*. (Наука, Москва, 1979).
- [8] Р. Аззам, Н. Башара. *Эллипсометрия и поляризованный свет*. (Мир, Москва, 1981).
- [9] *Алгоритмы и программы для численного решения некоторых задач эллипсометрии*, под ред. А.В. Ржанова. (Наука, Новосибирск, 1980).
- [10] N.S. Das, P.K. Ghosh, M.K. Mitra, K.K. Chattopadhyay. *Physica E*, **42** (8), 2097 (2010). DOI: 10.1016/j.physe.2010.03.035