

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ**

Коншина Е.А.

**АМОРФНЫЙ ГИДРОГЕНИЗИРОВАННЫЙ
УГЛЕРОД И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ
В ОПТИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВАХ**



Санкт-Петербург

2010

Коншина Е.А. Аморфный гидрогенизированный углерод и применение его в оптических устройствах. – СПб: СПб НИУ ИТМО, 2010.– 91 с.

В монографии представлены результаты экспериментальных исследований структуры и свойств аморфного гидрогенизированного углерода оптическими методами. Приводятся оригинальные результаты, полученные с помощью инфракрасной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света и адсорбционной спектроскопии в видимой области спектра, пленок, полученных химическим осаждением из паров углеводородов с помощью плазмы тлеющего разряда на постоянном токе. Обсуждаются особенности ближнего и среднего порядка атомной структуры тонких пленок аморфного углерода, а также их электронная структура, оптические и электрические свойства. Приводятся результаты исследования возможности их использования для защиты и просветления оптических элементов инфракрасной техники и лазеров, а также в качестве светоблокирующих и ориентирующих слоев в оптических жидкокристаллических устройствах. Монография предназначена для специалистов в области физики конденсированных сред, а также для аспирантов и магистров физико-технических специальностей.

Монография подготовлена при поддержке Рособразования (гранты РНП 2.1.1./2166 и РНП 2.1.1./2532). Рекомендована к изданию Ученым Советом Центра «Информационные оптические технологии» Протокол Совета № 4 от 25 октября 2010г.



В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, которым присвоена категория «Национальный исследовательский университет». Министерством образования и науки Российской Федерации была утверждена Программа развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики» на 2009–2018 годы.

© Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, 2010

© Коншина Е.А., 2010

ОГЛАВЛЕНИЕ

Обозначения и сокращения.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК АМОРФНОГО ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО УГЛЕРОДА ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ	8
§ 1.1. Колебательные спектры пленок.....	9
§ 1.2. Исследование наноструктуры пленок с помощью резонансной КР спектроскопии.....	19
ГЛАВА 2. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ТОНКИХ ПЛЕНОК <i>a</i> -C:H	
§ 2.1. Спектры электронного поглощения, связанные с π - π^* переходами.....	25
§ 2.2. Край оптического поглощения и ширина оптической щели пленок.....	28
§ 2.3. Особенности электронной структуры пленок.....	31
ГЛАВА 3. ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК <i>a</i> -C:H	
§ 3.1. Оптические постоянные и влияние на них условий осаждения. пленок.....	36
§ 3.2. Дисперсия оптических постоянных пленок в ИК области спектра.....	39
§ 3.3. Соотношение между оптическими и электрическими свойствами пленок.....	40
ГЛАВА 4. ПРИМЕНЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК <i>a</i> -C:H В ОПТИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВАХ	
§ 4.1. Просветляющие и защитные покрытия для элементов инфракрасной оптики.....	44
§ 4.2. Светоблокирующие слои для видимой области спектра.....	53
§ 4.3. Ориентирующие жидкие кристаллы слои на основе аморфного углерода.....	61
§ 4.3.1. Бесконтактные способы получения анизотропии поверхности.....	62
§ 4.3.2. Физико-химическая природа ориентирующих свойств поверхности аморфного углерода.....	67
§ 4.3.3. Электрооптические свойства устройств.....	73
ЛИТЕРАТУРА.....	78

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

P – давление в вакуумной камере

I – ток разряда

U –напряжение

d – толщина пленки

α – линейный коэффициент поглощения

ν – частота колебания

n – показатель преломления

k – показатель поглощения

r – скорость осаждения пленок

T – оптическое пропускание

R – коэффициент отражения

W – мощность тлеющего разряда

λ_g – длина волны возбуждающего КР излучения

J – интенсивность полосы поглощения

J_B/J_A – отношение интенсивностей основных полос в спектре КР

A – поглощение покрытия

E – энергия фотона

E_{04} – значение энергии, соответствующее $\alpha = 10^4 \text{ см}^{-1}$

E_T – ширина оптической щели Тауца

ρ – удельное сопротивление пленки

q – плотность мощности потока лазерного излучения

ξ – тепловое сопротивление

I_m – темновой ток полупроводника

I_ϕ – фототок полупроводника

θ_p – угол наклона директора жидкого кристалла

$\Delta\Phi$ – фазовая задержка света

U_{th} – порог электрооптического эффекта

U_{LC} – эффективное напряжение на ЖК слое

ϵ_{LC} – эффективная диэлектрическая постоянная для ЖК слоя

ϵ_{AL} – диэлектрическая постоянная ориентирующего слоя

d_{AL} – толщина ориентирующего слоя

d_{LC} – толщина ЖК слоя

CVD – (chemical vapor deposition) – химическое осаждение паров

a -C:H – аморфный гидрогенизированный углерод

DLC – (diamond-like carbon) алмазоподобный углерод

KP – комбинационное рассеяние

ЭПР - электронный парамагнитный резонанс.

