

Füle Miklós

**Fotolumineszcencia és optikai elnyelés a sávhatárok közelében
amorf szén vékonyrétegekben**

Ph.D. értekezés tézisei

Témavezető: Dr. Koós Margit, az MTA Doktora

MTA SZFKI
Budapest
2006

1. Bevezetés

Az anyagtudományi kutatások egyik új és fontos területe olyan anyagok előállítása, amelyek az alkalmazások igényeinek megfelelően könnyen tervezhetők. Ezen anyagok egyik csoportját alkotják a különböző típusú amorf vékonyrétegek, melyek a kristályos anyagra jellemző hosszútávú rendezettség hiánya miatt viszonylag egyszerűbben és sokkal gazdaságosabban állíthatók elő.

Az amorf szén vékonyrétegekkel kapcsolatos kutatásokat kezdetben az ösztönözte, hogy a gyémánt tulajdonságaihoz sokban hasonló tulajdonságokkal rendelkező vékonyrétegeket szándékoztak készíteni. Ezen törekvésnek megfelelően számos előállítási módszer került kidolgozásra. Kiderült, hogy egy adott technológián belül az előállítási paraméterek változtatásával az amorf szén rétegek több tulajdonságát igen széles tartományban lehet változtatni. Ahhoz azonban, hogy a kívánt tulajdonságú vékonyrétegeket lehessen előállítani, részletesen kell ismerni az a-C:H vékonyrétegek szerkezeti, valamint optikai és elektromos tulajdonságai közötti összefüggéseket és azt, hogy ezek milyen kapcsolatban vannak az előállítás paramétereivel.

A különböző optikai és elektronikai felhasználási lehetőségekkel összefüggésben a félvezető tulajdonságot mutató a-C:H rétegek sávhatárhoz közeli elektronállapotaira vonatkozó kutatások fontossá váltak. Ezek az elektronállapotok, amelyek a mozgékonyági élnél csatlakoznak a kiterjedt állapotokhoz, az amorf szerkezetben kialakuló kötэшossz és kötэшszög fluktuációk miatt különböző mértékben lokalizáltak. Különösen érdekesek ilyen szempontból az a-C:H vékonyrétegek, ugyanis bennük az sp^2 hibridizációjú szénatomok π és π^* elektronállapotai alkotják a sávnyúlvány állapotokat és azok kiszélesedését az sp^2 kötési szimmetria folytán kialakuló klaszterek méreteloszlása szabja meg.

A sávnyúlvány állapotok a félvezető vékonyrétegeknek a sávhatárhoz közeli abszorpcióját, az optikai tulajdonságait, a fotolumineszcenciáját és az elektromos transzportját döntően befolyásolják, így ezen makroszkopikus tulajdonságok vizsgálata alkalmas arra, hogy következtessünk ezen lokalizált elektronállapotok tulajdonságaira. Az abszorpció él alakjának és az optikai tilossáv szélességnek a meghatározása lehetővé teszi, hogy meghatározzuk a

sávnnyúlvány állapotok koncentrációját, energia szerinti eloszlását. A lumineszcencia spektroszkópia segítségével pedig azokat a lokalizált állapotokat lehet vizsgálni, amelyeken keresztül a sugárzó rekombináció megy végbe.

A dolgozatomban kifejtett kutatások fő vezérfonala az volt, hogy a különböző paraméterek mellett előállított a-C:H vékonyrétegek optikai tulajdonságait és fotolumineszcencia jellemzőit meghatározzam, és ezekből következtessenek a sávnnyúlvány elektronállapotaira.

