

ВПЛИВ УФ- ТА γ -ОПРОМІНЕННЯ НА ОПТИЧНІ ТА СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК a -C:H:N

**М.І. КЛЮЙ,¹ В.Г. ЛИТОВЧЕНКО,¹ І.П. ЛІСОВСЬКИЙ,¹
А.М. ЛУК'ЯНОВ,¹ В.Б. ЛОЗІНСЬКИЙ,¹ М.В. ВОЙТОВИЧ,¹ А.М. КЛЮЙ²**

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
(Просп. Науки, 41, Київ 03680; e-mail: klyui@isp.kiev.ua)

²Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
(Вул. Володимирська, 64, Київ, 01601)

УДК 539
©2011

Проведено дослідження впливу ультрафіолетового та γ -опромінення на властивості алмазоподібних вуглецевих плівок з різним вмістом азоту. Опромінення ультрафіолетовим світлом приводить до суттєвого збільшення оптичної ширини забороненої зони внаслідок структурних змін зв'язків вуглецю, водню та азоту, а також завдяки частковій дифузії у плівку кисню повітря, що активується під час опромінення. Під час γ -опромінення відбувається зменшення оптичної ширини забороненої зони, проте плівки з більшим вмістом азоту показують більшу стійкість до радіаційного впливу. При цьому структурні зміни стосуються переважно зв'язків азоту, з малою перебудовою зв'язків вуглецю.

містять азот [6]. Це пояснюється тим, що при опроміненні УФ-світлом у складі АПВ плівок відбувається розрив зв'язків С-Н з утворенням зв'язків або з киснем [2], або додаткових зв'язків з азотом [6]. Проте недостатньо вивченим залишається питання впливу на структурні та оптичні властивості АПВ плівок ультрафіолетового світла та практично не вивчено вплив на них γ -опромінення. Разом з тим такі дослідження є дуже важливими для встановлення механізмів покращання деградаційної стійкості СЕ з просвітлюючими АПВ плівками до дії таких типів опромінення [7], що і визначило мету даної роботи.

1. Вступ

Перспективність алмазоподібних вуглецевих (АПВ) плівок для використання у ролі просвітлюючих покриттів сонячних елементів (СЕ) на основі кремнію вже було продемонстровано раніше [1]. Разом з тим залишається актуальним питання стабільності таких покриттів і, в кінцевому результаті, СЕ в яких вони використовуються під впливом зовнішнього опромінення, зокрема, ультрафіолетової складової сонячного спектра, та γ -квантів, що присутні у складі сонячного вітру в космічному просторі, або є в зонах з підвищеним радіоактивним фоном.

Як відомо, при опроміненні УФ-світлом у повітрі спостерігається зменшення товщини плівок [2-4], збільшення в них концентрації кисню [5, 4], збільшення пропускання плівок і зсув краю поглинання у короткохвильову область [2, 6], відбувається збільшення оптичної ширини забороненої зони в плівках, що

2. Експеримент

Для дослідження використовували плівки a -C:H:N, осаджені на кремнієві підкладки методом плазмово-стимульованого осадження з газової фази з різним вмістом азоту у плазмі (20%, 30% та 45%). Технологічні параметри процесу осадження плівок наведено в таблиці.

Плівки піддавали опроміненню УФ-світлом ртутної лампи потужністю 1 кВт/м² та 350 кВт/м² (концентроване світло) впродовж 2 годин. Для опромінен-

Параметри осадження алмазоподібних вуглецевих плівок

№	Вміст азоту в плазмі, %	Час осадження, хв	Тиск газової суміші, тор	Потужність розряду, Вт
1	20	30	0,8	250
2	30	30	0,8	250
3	45	45	0,8	250