МНПВО – многократно нарушенное полное внутренне отражение

ВАХ – вольтамперные характеристики

a -Si:H – аморфный гидрогенизированный кремний

a -Si:C:H – аморфный гидрогенизированный карбид кремния

ITO – (Indium Tin Oxide) покрытие на основе окислов In_2O_3 и SnO_2

ДЭ – дифракционная эффективность

ЖК – жидкие кристаллы

НЖК – нематические жидкие кристаллы

СЖК – смектические жидкие кристаллы

ППО – плазменно-полимеризованный октан

ПВС – поливиниловый спирт

ПИ – полиимид

GeO – моноокись германия

HfO – моноокись гафния

ВВЕДЕНИЕ

Технология химического осаждения паров (chemical vapor deposition – CVD) с помощью низкотемпературной плазмы тлеющего разряда является одной из перспективных нанотехнологий получения новых тонкопленочных материалов. В ее основе лежат процессы разложения газообразных химических соединений в результате воздействия ионов плазмы. Возможность управления кинетикой формирования структуры пленки в CVD-процессе при низких температурах с помощью параметров тлеющего разряда (давления паров, напряжения и тока разряда) позволяет, варьируя условия конденсации, изменять состав, плотность упаковки атомов и физические свойства пленок в широком интервале.

Тонкие пленки аморфными углерода, содержащие связанный водород, называют гидрогенизированными пленками (*a*-C:H). Эти пленки представляют собой материал, оптические, электрические и механические свойства которого можно варьировать в широких пределах в процессе их получения, что открывает большие возможности применения этих пленок в различных устройствах, включая оптические. Сочетание прозрачности в ИК области спектра с механической прочностью и химической стойкостью у пленок *a*-C:H с показателем преломления близким алмазу (алмазоподобных) позволяет использовать их в оптических элементах лазеров, инфракрасной технике и других оптических устройствах в качестве защитных и просветляющих покрытий оптических элементов. Тонкие пленки *a*-C:H, поглощающие в видимой области спектра, применяются для осуществления оптической развязки между записывающим и считывающим светом в оптических жидкокристаллических модуляторах света отражательного типа. Прозрачные в видимой области спектра полимероподобные пленки *a*-C:H применяются в качестве ориентирующих слоев для жидких кристаллов.

Об интересе к исследованиям материалов на основе углерода, включая алмазоподобные тонкие пленки, свидетельствует ежегодное, начиная с 1990 года, проведение европейской и международной конференций по этой тематике. В настоящее время, наряду с интенсивным развитием и совершенствованием методов получения аморфных углеродных пленок с разными свойствами, уделяется большое внимание исследованиям особенностей их структуры и влияния ее на оптические, электрические, механические и другие свойства, а также ведется поиск новых применений макроскопических свойств таких пленок. Результаты исследований в области алмазных, алмазоподобных и других углеродных материалов публикуются в журналах «Diamond & Related materials», «Thin Solid Films» (Издательство Elsevier) и других зарубежных и отечественных изданиях.

Монография состоит из четырех глав, посвященных исследованиям структуры, оптических и электрических свойств тонких пленок аморфного гидрогенизированного углерода и их применению в оптических устройствах. Приводятся оригинальные результаты исследования пленок, полученных из паров углеводородов в CVD-процессе с помощью плазмы тлеющего разряда на постоянном токе. В первой главе рассказывается об особенностях ближнего и среднего порядка структуры тонких пленок a -C:H и результатах их исследования с помощью методов ИК спектроскопии и комбинационного рассеяния света. Вторая глава посвящена результатам исследования электронной структуры пленок с помощью адсорбционной спектроскопии в видимой области спектра. В третьей главе приводятся результаты исследования оптических и электрических свойств a -C:H пленок и обсуждается их корреляция. Четвертая глава посвящена применению пленок для защиты и просветления оптических элементов инфракрасной техники и лазеров, а также в оптических жидкокристаллических устройствах в качестве светоблокирующих и ориентирующих слоев.

ГЛАВА 1. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК АМОРФНОГО ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО УГЛЕРОДА ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Кристаллические формы углерода, алмаз и графит, хорошо изучены. Атомы углерода в алмазе находятся в sp^3 валентном состоянии гибридизации электронных оболочек, образуя тетраэдрические σ -связи с четырьмя соседними атомами. Графит состоит из атомов углерода в sp^2 валентном состоянии, имеющих σ -связи с тремя соседними атомами в плоскости и слабую π -связь перпендикулярно этой плоскости. В аморфном углероде, кроме атомов углерода в sp^3 и sp^2 валентном состоянии гибридизации, присутствуют атомы в sp -состоянии, характерные для карбиновых форм углерода. К разновидностям карбиновых форм углерода относятся частично сшитые пространственные полимеры регулярного и нерегулярного строения со значительным преобладанием протяженных фрагментов линейно полимеризованного углерода. Первичными фрагментами структуры карбиновых форм углерода являются цепочечные участки между двумя ближайшими узлами разветвления. Наряду с двухфункциональными узлами в карбинах допускаются трех- и четырехфункциональные узлы [1].

