

Lumineszcencia és  $\pi$  elektronállapotok széntartalmú amorf  
vékonyrétegekben

PhD értekezés  
tézisek

Tóth Sára  
Szegedi Tudományegyetem  
Fizika Doktori Iskola

Témavezető: Dr. Koós Margit  
MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet

Szeged  
2008

# 1. Bevezetés

Az amorf szén különböző formáinak tanulmányozása az utóbbi 10-20 év anyagtudományi kutatásainak egyik fő iránya. Ennek oka a szén környezetbarát jellege és a különböző szén-formációk rendkívül változatos szerkezeti felépítése, ami az alkalmazásuk szempontjából ígéretes tulajdonságok széles skáláját eredményezi. Az a-C:H vékonyrétegek egyedisége – ami miatt az alap kutatásban és a gyakorlati alkalmazásban kiemelkedően fontosak – abban rejlik, hogy változtatható mennyiségben tartalmaznak  $sp^3$ ,  $sp^2$ , valamint esetenként  $sp^1$  hibridizációjú szénatomokat, és jelentős mennyiségű hidrogénatomot, amely bármelyik hibridizációjú szénatomhoz kötődhet. Ez nagyon összetett mikroszerkezetet eredményez, ami szoros kapcsolatban van a leválasztási körülményekkel, és lehetővé teszi, hogy az a-C:H filmek tulajdonságai széles skálát íveljenek át. A döntő paraméter, amely meghatározza a rétegek mikroszerkezetét és így tulajdonságait, a hordozó felületére becsapódó ionok energiája. A plazma erősítéses kémiai gőzfázisú leválasztási eljárásnál a rétegeképítésben résztvevő ionok energiája döntően a plazmanyomástól és a hordozó önfeltöltődési feszültségétől függ. Általában azt lehet mondani, hogy az  $sp^3$  hibridizációjú szénatomok aránya és a hidrogéntartalom csökken növekvő ionenergiával, vagyis az önfeltöltődési feszültség növekedésével (adott egyéb paraméterek mellett). A kis ionenergiák kedveznek a lágynak, jelentős mértékben hidrogénezett, nagy tilossáv szélességű (3-4 eV) rétegek kialakulásának.

Az amorf széneken végzett kutatások általában gyakorlati motivációjúak, amelyeknek az a célja, hogy úgy hangolják a rétegek tulajdonságait, hogy azok megfeleljenek egy adott alkalmazás speciális követelményeinek. Ezért fontos, hogy jól ismerjük, az alap kutatások eredményeként, az egyes tulajdonságok és az amorf anyag különböző szerkezeti sajátosságai közötti kapcsolatot. E vékonyrétegek többsége félvezetőként viselkedik, így a legkülönbözőbb alkalmazásokat tekintve fontos a sávhatárhoz közeli, és a tiltott sávban levő

lokalizált állapotok feltérképezése. A fotolumineszcencia igen érzékeny módszer arra, hogy felderítsük ezeket az állapotokat. Ugyanakkor gyakorlati szempontból fontos azoknak az a-C:H rétegeknek a kutatása, amelyek fényt emittálnak.

A kis ionenergia mellett készült, nagy tilossáv szélességű a-C:H vékonyrétegek szobahőmérsékleten intenzív, szélessávú lumineszcenciát mutatnak az ultraibolya és a látható tartományban. Dolgozatomban elsősorban ezen rétegek fotolumineszcencia jellemzőinek meghatározásával, továbbá ezen intenzív szobahőmérsékletű lumineszcencia kötés szerkezeti hátterének a felderítésével foglalkozom.

## 2. Célkitűzés

A szén különböző hibridizációs állapotainak és a hidrogénnek a jelenléte az a-C:H vékonyrétegekben meglehetősen bonyolulttá teszi a réteg szerkezetét és így annak vizsgálatát is. A fotolumineszcencia alkalmas annak kiderítésére, hogy a különböző előállítási paraméterek hogyan befolyásolják a szerkezeten keresztül az elektronszerkezetet, és segítségünkre lehet abban is, hogy a sávhatárokhoz közeli elektronállapotok ( $\pi$ - $\pi^*$  állapotok) és a szerkezet között kapcsolatot találjunk.