2. Előzmények, célkitűzések

Az optikai elnyelést az alapabszorpció tartományában és nagyobb fotonenergiáknál több kutatócsoport is vizsgálta az a-C:H vékonyrétegekben. Ezek a kutatások nagyrészt különböző módszerekkel előállított amorf szén vékonyrétegeken történtek, ugyanakkor egy adott előállítási technológiával leválasztott szisztematikus mintasorozatokon nem vagy csak elvétve közölnek eredményeket az irodalomban. Tekintettel arra, hogy az a-C:H vékonyrétegeknek mind a kötés-, mind pedig az elektronszerkezete nagyon széles határok között változtatható, az előállítási paraméterek függvényében, a szerkezet valamint az optikai és más tulajdonságuk közötti összefüggés megértése céljából alapvető fontosságúak az ilyen szisztematikus vizsgálatok.

Az amorf szén vékonyrétegek atomi kötésszerkezete a szénatomok sp^3 és sp^2 hibridizációs állapota miatt inhomogén. Az sp^2 hibridizációjú szénatomok számára a kötési szimmetria miatt energetikailag kedvező a klaszterképződés, és ezek a klaszterek ágyazódnak be az sp^3 hibridizációjú atomok alkotta háromdimenziós térhálóba. Ez az atomi kötésszerkezet olyan elektronszerkezetet eredményez, ahol a Fermi nívóhoz közelebb elhelyezkedő sávnnyúlvány állapotok az sp^2 szénatomok π kötéseitől származnak, míg a σ kötéseknek megfelelő elektronállapotok távolabb helyezkednek el. Az sp^2 szénatomok koncentrációja, térbeli eloszlása és a rétegek hidrogéntartalma határozza meg döntően a sávnnyúlvány elektronállapotok koncentrációját és energia szerinti eloszlását. Így a kisebb fotonenergiáknál a $\pi-\pi^*$ optikai átmenetek vizsgálhatók, míg az ultraibolya tartományba eső nagyobb fotonenergiáknál van lehetőség arra, hogy a $\sigma-\sigma^*$ átmeneteket is vizsgáljuk.

Kutatásaim során ezért célul tűztem ki, hogy:

- *az 1-5 eV fotonenergia tartományban elvégzett optikai mérések segítségével meghatározom az a-C:H vékonyrétegek abszorpciós spektrumát, optikai tilossáv szélességét és törésmutatójának diszperzióját, valamint ezek változását a minták előállítási paramétereinek függvényében. Az atomi kötésszerkezetre vonatkozó infravörös elnyelési és Raman szórás eredményeket felhasználva megadom a megfigyelt változások kötésszerkezeti hátterét.*
- *megvizsgálom, hogy a hőkezelés milyen hatással van az előzőekben leírt tulajdonságokra.*
- *modellillesztés felhasználásával az optikai abszorpciós spektrumokból meghatározom a sávnyulvány állapotok koncentrációját és kiszélesedését.*

Az a-C:H vékonyrétegek inhomogén szerkezetével, az sp^2 hibridizációjú szénatomok alkotta nanoklaszterekkel függ össze, hogy e szén alapú filmek intenzíven lumineszkálnak szobahőmérsékleten. Ez a tulajdonság sokoldalú gyakorlati alkalmazást tesz lehetővé, ezért az a-C:H vékonyrétegek lumineszcenciájának egy intenzív kutatása kezdődött a rétegek fényemissziójának felfedezését követően. Vizsgálták a lumineszcencia spektrális eloszlását, a lumineszcencia sáv csúcshelyzetének függését az optikai tilossáv szélességtől és a gerjesztő fotonenergiától. Megállapították, hogy a lumineszcencia intenzitás jelentősen csökken a tilossáv szélesség csökkenésével és a kis tilossávú vékonyrétegekben már detektálhatósági küszöb alatt van. A lumineszcencia mechanizmusának felderítése céljából meghatározták a gerjesztési spektrumot, vizsgálták a lumineszcencia polarizációs tulajdonságait és az elektromos tér hatását a lumineszcencia intenzitásra, továbbá kinetikai méréseket végeztek a lumineszcencia élettartalom meghatározására. Ezen vizsgálatok alapján kialakult egy lumineszcencia modell, amely az sp^2 hibridizációjú klaszterekbe térbelileg bezárt elektron-lyuk párok sugárzó rekombinációjára épül.