В первых моделях структуры алмазоподобных пленок a -C:H их уникальные свойства объяснялись особенностями ближнего порядка структуры по аналогии с известными кристаллическими формами углерода алмазом и графитом. По результатам исследования ИК спектров пленок a -C:H, в которых доминировали СН группы в sp^3 валентном состоянии, была предложена сетчатая модель структуры алмазоподобных пленок, в которой атомы углерода в sp^3 -состоянии гибридизации электронных оболочек расположены в узлах сетки [2]. Атомы углерода в sp^2 и sp валентных состояниях в этой модели рассматривались как примеси, нарушающие порядок структуры. Однако эта модель не объясняла поглощение алмазоподобных пленок a -C:H, наблюдаемое в видимой области спектра. Удовлетворительное объяснение этого артефакта дала модель структуры, предложенная Мак-Кензи с коллегами [3], в которой атомы углерода в sp^3 валентном состоянии соединяли графитовые слои или полициклические ароматические группы, ориентированные случайным образом, обеспечивая тем самым механическую прочность a -C:H пленок. Эта модель допускала существование в пленках кластеров атомов углерода в sp^2 валентном состоянии.

В модели аморфного углерода, предложенной Робертсоном [4], свойства аморфного углерода определяются не ближним, а средним порядком или наноструктурой углеродных кластеров. Согласно

кластерной модели ароматические или иначе графитоподобные структуры, состоящие из атомов в sp^2 -состоянии, так называемые π -связанные атомные кластеры, распределены внутри sp^3 связанной матрицы [4-7]. При этом сильные σ -связи контролируют ближний порядок сетки, длину и углы связей скелета, в то время как π -связи способствуют кластеризации атомов в sp^2 -состоянии и определяют средний порядок структуры.

§ 1.1. Колебательные спектры пленок

На дифрактограмме, полученной с помощью рентгеноструктурного анализа, алмазоподобной пленки a -C:H с показателем преломления, равным 2,4, наблюдалось два близкорасположенных галлообразных кольца. При этом выявленные рефлексы не соответствовали известным кристаллическим формам углерода [8]. Вместе с тем использование оптических методов исследования таких пленок, таких как ИК спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) позволяет выяснить ближний и средний (протяженностью в несколько нанометров) порядок структуры пленок a -C:H.

Характерной особенностью ИК спектров тонких пленок a -C:H, полученных химическим осаждением паров углеводородов в плазме тлеющего разряда, является присутствие широкой полосы поглощения в интервале от 3100 до 2700 см^{-1} , обусловленной валентными колебаниями СН, CH_2 , CH_3 групп [3, 9-13]. Разложением этой полосы поглощения на отдельные полосы, соответствующие колебаниям СН-групп в разных валентных состояниях, можно получить информацию о ближнем порядке структуры пленок [2, 3, 8-13]. Результаты, полученные при разложении полосы валентных колебаний СН-групп, согласуются с данными, полученными другими методами, такими как ядерный магнитный резонанс, масс-спектроскопия и спектроскопия потерь электронов [11, 14].

Изменение спектральных зависимостей коэффициента поглощения α от длины волны λ в области от 3100 до 2700 см^{-1} для пленок a -C:H толщиной d от 0,3 мкм до 1,5 мкм иллюстрирует рис. 1. Пленки осаждались из паров ацетилена на подложки, изготовленные из монокристаллического германия, с помощью плазмы тлеющего разряда на постоянном токе. Зависимости, показанные на рис. 1, были получены из спектров пропускания пленок путем расчета коэффициента поглощения по закону Ламберта-Бера.

В таблице 1 приведены частоты колебаний ν и соответствующая каждой из них полуширина полосы $\Delta\nu/2$, рассчитанная методом последовательных приближений путем сопоставления экспериментальных

и теоретических кривых пропускания [8]. Значения полуширины отдельных колебаний для расчета были взяты из работы [2].

Таблица 1. Частота и полуширина отдельных валентных колебаний СН-групп в полосе поглощения от 3100 до 2700 см^{-1}

Группа и тип связи	$\nu \text{ см}^{-1}$		$\Delta\nu/2 \text{ см}^{-1}$	
	[9]	[2]	[9]	[2]
СН sp^1	3300	3300	360	44
СН sp^2 (аром.)	3050	3045	68	68
СН sp^2 (олеф.)	3000	3000	78	78
СН sp^3	2920	2920	88	88
СН ₂ sp^3	2850	2850	78	78

На интенсивность и форму полосы валентных колебаний СН-групп существенное влияние оказывают условия приготовления пленок α -С:Н: величина отрицательного потенциала и выбор исходного углеводорода [8, 20], мощность разряда [21], давление в вакуумной камере [8, 22], а также температура газа и последующий отжиг пленок [3, 22].