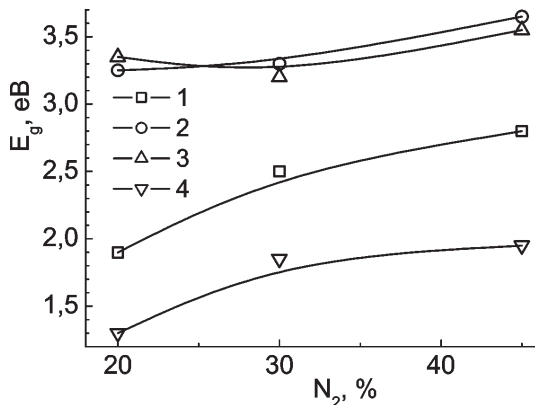


Рис. 1. Залежності оптичної ширини забороненої зони від вмісту азоту в робочій суміші газів: 1 – вихідні зразки; 2 – зразки АПВ плівок, опромінені ультрафіолетовим світлом впродовж двох годин; 3 – зразки АПВ плівок, опромінені концентрованим ультрафіолетовим світлом впродовж двох годин [3]; 4 – зразки АПВ плівок, опромінені γ -квантами дозою 10^6 рад

ня використовували лампу ДРШ-250, а режим концентрованого опромінення забезпечували збираючою кварцовою лінзою. Частину плівок було опромінено γ -променями дозою 10^6 рад за допомогою джерела ^{60}Co .

Для дослідження оптичних властивостей вимірювали спектри пропускання плівок у спектральному інтервалі 300–1000 нм, з яких по співвідношенню Тауца визначали оптичну ширину забороненої зони ($E_{\text{опт}}$). Також вимірювали і аналізували спектри комбінаційного розсіювання світла в області локалізації D- і G-коливальних мод (1100–1800 cm^{-1}), та спектри ІЧ-пропускання в області 500–4000 cm^{-1} .

3. Результати та їх обговорення

З аналізу спектрів оптичного пропускання та визначених з них значень оптичної ширини забороненої зони впливає, що опромінення УФ-світлом приводить до значного збільшення $E_{\text{опт}}$ АПВ плівок (рис. 1). При цьому опромінення концентрованим УФ світлом для плівок, що отримані з газових сумішей з великим вмістом азоту, дає збільшення оптичної ширини забороненої зони менше, ніж при опроміненні неконцентрованим УФ-світлом. На нашу думку, це пов'язано з додатковим тепловим впливом концентрованого ультрафіолетового світла, який може приводити до часткового виходу водню з АПВ плівок.

З аналізу даних по ІЧ-поглинанню АПВ плівок до та після УФ-опромінення (рис. 2, а, б) впливає, що УФ-опромінення викликає збільшення поглинання на

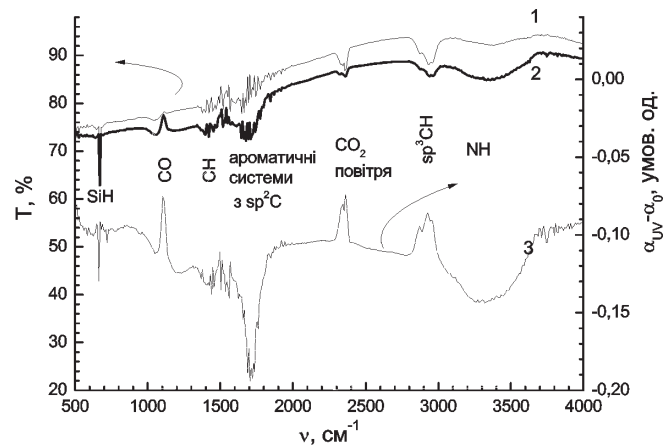


Рис. 2. Спектри ІЧ-поглинання АПВ плівок, вирощених з газової суміші з 45% азоту, до та після опромінення УФ-світлом: 1 – вихідний зразок, 2 – опромінений, 3 – $\Delta\alpha = \alpha_{UV} - \alpha_0$, різниця в поглинанні опроміненого та вихідного зразків

зв'язках $sp^3\text{C-H}$ (2900–2950 cm^{-1}), що свідчить про утворення нових зв'язків вуглецю з воднем в алмазній фазі. Виходячи з методики, запропонованої у [8] та [9], було проведено оцінку співвідношення площі піків на частотах 2800–2960 cm^{-1} до та після опромінення УФ-світлом, з якої випливає, що після опромінення кількість зв'язків $sp^3\text{C-H}$ збільшилася в 2,6 раза.