A fotolumineszcencia szerkezeti hátterével kapcsolatban általánosan elfogadott nézet, hogy az  $sp^2$  kötésű szénatomokat tartalmazó klaszterek a lumineszcencia centrumok, ha elég erős térbeli lokalizációt biztosítanak ahhoz, hogy a fotogerjesztett elektron-lyuk párok sugárzó rekombinációval jussanak alapállapotba. Ez az elképzelés számos kísérleti eredménnyel megerősítést nyert. A klaszterek térbeli elrendeződésére vonatkozóan, vagyis, hogy aromás gyűrűs szerkezetek, vagy olefin láncok, nem végeztek vizsgálatokat. Kutatásaink során mi azt tűztük ki célul, hogy a kiindulási gáz megfelelő megválasztásával olyan szerkezeti elemekből próbáljunk kialakítani a-C:H réteget, amelyek molekuláris állapotban lumineszkálnak.

Ha benzol plazmából állítunk elő vékonyrétegeket, akkor megfelelő plazmaparaméterek mellett várható, hogy a rétegben jelen lesz sértetlen benzolgyűrű, egyszeresen vagy többszörösen szubsztituált benzol, kondenzált aromás gyűrű és konjugált kettős kötéseket tartalmazó szénlánc. Emellett természetesen deformált molekuláris szerkezetek kialakulása is várható. Mivel e szerkezeti elemek tartalmaznak  $sp^2$  kötéseket, ezért hozzájárulnak a sávhatárt alkotó  $\pi-\pi^*$  elektronállapotokhoz és így a réteg lumineszcenciájához. *Ezen elgondolásból kiindulva különböző önfeltöltődési feszültségeknél előállított hidrogénezett amorf szén vékonyrétegek lumineszcencia jellemzőinek változását vizsgáltam az adott plazmaparaméter függvényében és összefüggést kerestem e változás és a vékonyréteg kötésszerkezete között.*

Az a-C:H vékonyrétegek kötésszerkezetének fontos jellemzője a szerkezetet alkotó szénatomok különböző hibridizációs állapota, ami  $sp^3$  hibridizáció esetén háromdimenziós szerkezet kialakulásának kedvez, míg az  $sp^2$  hibridizációs állapot a síkbeli elrendeződést részesíti előnyben, az  $sp$  hibridizáció pedig a lineáris elrendeződést. Ennek alapján feltételezhető, hogy a minták rétegvastagságának növelésekor a belső feszültségek miatt elsősorban az  $sp^2$  hibridizált szénatomok alkotta klaszterek elrendeződése változik, ami hatással van a sávhatár elektronállapotaira és a vele kapcsolatos makroszkópikus tulajdonságokra. Erre vonatkozó irodalmi eredmény csak nagyon vékony mintákra ( $< 100$  nm) ismert, azonban ilyen vastagságoknál még nem valószínű, hogy jelentős változás tapasztalható. *Ezért széles vastagságtartományban állítottam elő mintasorozatokat és kísérletileg tanulmányoztam a fotolumineszcencia jellemzők és optikai tulajdonságok változását a rétegvastagsággal.*

Egy hordozóra növesztett amorf szerkezetben jelentős belső feszültségek valószínűsíthetők, viszonyítva egy szabadon álló réteghez, ami növeli a nemsugárzó rekombináció valószínűségét. *Ezért érdekes összevetni az ugyanolyan paraméterek mellett növesztett öntartó és hordozón levő a-C:H*

*vékonyrétegek fotolumineszcencia jellemzőit.* A törésmutató viszonyok miatt az öntartó rétegek a lumineszcencia Fabry-Perot rezonancia erősítésének vizsgálatát is lehetővé tették.

### **3. Alkalmazott módszerek**

Kutatásaimhoz az a-C:H vékonyrétegeket rádiófrekvenciás (RF) plazma erősített (PE) kémiai gőzfázisú leválasztással (CVD) állítottam elő benzol plazmából az MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézetében, a kutatócsoportunk által épített plazmareaktorban. Előállítottam öntartó és Si hordozón levő rétegeket. A leválasztási körülmények változtatásával az a-C:H rétegek szerkezete és tulajdonságai széles tartományban változtathatók. A képződő réteg tulajdonságait befolyásoló legfontosabb paraméterek az önfeltöltődési feszültség és a kisülési nyomás. A vizsgált mintasorozatokat 18,5 és 26,5 Pa kisülési nyomások mellett készítettem. Egy adott nyomásnál a munkaelektroda önfeltöltődési feszültségét -10 V és -700 V között változtattam a betáplált RF teljesítmény szabályozásával.