Для спектров пленок толщиной 0,3–0,4 мкм характерна симметричная полоса поглощения около 2920 см^{-1} (рис. 1, а), связанная с асимметричными колебаниями СН-групп в sp^3 валентном состоянии. С увеличением толщины пленок до 1 мкм эта полоса уширяется в результате появления дополнительных полос (рис. 1, б): с максимумами, соответствующими 2850 см^{-1} для СН₂-групп в sp^3 валентном состоянии и вблизи 3000 см^{-1} и 3050 см^{-1} для полностью симметричных колебаний СН-групп в sp^2 -состоянии. Последние полосы выражены очень слабо в отличие от тех же полос, наблюдаемых в спектрах α -С:Н пленок, полученных из бензола [2].

Изменения, наблюдаемые в полосе поглощения валентных колебаний СН-групп, связаны с изменением условий конденсации пленок в плазме тлеющего разряда на постоянном токе. В результате непрерывной бомбардировки поверхности положительными ионами, вблизи нее формируется объемный заряд, влияние которого возрастает с ростом толщины диэлектрической α -С:Н пленки. Формирование этого объемного заряда снижает энергию ионов, участвующих в процессе конденсации, и вызывает структурную неоднородность α -С:Н пленки, о чем свидетельствует уширение полосы поглощения с ростом ее толщины, как видно на рис. 1, б.

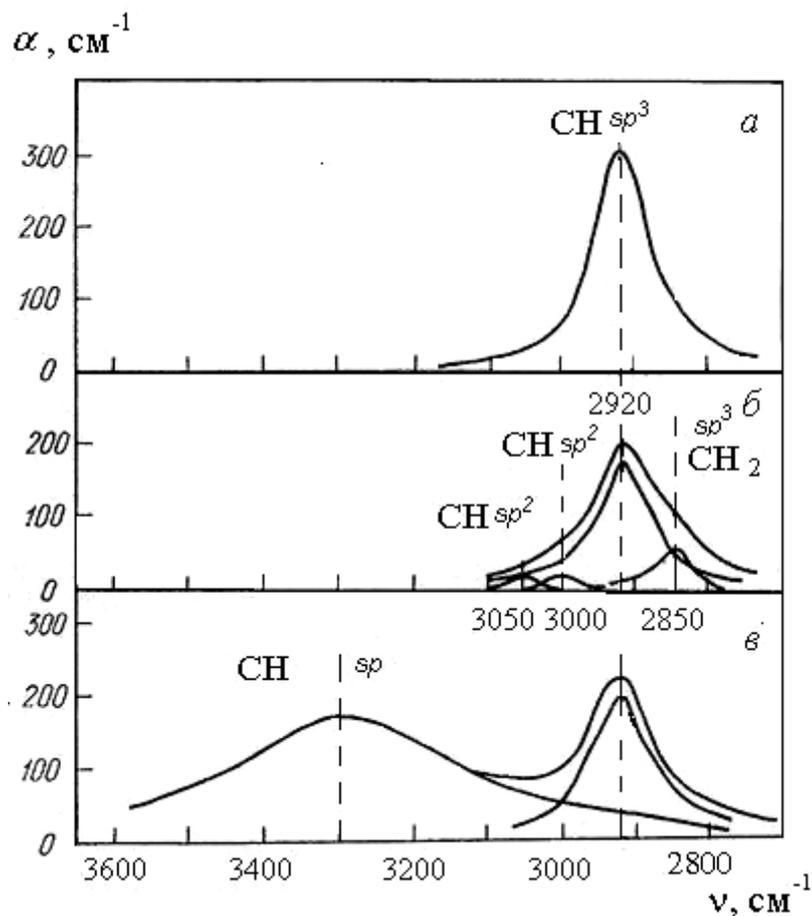


Рис. 1. Полоса поглощения валентных колебаний СН-групп в ИК спектрах пленок a -C:H, полученных в разных условиях: а) $P = 0,03$ Па, $U = 800$ В, $d = 0,34$ мкм; б) $P = 0,03$ Па, $U = 1200$ В, $d = 1,1$ мкм; в) $P = 0,3$ Па, $U = 1200$ В, $d = 1,3$ мкм.