Слід зазначити, що смуга поблизу 2350 cm^{-1} відповідає поглинанню на зв'язках CO_2 повітря, і її не враховують під час аналізу ІЧ-спектрів.

Поглинання поблизу 1090–1110 cm^{-1} характеризує кількість зв'язків CO [10]. Отже, після УФ-опромінення відбувається збільшення кількості кисню в плівці. Це узгоджується з висновками авторів робіт [4, 11], що під час УФ-опромінення кисень повітря легко іонізується, утворюючи озон, який, у свою чергу, дифундує у АПВ плівки і утворює нові зв'язки.

Поглинання у смузі частот 1600–2000 cm^{-1} пов'язується звичайно з присутністю у складі речовини ароматичних кілець [10], тобто sp^2 -гібридизованих атомів вуглецю. У нашому випадку після опромінення УФ-світлом відбувається значне зменшення кількості ароматичних зв'язків, що свідчить про зменшення у складі плівок $a\text{-C:H:N}$ ароматичних систем з sp^2 -гібридизованими атомами вуглецю.

Зміни поглинання на зв'язках азоту з вуглецем (одинарні C-N 1689 cm^{-1} , подвійні зв'язки C=N 1530 cm^{-1}), воднем (N-H 1550 cm^{-1} , NH -зв'язки в діапазоні 3100–3600 cm^{-1}) вказують на реструктуризацію плівки під дією УФ фотонів зі збільшенням кількості зв'язків з $sp^3\text{C}$ [9, 10, 12]. Окремо слід за-

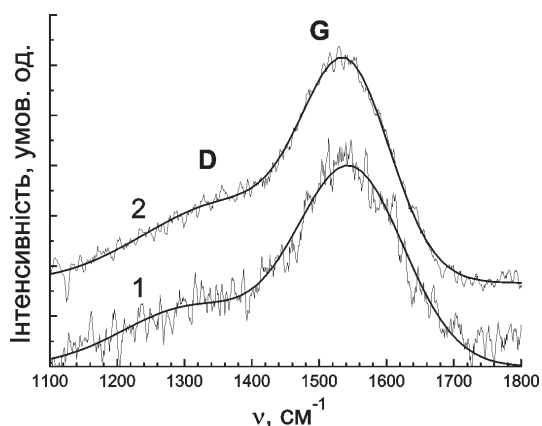


Рис. 3. Спектри КРС зразка АПВ плівки з 20% азоту; позначено два основні для алмазоподібних плівок піки – *D* (disordered) та *G* (Graphitic): 1 – вихідний зразок, 2 – зразок після опромінення концентрованим УФ-світлом

значити, що кількість зв'язків NH зменшується, тоді як кількість зв'язків СН зростає – це видно при порівнянні смуг поглинання $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ та $2850\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ відповідно. Поява поглинання на зв'язках Si–H (668 cm^{-1}) підтверджує вивільнення водню з плівки під дією УФ-квантів, їх дифузію в кремнієву підкладку, пасивацію обірваних зв'язків кремнію і утворення зв'язків водень–кремній. Вихідні та опромінені плівки практично не містили потрійних зв'язків $\text{C}\equiv\text{N}$, про що свідчить відсутність характерної смуги 2250 cm^{-1} [10].

Для зразка, отриманого з газової суміші з 20% азоту, було отримано спектр КРС до та після опромінення концентрованим УФ-світлом, який показано на рис. 3, криві 1, 2 відповідно.

Згідно з [13], збільшення співвідношення інтенсивностей піків I_D/I_G відповідає зменшенню розмірів графітових кластерів. Отже, УФ-опромінення приводить до зменшення розмірів графітових кластерів у складі плівок. Це також узгоджується з висновками, зробленими під час аналізу спектрів ГЧ-поглинання про те, що зменшується кількість sp^2 -гібридизованих атомів вуглецю.