Az öntartó és Si hordozón levő vékonyrétegek fotolumineszcencia vizsgálatához HITACHI F-4500 fluoreszcencia spektrofotométert használtam. A méréseket szobahőmérsékleten, reflexiós geometriában ( $\sim 45^\circ$ ) végeztem változatlan megvilágítási geometria mellett. A gerjesztő és emissziós fotonenergiát a 1,55-6,2 eV tartományban változtattam.

A Raman szórás méréseket Renishaw 1000 B micro-Raman spektrométerrel végeztem Si hordozón levő rétegeken. A Raman szórás gerjesztéséhez egy 785 nm-en működő félvezető lézert használtam. A méréseket  $1100\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$  hullámszám eltolódási tartományban vizsgáltam.

Kristályos szilíciumra leválasztott mintákon spektrál ellipszometriai méréseket végeztem Woollam M2000F típusú készüléken az 1-5 eV

fotonenergia tartományban. Az optikai tulajdonságokat közvetlen n-k illesztéssel számoltam.

Az önhordó rétegek törésmutató diszperziójának és rétegvastagságának meghatározására transzmissziós és reflexiós méréseket végeztem. A transzmissziós méréseket JASCO V-550 spektrométerrel az 1,4-6 eV fotonenergia tartományban, a reflexiós méréseket pedig Shimadzu UV-2100 spektrofotométerrel  $8^\circ$  beesési szög mellett 1,65-3,54 eV fotonenergia tartományban végeztem.

## 4. Új tudományos eredmények

- 1) Meghatároztam a benzol plazmából -20 és -200 V tartományba eső önfeltöltődési feszültségek mellett előállított a-C:H vékonyrétegek fotolumineszcenciájának spektrális eloszlását és az emissziós sávot szétbontottam összetevő sávokra. Gerjesztési spektroszkópiával igazoltam az összetevő sávok létét. Megmutattam, hogy sem a fotolumineszcencia sáv súlypontjához tartozó fotonenergia, sem pedig a gerjesztési spektrum maximuma nem skálázódik a minták tilossáv szélességével. Ebből arra következtettem, hogy a benzol plazmából leválasztott a-C:H vékonyrétegek fotolumineszcenciája molekulaszerű viselkedést mutat. A Raman szórás spektrumok analízisével a lumineszcencia spektrális tartományának a lehetséges szerkezeti hátterére (eredetére) következtettem [1].
- 2) Nagy számú mintából álló sorozat vizsgálatával igazoltam, hogy az integrális lumineszcencia intenzitás jó közelítéssel exponenciálisan csökken az önfeltöltődési feszültség növekedésével. Az exponenciális függés fennáll, ha az  $U_{SB}$  helyett bevezetjük a gerjesztési és az emissziós energia közti fotonenergiához tartozó abszorpciós koefficiens.

Különböző nemsugárzó rekombinációs csatornákat megvizsgálva megmutattam, hogy a legvalószínűbb nemsugárzó átmenet az excitonszerű elektron-lyuk pár disszociációja az elektron alagutazása révén egy ugyanolyan energiánál levő akceptor helyhez [2].

3) A -20, -30 és -50 V önfeltöltődési feszültségek mellett előállított a-C:H rétegvastagság sorozatok fotolumineszcencia spektrumának meghatározásával megmutattam, hogy az emisszió súlypont pozíciója a kisebb fotonenergiák felé tolódik el a rétegvastagság növekedésével. Meghatároztam a gerjesztési spektrum maximumának és a tilossáv szélességnek a minták rétegvastagságától való függését és megállapítottam, hogy a gerjesztési spektrum nem követi a tilossáv szélesség változását, hanem a lumineszcencia energetikai pozíciójával skálázódik. Ezzel kísérletileg megerősítettem, hogy benzol plazmából előállított a-C:H vékonyrétegekben a lumineszcencia szempontjából hatékony optikai elnyelés és a sugárzó rekombináció ugyanabban a klaszterben megy végbe [3].