С увеличением давления (P) ацетилена в вакуумной камере до 0,3 Па повышается концентрация нейтральных молекул ацетилена, участвующих в процессе формирования пленок, что приводит к появлению в спектре (рис. 1, в) полосы около 3300 см^{-1} , соответствующей колебаниям атомов углерода в sp валентном состоянии. Уширение этой полосы по сравнению с молекулярным спектром (табл. 1) связано с полимеризацией молекул ацетилена адсорбированных на подложках, и образованием одномерных цепей [23]. Полоса валентных колебаний СН-групп в sp -состоянии наблюдалась и в спектрах пленок, полученных из бензола [2]. Однако в этом случае ее появление связано с деструкцией бензольных колец в плазме и образованием фрагментов $-C\equiv C-$ с тройной связью. Характер изменений, наблюдаемых на рис. 1, свидетельствует о том, что на интенсивность и форму полосы поглощения влияют не только параметры тлеющего разряда: давление P и

межэлектродное напряжение U в процессе осаждения, но и толщина осаждаемых a -C:H пленок [8].

Процесс осаждения a -C:H пленки не возможен без стадии адсорбции нейтральных молекул и их радикалов на подложку. Ионизированные молекулы газа и продукты их деструкции в плазме взаимодействуют с частицами, адсорбированными на поверхности подложки. Во время конденсации в плазме тлеющего разряда происходят процессы, связанные с соединением, разрушением и сшиванием отдельных фрагментов структуры пленки при непрерывном воздействии на нее положительных ионов. Это сопровождается десорбцией продуктов реакции и слабосвязанных с поверхностью атомов и частиц. Скорость протекания процессов на поверхности подложки определяется энергией ионов и концентрацией нейтральных молекул и углеводородных радикалов в плазме. Изменяя условия конденсации (межэлектродное напряжение разряда и давление паров в вакуумной камере), можно варьировать свойства a -C:H пленок.

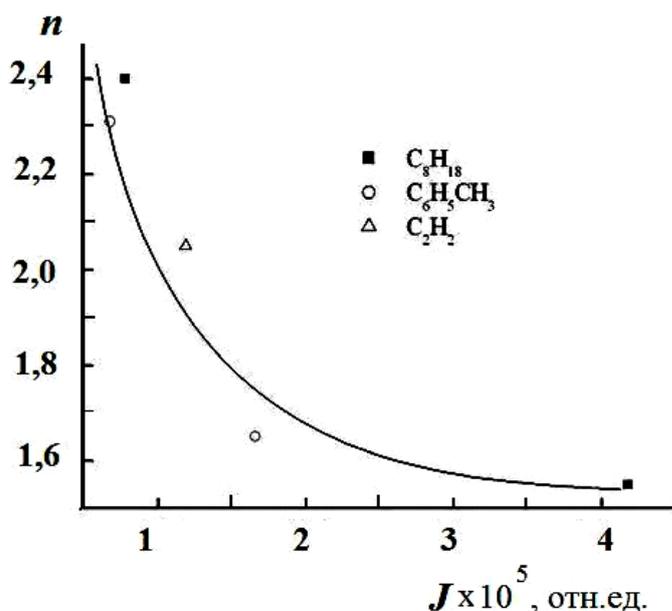


Рис. 2. Изменение показателя преломления пленок a -C:H в зависимости от интегральной интенсивности полосы с максимумом около 2900 см^{-1} в ИК спектрах.

Доминирование асимметричных колебаний СН-групп в sp^3 валентном состоянии в ИК спектрах аморфных углеродных пленок [2, 8, 24-25] связано с высокой активностью этих колебаний, вызванной случайным расположением таких групп в структуре, что приводит к увеличению их дипольного момента. Было показано, что с повышением интегральной интенсивности полосы поглощения с максимумом вблизи

2900 см⁻¹, показатель преломления пленок экспоненциально убывает от 2,4 до 1,55, как видно на рис. 2. Из этого следует, что с уменьшением содержания СН-групп в *sp*³-состоянии, плотность упаковки структуры пленок *a*-С:Н повышается.

Сравнение содержания водорода в *a*-С:Н пленках, полученных путем расчета интегральной интенсивности полосы поглощения, соответствующей валентным колебаниям СН-групп, с данными, полученными с помощью химического полумикроанализа этих пленок, показало, что содержание связанного водорода в пленках больше, чем следует из этого расчета. Это указывает на то, что в пленках связанный водород может присутствовать в составе СН-групп в *sp*² валентном состоянии.

Исследование колебательных спектров пленок *a*-С:Н в более широком интервале частот от 4000 см⁻¹ до 1000 см⁻¹ дает дополнительную информацию о структуре их ближнего порядка [2, 8, 9, 14, 20-22, 26-28]. Устранить влияние сильного интерференционного эффекта при исследовании ИК спектров пленок *a*-С:Н на германии (или кремнии) можно, используя метод многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО), который одновременно позволяет увеличить интенсивность слабых полос поглощения в колебательных спектрах тонких пленок *a*-С:Н [29, 30].

Для получения спектров МНПВО пленки осаждались на поверхность специальных призм, изготовленных из монокристаллического германия. Эти призмы обеспечивали 12-тикратное отражения ИК излучения от плоской поверхности призмы под углом 45°. Условия процесса получения образцов *a*-С:Н пленок из паров ацетилена в плазме на постоянном токе, а также толщина и скорость осаждения *r* пленок приведены в таблице 2 [29]. На рис. 3 показаны ИК спектры этих образцов пленок.