Вимірювання різниці товщин плівок до та після опромінення УФ-світлом показало зменшення на 22 ± 6 нм, при загальній товщині плівки 520 ± 10 нм. Такі зміни узгоджуються з даними, отриманими авторами роботи [4].

Аналіз спектрів пропускання АПВ плівок після γ -опромінення показав, що в цілому пропускання зменшується після опромінення, проте, плівки з більшою кількістю азоту є більш стійкими до змін під час опромінення. Крім того, значення оптичної ширини

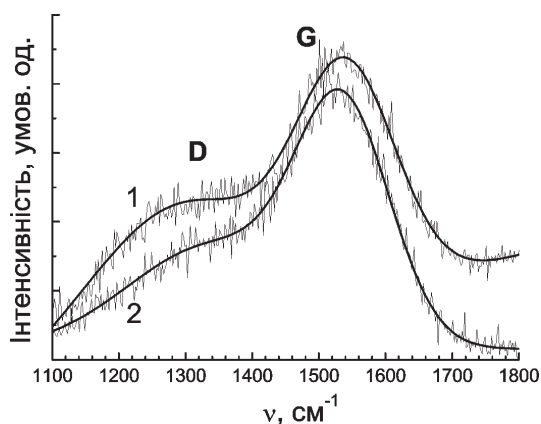


Рис. 4. Спектри КРС АПВ плівки, вирощеної з газової суміші з $\text{N}_2 = 20\%$: 1 – вихідна плівка, 2 – після γ -опромінення 10^6 рад

забороненої зони опроміненіх плівок з великою кількістю азоту майже однакові (див. рис. 1, криві 1, 4).

Аналіз спектрів КРС (рис. 4) плівки, вирощеної з газової суміші з 20% азоту, показав, що співвідношення інтенсивностей піків I_D/I_G зменшується після γ -опромінення, що свідчить про збільшення розмірів графітових кластерів, тобто про часткову графітизацію плівки.

Після γ -опромінення у спектрах ГЧ-пропускання (зокрема, на рис. 5 показано ГЧ-пропускання для плівки, вирощеної з газової суміші, що містить 45% азоту) були помітні зміни на частотах 668 cm^{-1} , що відповідають коливанням Si–H зв'язків, у смузі частот $1600\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ – зв'язки ароматичних систем, також і з заміщеними атомами, 2850 cm^{-1} – $sp^3\text{C-H}$ зв'язки, 2920 cm^{-1} – $sp^3\text{CH}_2$ зв'язки, $3100\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ – NH зв'язки.

На частотах $1500\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ для плівок з великим вмістом азоту відбувається зменшення поглинання, що можна пояснити зменшенням кількості зв'язків азоту з воднем та вуглецем у ароматичних кільцях, які проявляються в цьому діапазоні частот. Також під дією γ -опромінення в АПВ плівках за наявності азоту спочатку руйнуються зв'язки водню саме з азотом, що чітко просліджується у смугах поблизу 2900 cm^{-1} (зв'язки C–H) та $3100\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ (зв'язки N–H), коли при малих концентраціях азоту (20% N_2 в газовій суміші) зменшується кількість C–H зв'язків, а при великих концентраціях (45% N_2) – зменшується кількість N–H зв'язків.

Механізм змін властивостей алмазоподібних вуглецевих плівок під дією γ -опромінення пов'язаний з тим, що γ -кванти викликають розрив зв'язків, в пер-

шу чергу водню та азоту. Особливістю технології осадження наших плівок було те, що під час осадження плівок з великим вмістом азоту останній заміщав частину водню в газовій суміші і, відповідно, у складі плівок. Отже, під час γ -опромінення більша кількість водню виходила з плівки з меншою кількістю азоту, і це приводило до більшої деградації плівки. У той же час азот має більш міцні зв'язки і меншу рухливість у порівнянні з атомами водню, що потребує більшої енергії для вивільнення зі складу плівок.