A lumineszcencia spektrum nagy félértékszélessége miatt adódik a kérdés, hogy vajon több összetevője van-e a sávnak, vagy a kiszélesedést más mechanizmus okozza. Ehhez kapcsolódik az emissziós spektrum csúcs pozíciójának a változása a gerjesztő energiával, amelynek irodalmi magyarázata igencsak

megkérdőjelezhető. Ha a lumineszcencia spektrum összetett, akkor az emissziós-gerjesztési spektrumok részletes vizsgálata és annak megértése ugyancsak fontos. Érdekes kérdés, hogy mekkorák azok a gerjesztési spektrumból meghatározható nanoklaszter méretek, amelyekbe történő térbeli bezáródása az elektron-lyuk párnak, még sugárzó rekombinációt eredményez.

Ezek alapján a lumineszcencia kutatásainál a következő célokat tűztem ki:

- *A különböző előállítási paraméterek mellett készült a-C:H mintasorozatokon a lumineszcencia spektrum alakjának részletes vizsgálata abból a célból, hogy felderítsem a spektrum összetett szerkezetét.*
- *A lumineszcencia emissziós-gerjesztési spektrumok részletes vizsgálata és az összetevő sávok gerjeszthetőségének meghatározása.*
- *A sugárzóan rekombinálódó elektron-lyuk párok térbeli lokalizációs hosszának a kiszámítása az emissziós centrumok rezonáns gerjesztése alapján.*

3. Előállítási és vizsgálati módszerek

Az a-C:H vékonyrétegeket plazmaerősítéses kémiai gőzfázisú leválasztással készítettem szobahőmérsékletű kristályos szilícium lapkára, vagy üveg hordozóra. A hordozó felületét Ar plazmával tisztítottam, a réteget pedig metán gázban létrehozott plazmából választottam le. Az előállítás során egy adott plazmanyomásnál a hordozó önfeltöltődési feszültségét változtattam a becsatolt rádiófrekvenciás teljesítmény segítségével, és így készítettem mintasorozatokat.

Az optikai tulajdonságok meghatározását spektrálellipszométer (Woollam M 2000F) segítségével és transzmissziós mérésekből határoztam meg. Az ellipszométer 1-5 eV fotonenergia tartományban működik és lehetőség van a beesési szögek változtatására, ami nagy pontosságú méréseket tesz lehetővé. Az ellipszometriai mérések eredményeinek kiértékelésekor négy különböző modellt használtam. A különböző rétegvastagságú mintákon végzett transzmissziós mérésekből

szintén meghatároztam az abszorpciós spektrumokat és a modellszámítás eredményei ezekkel vettem össze.

A lumineszcencia tulajdonságok vizsgálatát egy olyan fluoriméteren végeztem, amely lehetővé tette a lumineszcencia spektrumok meghatározását 200-900 nm (6.19-1.37 eV) tartományban, míg a gerjesztés 200-600 nm (6.19-2.06 eV) határok közt volt változtatható. Így módon lehetővé vált, hogy egy adott gerjesztésnél részletesen vizsgáljam az emissziós spektrumot, ugyanakkor a gerjesztési hullámhossz változtatásával nyomon lehet követni az emissziós spektrum alakjának változását, új sávok megjelenését.

A minták szerkezetét az atomi kötések szintjén infravörös abszorpciós mérésekkel és Raman szórás vizsgálatokkal tanulmányoztam. Az infravörös méréseket egy Bruker IFS -28 Fourier transzformációs spektrométerrel végeztem, míg a Raman szórást 488 nm és 785 nm hullámhosszakon Renishaw 1000 típusú Raman mikroszkópon mértem.