4) Kísérletileg igazoltam, hogy az a-C:H filmek rétegvastagságának a növelésével az integrális lumineszcencia intenzitás csökken. Meghatároztam a rétegvastagság sorozatok törésmutatójának diszperzióját 1,5-5 eV fotonenergia tartományban és megállapítottam, hogy a minták optikai sűrűsége nő a rétegvastagsággal. Raman szórás mérésekkel igazoltam, hogy a rétegvastagság növelésekor először a gyűrűs szerkezetek deformációja következik be, majd a vastagság további növelésekor konjugált kettős kötéseket tartalmazó láncok alakulnak ki. E szerkezeti változások megfelelő magyarázatot adnak az optikai sűrűség és a nemsugárzó átmenetek valószínűségének a növekedésére.

5) Öntartó a-C:H vékonyrétegek fotolumineszcencia spektrumában erős modulációt figyeltem meg a spektrum kisenergiájú oldalán. Ezt a modulációt az öntartó filmen teljes visszaverődést szenvedő lumineszcencia fény rezonancia erősítésének és gyengítésének tulajdonítottam. Független optikai (spektrál ellipszometriai és transzmissziós-reflexiós) mérések segítségével igazoltam, hogy valóban Fabry-Perot-féle rezonancia eredménye a lumineszcencia spektrumban tapasztalt moduláció. Meghatároztam a rezonátor jósági tényezőjét és vonalszélességét, amely a vizsgált rezonátor rétegek közül a legjobbnál  $Q=35$  és  $\Delta\lambda=15$  nm [4].

## 5. A tézispontokhoz kapcsolódó tudományos közlemények:

- [1] M. Koós, M. Füle, M. Veres, S. Tóth and I. Pócsik,  
*Multi – Band Structure of Amorphous Carbon Luminescence*,  
Diamond and Related Materials **11**, (2002) 1115
- [2] S. Tóth, M. Veres and M.Koós,  
*Photoluminescence in carbon-based amorphous materials*,  
Optics and Electro-Optics Research Vol. 254, Eds: Albert V. Berzilla,  
NOVA Publishers (2007) pp. 225-247 (In Press)
- [3] S. Tóth, M. Veres, M. Füle, M. Koós,  
*Influence of layer thickness on the photoluminescence and Raman scattering of a-C:H prepared from benzene*,  
Diamond and Related Materials **15**, (2006) 967
- [4] S. Tóth, M. Veres, M. Füle, M. Koós,  
*Fabry-Perot resonance enhancement-inhibition of spontaneous light emission from a-C:H thin films*,  
Journal of Non-Crystalline Solids **352** (2006) 1336



## 6. További tudományos közlemények:

- [5] M. Koós, M. Füle, M. Veres, **S. Tóth** and I. Pócsik,  
*Composite Character of the Photoluminescence in Hydrogenated Amorphous, Carbon Films*,  
J. Non-Crystalline Solids **299-302** (2002) 852
- [6] M. Veres, **S. Tóth**, M. N. Jegenyés, A.P. Caricato, M. Füle, Z. Tóth, M. Koós and I. Pócsik,  
*Raman Spectra of Carbon Films Prepared by Pulsed Laser Deposition in Different atmospheres*,  
Proceedings of XVIIIth International Conference on Raman Spectroscopy,  
Ed. by J. Mink, G. Jalsovszky and G. Keresztury, (2002) 483-484
- [7] I. Pócsik, M. Veres, M. Füle, **S. Tóth**, M. Koós, J. Kokavecz, Z. Tóth and G. Radnóczy,  
*Carbon Nano-Particles Prepared by Ion-clustering in Plasma*,  
Vacuum **71** (2003) 171
- [8] **S. Tóth**, A.P. Caricato, M. Füle, M. Veres, M. Koós and I. Pócsik,  
*Electronic structure of pulsed laser deposited carbon thin films monitored by photoluminescence*,  
Diamond and Related Materials **12** (2003) 911
- [9] I. Pócsik, M. Veres, M. Füle, **S. Tóth**, M. Koós,  
*Specific Statistical Features of Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) Spectra of Graphite*,  
Journal of Non-Crystalline Solids **338-340** (2004) 496
- [10] M. Veres, M. Füle, **S. Tóth**, M. Koós, I. Pócsik,  
*Surface enhanced Raman scattering (SERS) investigation of amorphous carbon*,  
Diamond and Related Materials **13** (2004) 1412
- [11] M. Veres, M. Füle, **S. Tóth**, M. Koós, I. Pócsik, J. Kokavecz, Z. Tóth and G. Radnóczy,  
*Simultaneous preparation of amorphous solid carbon films, and their cluster building blocks*,  
Journal of Non-Crystalline Solids **351** (2005) 981-986