Таблица 2. Параметры процесса конденсации пленок *a*-С:Н из ацетиленовой плазмы

№ образца	<i>U</i> , В	<i>P</i> , Па	Плотность тока на подложке, мА/см ²	<i>d</i> , нм	<i>r</i> , Å/с
1	900	0,03	0,15	300	10,5
2	900	0,3	0,4	300	10
3	600	0,07	0,04	500	5,5
4	на аноде 1200	1,3	Плавающий потенциал	100	0,7

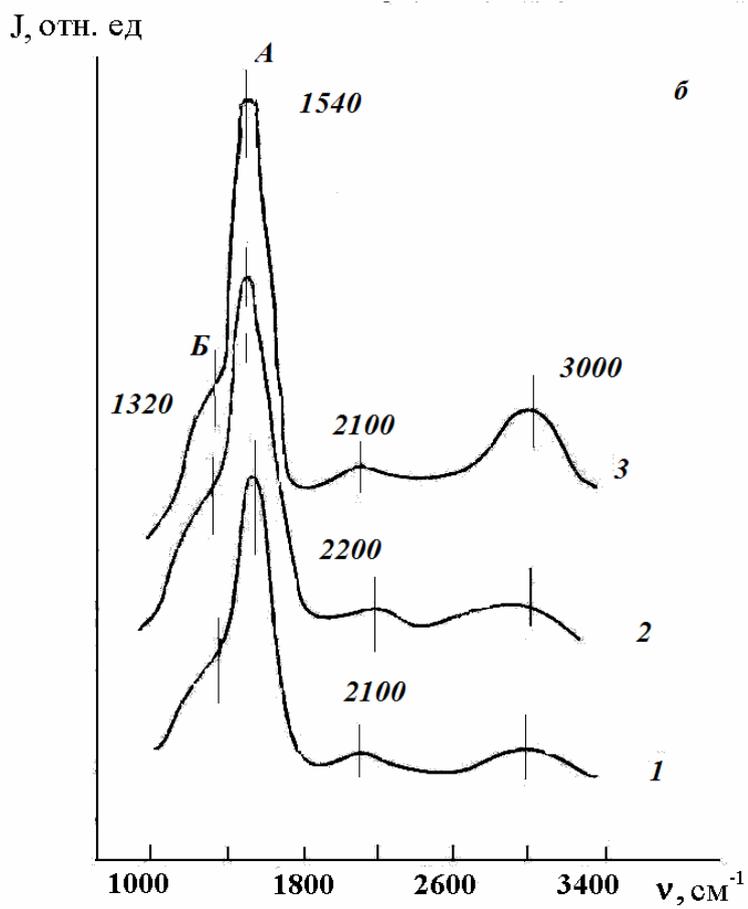
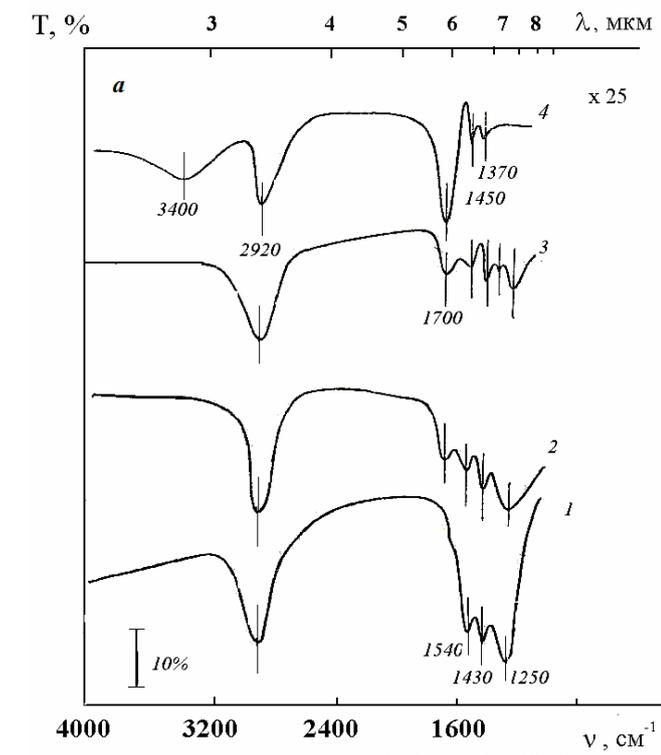


Рис. 3. Спектры МНПВО (а) и спектры КР пленок а-С:Н (б).