4. Új tudományos eredmények

1. Meghatároztam a metán plazmából PECVD technológiával előállított a-C:H vékonyréteg mintasorozatok optikai abszorpciós spektrumait az alapabszorpció tartományában (1 - 5 eV), és vizsgáltam a leválasztási előfeszültség és a hőkezelés hatását a spektrumra. Megállapítottam, hogy a rétegek optikai abszorpciója kiszélesedik a kisebb energiák felé és a tilossáv szélesség pedig csökken a leválasztási előfeszültség növelésekor. Megmutattam, hogy hőkezelés hatására a rétegek abszorpciója megnő egy adott fotonenergiánál, és a tilossáv szélességük csökken. E változásokat összefüggésbe hoztam az atomi kötésszerkezeti jellemzőkkel [1].
2. Az optikai abszorpciós spektrumok és a törésmutató diszperziók felhasználásával meghatároztam az a-C:H vékonyrétegek sávhatárhoz közeli elektronállapotainak eloszlását és megállapítottam, hogy a π π^* sávok félértékszélessége megnő a leválasztási előfeszültséggel. Ez a kiszélesedés a π és π^* sávok közötti energiafelhasadást csökkenti és ezáltal a

tilossáv szélesség csökkenését eredményezi. A változás szerkezeti háttere az sp^2 kötések tartalmazó klaszterek méreteloszlásában bekövetkezett változás [1].

3. Metán plazmából PECVD módszerrel előállított a-C:H vékonyrétegek fotolumineszcencia spektrumának részletes vizsgálatával megállapítottam, hogy a lumineszcencia spektrum összetett szerkezetű az 1.5-3.5 eV fotonenergia tartományban. Kísérletileg felbontottam az összetett spektrumot komponenseire és megállapítottam, hogy azok pozíciója, félértékszélessége nem változik a rétegek előállítási paramétereivel. Ebből arra következtettem, hogy az egyes sávok adott lumineszcencia centrumhoz köthetők [2].
4. Az a-C:H rétegek háromdimenziós fotolumineszcencia emissziós-gerjesztési spektrumait vizsgálva kísérletileg megmutattam, hogy az egyes lumineszcencia emissziós sávok meghatározott küszöbhullámhossztól gerjeszthetők. Megmutattam, hogy a fő emissziós sáv relatív hatásfoka 270 nm (~4.59 eV) alatt csökken. Megmutattam továbbá, hogy az ultraibolya tartományba eső lumineszcencia sávok a leválasztási előfeszítés növekedésével intenzívebbek [3].
5. A lumineszcencia gerjesztési spektroszkópia segítségével meghatároztam, a komponens emissziós sávok gerjesztési spektrumait és megmutattam, hogy ezek két maximummal jellemezhetőek. A relatív hatásfokgörbék segítségével megmutattam, hogy a kis energiáknál lévő csúcs rezonáns tulajdonságot mutat, míg a nagyenergiájú csúcs mindig a tilossáv szélességnél nagyobb fotonenergia értéknél található [3,4].
6. A lumineszcencia gerjesztési spektrumok rezonancia tulajdonságát felhasználva meghatároztam a különböző emissziós sávokhoz tartozó sp^2 hibridizált szén atomok alkotta klaszterekben az elektron-lyuk pár lokalizációs hosszait. [4]

5. Publikációk

A tézispontok alapját képező publikációk

1. Koós M, Veres M, Tóth S, **Füle M**: 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
2. Koós M, **Füle M**, Veres M, Tóth S, Pócsik I: Composite character of the photoluminescence in hydrogenated amorphous carbon films, JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS, **299-302** (2002) 852
3. **Füle M**, Tóth S, Veres M, Pócsik I, Koós M: Two bands structure of the photoluminescence excitation spectrum of the composite bands in a-C:H luminescence, DIAMOND AND RELATED MATERIALS, **14** (2005) 1041
4. **Füle M.**, Budai J., Tóth S., Veres M., Koós M., Size of spatial confinement at luminescence centers determined from resonant excitation bands of a-C:H photoluminescence, JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS, (in press) (2006)

További cikkek

*Nánai L, **Füle M**, Bali K, Veres M, Koós M, Pócsik I*: Optical strength in UV region of amorphous carbon, DIAMOND AND RELATED MATERIALS, **11** (2002) 1106