Азот також виконує роль пасивуючого елемента, заповнюючи вільні зв'язки замість водню. Під дією опромінення відбувається графітизація (sp^2 -гібридизація) атомів у складі sp^3 -матриці плівок, вироблених з газової суміші з малою кількістю азоту, збільшення розмірів графітових кластерів з реструктуризацією зв'язків sp^3CH (зміни ІЧ-поглинання в діапазоні частот 2800–3000 cm^{-1}), вивільненням водню (збільшення поглинання зв'язків SiH 668 cm^{-1} підтверджує часткову дифузію водню в підкладку) та утворенням зв'язків з менш рухливим азотом (зміни на частотах 1300–1800 cm^{-1}). Малі зміни в ІЧ-спектрах на частотах, що відповідають зв'язкам з азотом (частоти в діапазоні 1500–1700 cm^{-1}) підтверджують думку, що азот під дією високоенергетичних квантів не вивільнюється з плівок, а залучається до структурних змін.

Водночас, збільшення кількості азоту в газовій суміші, з якої вирощуються плівки, а, отже, і в складі плівок, сприяє більшій стійкості до впливу γ -опромінення. Під дією γ -квантів відбувається розрив зв'язків у першу чергу азоту з воднем, у той час як sp^3 -матриця залишається майже незмінною і навіть зменшується частка sp^2 -гібридизованих атомів вуглецю.

Отримані результати повністю підтверджують механізм покращення деградаційної стійкості кремнієвих SE з просвітлюючими АПВ плівками [7], який враховує вивільнення водню з плівки, дифузію до кремнієвого SE і пасивацію рекомбінаційно-активних центрів (обірваних зв'язків).

4. Висновки

Під дією ультрафіолетового світла у складі плівок $a-C:H:N$ відбуваються структурні зміни завдяки декільком факторам: активується кисень повітря, який вбудовується у склад плівок, що приводить до появи нових зв'язків з атомами кисню; енергії квантів ультрафіолетового світла достатньо для розриву зв'яз-

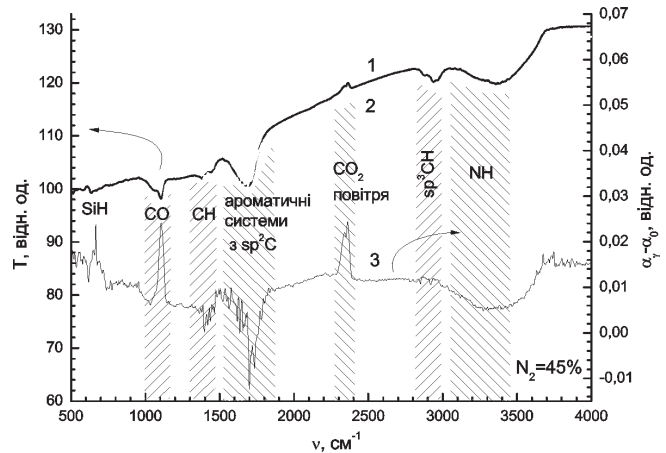


Рис. 5. Спектри ІЧ-пропускання АПВ плівок до (1) та після (2) γ -опромінення дозою 10^6 рад, і $\Delta\alpha = \alpha_\gamma - \alpha_0$ (різниця в поглинанні плівок до та після γ -обробки) (3) плівки, вирощеної з газової суміші з вмістом азоту 45%

ків атомів водню з іншими атомами, що приводить до зменшення кількості водню у плівці; опромінення ультрафіолетовим світлом спричиняє зменшення кількості зв'язків водню з азотом, збільшення кількості sp^3 -гібридизованих атомів вуглецю та появу нових зв'язків атомів вуглецю та азоту між собою (зокрема, збільшення кількості зв'язків C–C, C–N) та атомами кисню. Такі структурні зміни спричиняють збільшення оптичної ширини забороненої зони та оптичного пропускання плівок.