В колебательных спектрах всех пленок, приведенных на рис. 3, *a* наряду с валентными колебаниями СН-групп, присутствует структурированная полоса в интервале 1800–1000 см⁻¹. В спектрах образцов 1–3 (табл. 2) наблюдаются полосы 1540 и 1250 см⁻¹, интенсивность которых снижается с уменьшением энергии ионов независимо от давления ацетилен в процессе конденсации (кривые 2 и 3, рис. 3, *a*). Однако эти полосы отсутствовали в спектре пленки, полученной на изолированной подложке, находящейся под плавающим потенциалом (кривая 4, рис. 3, *a*). Полоса 1250 см⁻¹, регистрируемая в спектрах пленок *a*-С:Н, связана с колебаниями 4-х координированных атомов углерода и имеет ту же природу, что и полоса в спектрах сложных органических молекул [31]. Интенсивность полосы 1250 см⁻¹ в спектрах рис. 3, *a* не коррелирует с изменением интенсивности полосы валентных колебаний 2920 см⁻¹. Из чего можно заключить, что в структуре пленок присутствуют 4-х координированные атомы углерода в *sp*³ валентном состоянии, являющиеся узлами сложных разветвлений, наряду с атомами углерода в составе концевых СН-групп. Деформационным колебаниям СН-групп на рис. 3, *a* соответствуют полосы 1450–1430 см⁻¹ и 1370 см⁻¹, которые характерны для всех пленок, полученных из различных углеводородов в CVD-процессе с помощью плазмы. Понижение интенсивности полосы 1250 см⁻¹, в спектрах на рис. 3, *a* у образцов 1–3 (табл. 2) и отсутствие этой полосы у образца 4, свидетельствуют об уменьшении разветвленности структуры пленок, что приводит к росту их адсорбционной способности по отношению к кислороду и воде.

Одновременно с уменьшением интенсивности полос 1540 и 1250 см⁻¹ в спектрах 2–4 на рис. 3, *a* появляется полоса 1700 см⁻¹, обусловленная валентными колебаниями карбонильной группы. Максимальная интенсивность этой полосы характерна для образца 4 (табл. 2), в спектре которого присутствовала также полоса, обусловленная валентными колебаниями гидроксильной группы 3400 см⁻¹. Появление полос 1700 см⁻¹ и 3400 см⁻¹ вызвано хемосорбцией кислорода и воды из окружающей атмосферы после извлечения образцов из вакуумной камеры что возможно, только при наличии микропор и уменьшении плотности исследуемых пленок.

На рис. 3, *b* приведены спектры, полученные для образцов 1–3 (табл. 2), при возбуждении КР излучением с $\lambda_e = 488$ нм [30]. Спектр КР образца 4 получить не удалось. При возбуждении КР у этого образца наблюдалась интенсивная люминесценция со спектральной интенсивностью, в 20 раз превышающей интенсивность комбинационного рассеяния. Это говорит о существенном отличии структуры образца 4 от других исследованных образцов. При изменении условий получения пленок максимум полосы ~1540 см⁻¹ в спектре КР на рис. 3, *b* оставался

без изменения, в то время как максимум выделенной полосы около $\sim 1320 \text{ см}^{-1}$ смещался. Слабые полосы $2100\text{--}2200 \text{ см}^{-1}$, присутствующие в КР спектрах пленок, относятся к колебаниям моно- и дизамещенных ацетиленов [32], характерным для карбинов [33] и полидиацетиленов [34]. В то же время, полоса $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$ отвечает составному тону основных полос [35].

Сравнение ИК (рис. 3, *а*) и КР (рис. 3, *б*) спектров пленок показало, что единственной общей полосой для них является полоса 1540 см^{-1} , слабая в ИК и наиболее интенсивная в КР спектрах. Эта полоса связана с полносимметричными колебаниями сопряженных кратных связей в плоскости и характерна для КР спектров пленок полиацетилена, содержащих длинные полиеновые цепи [23].

Исследование ИК спектров *a*-С:Н пленок с показателем преломления $n = 2,3\text{--}2,4$, полученных из разных углеводородов, показало, что в них не наблюдается каких-либо существенных различий. На рисунке 4, *а* приведены ИК спектры МНПВО *a*-С:Н пленок, полученных из паров толуола (1), октана (2) и циклогексана (3) в интервале давлений $0,01\text{--}0,03 \text{ Па}$ и мощности разряда $10\text{--}13 \text{ Вт}$. Эти спектры подобны спектрам *a*-С:Н пленок, полученных из ацетилена [31] и бензола [14]. При уменьшении мощности разряда в 5 раз от 10 Вт до 2 Вт показатель преломления для пленок, полученных из паров толуола (4) и октана (5) при давлении в вакуумной камере $\sim 0,3 \text{ Па}$, уменьшался до $1,64$ и $1,55$. ИК спектры этих пленок показаны на рис. 4, *б*.