- [12] **S. Tóth**, M. Füle, M. Veres, M. Koós, I. Pócsik, J.R. Selman and D. Arcon, *Influence of amorphous carbon nano-clusters on the capacity of carbon black electrodes*, Thin Solid Films **482** (2005) 207-210
- [13] M. Veres, I. Pócsik, M. Koós, M. Füle, **S. Tóth**, A. Tóth, M. Mohai, I. Bertóti, *Raman scattering of ultra-high molecular weight polyethylene treated by plasma immersion ion implantation*, Thin Solid Films, **482** (2005) 211-215
- [14] M. Veres, M. Koós, **S. Tóth**, M. Füle, I. Pócsik, A. Tóth, M. Mohai, I. Bertóti, *Characterisation of a-C:H and oxygen-containing Si:C:H films by Raman spectroscopy and XPS*, Diamond and Related Materials, **14** (2005) 1051-1056
- [15] M. Füle, **S. Tóth**, M. Veres, I. Pócsik, M. Koós, *Two bands structure of the photoluminescence excitation spectrum of the  $\pi$  composite bands in a-C:H luminescence*, Diamond and Related Materials **14** (2005) 1041-1046
- [16] M. Füle, M. Karaszi, **S. Tóth**, M. Veres, J. Dobránszky, L. Major and M. Koós  
*Carbon based protective surface layers on alloys for coronary stents*, Poster presentation on the Diamond and Related Materials Conference, Toulouse, France, 2005
- [17] **S. Tóth**, M. Füle, M. Veres, M. Koós, I. Pócsik, A. Tóth, T. Ujvári, I. Bertóti, *Photoluminescence of ultra-high molecular weight polyethylene modified by fast atom bombardment*, Thin Solid Films **497/1-2** (2006) 279-283
- [18] M. Veres, M. Koós, N. Orsós, **S. Tóth**, M. Füle, M. Mohai, I. Bertóti *Incorporation of Si in a-C:H films monitored by infrared excited Raman scattering*, Diamond and Related Materials **15** (2006) 932-935
- [19] M. Veres, **S. Tóth**, M. Füle and M. Koós  
*Thickness dependence of the structure of a-C:H thin films prepared by rf-CVD evidenced by Raman spectroscopy*, Journal of Non-Crystalline Solids **352** (2006) 1348-1351

- [20] M. Füle, **S. Tóth**, M. Veres, M. Koós  
*Size of spatial confinement at luminescence centers determined from resonant excitation bands of a-C:H photoluminescence,*  
Journal of Non-Crystalline Solids **352** (2006) 1340-1343
- [21] **S. Tóth**, M. Füle, M. Veres, I. Pócsik and M. Koós  
*Supercapacitor electrodes made from mixture of amorphous carbon nanoparticles and carbon black,*  
Materials Science Forum **537-538** (2007) 263-267
- [22] M. Veres, **S. Tóth**, M. Füle, J. Dobránszky, L. Major and M. Koós  
*Raman analysis of diamond-like carbon films deposited onto corrosion resistant alloys used for coronary stent fabrication,*  
Materials Science **537-538** (2007) 277-283
- [23] J. Budai, **S. Tóth**, Z. Tóth, M. Koós  
*Diamond-like carbon films prepared by reactive pulsed laser deposition in hydrogen and methane ambient,*  
Applied Surface Science 253 (2007) 8220
- [24] **S. Tóth**, M. Veres, M. Füle, J. Dobránszky, L. Major, M. Koós  
*Carbon-based coatings for cardiovascular stents,*  
Poster presentation on the Fifth International Conference on Inorganic Materials, Ljubljana, Slovenia, 23-26. September 2006 (abstract book)
- [25] M. Veres, **S. Tóth**, M. Füle, J. Dobránszky, L. Major, M. Koós  
*Protective coating on coronary stents with functionalizable surface,*  
Poster presentation on the 20<sup>th</sup> European Conference on Biomaterials, Nantes, France, 27. -September 1. October 2006 (proceedings)
- [26] M. Koós, M. Veres, **S. Tóth** and M. Füle  
*Raman Spectroscopy of CVD Carbon Thin Films Excited by Near-infrared Light,*  
In: Carbon: the future material for advanced technology applications, Eds. G. Messina and S. Santangelo, Springer' series Topics in Applied Physics, (2005) pp. 415-437