Дія γ -квантів на структурні властивості алмазоподібних вуглецевих плівок полягає в тому, що відбувається розрив зв'язків складових плівки з частковим вивільненням водню, азот виконує роль пасивуючого елемента, заповнюючи вільні зв'язки замість водню, відбувається часткова графітизація плівки, збільшення розмірів графітових кластерів з перебудовою зв'язків C–H та утворення зв'язків з азотом. При цьому збільшення кількості азоту у складі плівок сприяє більшій стійкості до впливу γ -опромінення. Під дією опромінення відбувається зменшення пропускання плівок і оптичної ширини забороненої зони, проте, у плівках з більшою кількістю азоту такі зміни є меншими.

1. Н.И. Клюй, В.Г. Литовченко и др., ЖТФ **76**, 122 (2006).
2. В. Л. Аверьянов, Т. К. Звонарева и др., ФТТ **33**, 3410 (1991).
3. N.I. Klyui, V.G. Litovchenko, A.N. Lukyanov, A.N. Klyui, Semiconductor Physics, Quantum Electronics Optoelectronics, **11**, 396 (2008).

4. B. Schnyder, T. Lippert *et al.*, Surface Science, **532-535**, 1067 (2003).
5. В. Х. Кудоярова, В. Л. Аверьянов, и др., ФТП **30**, 227 (1996).
6. M. Zhang, L. Pan, Y. Nakayama, Journal of non-crystalline solids, **266-269**, Part 2, 815 (2000).
7. М.І. Клюй, В.П. Костильов, В.Г. Литовченко, А.М. Лук'янов, В.В.Черненко, В.І.Хіврич, УФЖ **52**, 245 (2007).
8. F. Sato, N. Saito *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 2553 (1998).
9. G. Liu, T. Wang, E. Xie, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **197**, 107 (2000).
10. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул (Издательство иностранной литературы, Москва, 1963).
11. M. Brinkmann, V.Z.-H. Chan *et al.*, Chemistry of Materials **13**, 967 (2001).
12. J. Wang, E. C. Range *et al.*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **166-167**, 420 (2000).
13. J. Robertson, Materials science and engineering R **37**, 129 (2002).

Одержано 21.02.11

ВЛИЯНИЕ УФ- И γ -ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК a -C:H:N

Н.И. Клюй, В.Г. Литовченко, И.П. Лисовский, А.Н. Лукьянов, В.В. Лозинский, М.В. Войтович, А.Н. Клюй

Резюме

Проведены исследования влияния ультрафиолетового и γ -облучения на свойства алмазоподобных углеродных пленок с разным содержанием азота. Облучение ультрафиолетовым све-

том приводит к существенному увеличению оптической ширины запрещенной зоны вследствие структурных изменений связей углерода, водорода и азота, а также благодаря частичной диффузии в пленку кислорода воздуха, который активируется во время облучения. Во время γ -облучения происходит уменьшение оптической ширины запрещенной зоны, тем не менее пленки с большим содержанием азота показывают большую стойкость к радиационному влиянию. При этом структурные изменения затрагивают в основном связи азота, с незначительной перестройкой связей углерода.

EFFECT OF UV AND γ -IRRADIATION ON THE STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF a -C:H:N FILMS

N.I. Klyui¹, V.G. Litovchenko¹, I.P. Lisovsky¹, A.N. Lukyanov¹, V.B. Lozinsky¹, M.V. Voitovich¹, A.N. Klyui²

¹V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine (41, Prosp. Nauky, Kyiv 03680, Ukraine; e-mail: klyui@isp.kiev.ua)

²Taras Shevchenko National University of Kyiv (64, Volodymyrs'ka Str., Kyiv 01601, Ukraine)

S u m m a r y

The influence of ultraviolet and γ -irradiation on the properties of diamond-like carbon films with various nitrogen contents has been studied. Irradiation with ultraviolet light leads to a significant increase in the optical band gap owing to structural changes in carbon, hydrogen, and nitrogen bonds, as well as to the partial diffusion of oxygen, which is activated during the exposure, from air into the film. A reduction of the optical bandgap after γ -irradiation was observed; however, films with higher nitrogen contents demonstrate a higher resistance to radiation. Nitrogen bonds were found to experience more structural changes, whereas carbon bonds to be slightly reconstructed.