*Koós M, **Füle M**, Veres M, Tóth S, Pócsik I*: Multi-band structure of amorphous carbon luminescence, DIAMOND AND RELATED MATERIALS, **11** (2002) 1115

Koós M, Veres **M**, **Füle** M, Pócsik I: Ultraviolet photoluminescence and its relation to atomic bonding properties of hydrogenated amorphous carbon, DIAMOND AND RELATED MATERIALS, **11** (2002) 53

*Pócsik I, Veres M, **Füle** M, Tóth S, Koós M, Kokavecz J, Tóth Z, Radnóczy G*: Carbon nano-particles prepared by ion-clustering in plasma, VACUUM, **71** (2003) 171

*Tóth S, Caricato AP, **Füle** M, Veres M, Koós M, Pócsik I*: Electronic structure of pulsed laser deposited carbon thin films monitored by photoluminescence, DIAMOND AND RELATED MATERIALS, **12** (2003) 911

*Pócsik I, Veres M, **Füle** M, Tóth S, Koós M*: Specific Statistical Features of Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) Spectra of Graphite, JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS, **338-340** (2004) 496

*Veres M, **Füle** M, Tóth S, Koós M, Pócsik I*: Surface enhanced Raman scattering (SERS) investigation of amorphous carbon, DIAMOND AND RELATED MATERIALS, **13** (2004) 1412

***Füle** M., H. Horn, Nánai L., T. F. George*: Step melting of crystalline and amorphous lead foils due to irradiation by UV laser pulses, APPLIED SURFACE SCIENCE, **236** (2004) 467

*Veres M, **Füle** M, Tóth S, Koós M, Pócsik I, Kokavecz J, Tóth Z, Radnóczy G*: Simultaneous preparation of amorphous solid carbon films, and their cluster building blocks, JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS, **351** (2005) 981

*Tóth S, **Füle** M, Veres M, Selman JR, Arcon D, Pócsik I, Koós M*: Influence of amorphous carbon nano-clusters on the capacity of carbon black electrodes, THIN SOLID FILMS, **482** (2005) 207

*Veres M, Pócsik I, Koós M, **Füle** M, Tóth S, Tóth A, Mohai M, Bertóti I*: Raman scattering of ultra-high molecular weight polyethylene treated by plasma immersion ion implantation, THIN SOLID FILMS, **482** (2005) 211

*Veres M, Koós M, Tóth S, **Füle M**, Pócsik I, Tóth A, Mohai M, Bertóti I:* Characterisation of a-C:H and oxygen-containing Si:C:H films by Raman spectroscopy and XPS, DIAMOND AND RELATED MATERIALS, **14** (2005) 1051

*Tóth S, **Füle M**, Veres M, Koós M, Pócsik I, Tóth A, Ujvári T, Bertóti I:* Photoluminescence of ultra-high molecular weight polyethylene modified by fast atom bombardment, THIN SOLID FILMS, **497** (2006) 279

*Tóth S, Veres M, **Füle M**, Koós M:* Influence of layer thickness on the photoluminescence and Raman scattering of a-C:H prepared from benzene, DIAMOND AND RELATED MATERIALS, (in press) (2006)

*Veres M, Koós M, Orsós N, Tóth S, **Füle M**, Mohai M, Bertóti I:* Incorporation of Si in a-C:Si:H films monitored by infrared excited Raman scattering, DIAMOND AND RELATED MATERIALS, (in press) (2006)

*Tóth S., Veres M., **Füle M.**, Koós M.,* Fabry-Perot resonance enhancement-inhibition of spontaneous light emission from a-C:H thin films, JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS, (in press) (2006)

*Veres M., Tóth S., **Füle M.**, Koós M.,* Thickness dependence of the structure of a-C:H thin films prepared by rf-CVD evidenced by Raman spectroscopy, JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS, (in press) (2006)