Для колебательных спектров пленок *a*-С:Н, показанных на рис. 4, *а* и *б*, кроме полосы валентных колебаний СН-групп, в интервале частот $1800\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ можно выделить пики валентных колебаний карбонильных групп, одинарных С–С, и двойных С=С связей, а также деформационных колебаний СН-групп. О присутствие в пленках атомов углерода sp^2 -состоянии свидетельствуют полосы 1540 и 1600 см^{-1} , соответствующие колебаниям сопряженных кратных связей в полиеновых цепях и полициклических ароматических кольцах. Слабые полосы вблизи 1900 и 2100 см^{-1} связаны с колебаниями ($\text{--C}\equiv\text{C--}$) связей в цепях полиинового типа, что указывает на присутствие атомов углерода в sp -состоянии в структуре *a*-С:Н пленок.

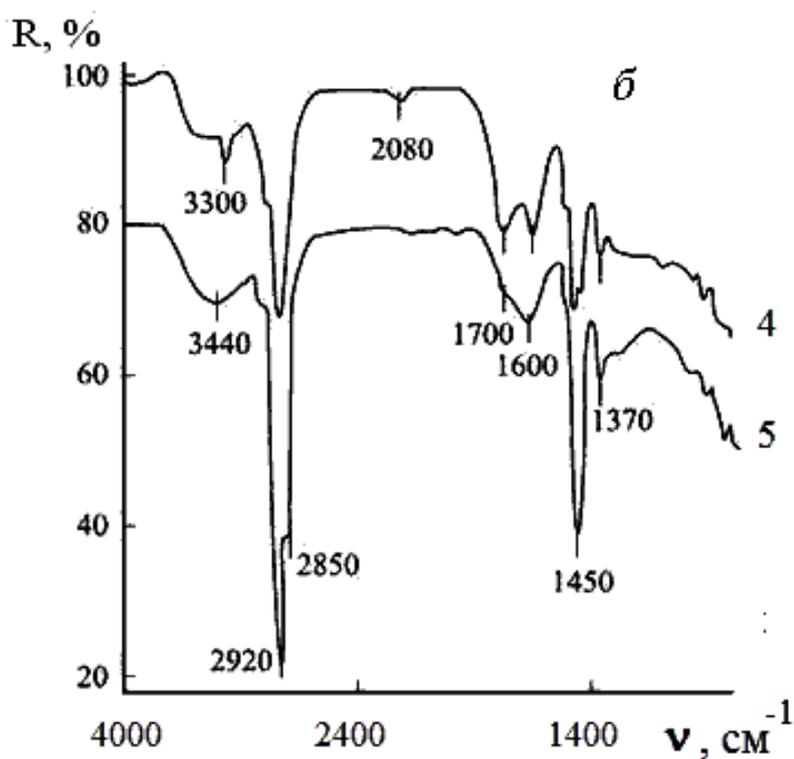
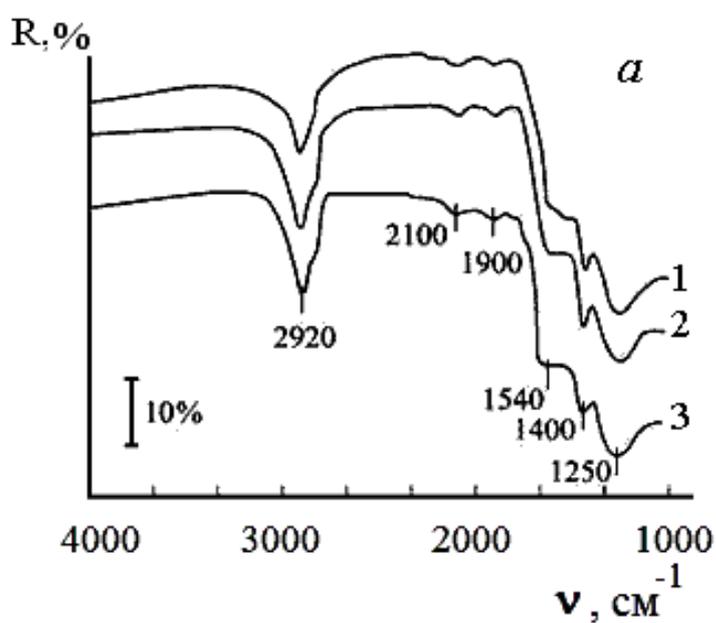


Рис. 4. ИК спектры МНПВО a -C:H пленок (а), приготовленных из толуола (1), октана (2) и циклогексана (3) при $P = 0,01$ – $0,03$ Па и $W = 10$ – 13 Вт; (б) приготовленных из толуола (4) и октана (5) при $P = 0,3$ Па и $W = 2$ Вт.

В таблице 3 даны частоты полос поглощения, наблюдаемых в ИК спектрах пленок a -C:H, их идентификация и интенсивность.

Отличительной особенностью спектров пленок α -С:Н с $n \geq 2$ является присутствие в них полосы вблизи 1250 см^{-1} , обусловленной колебаниями С–С связей в узлах разветвления структуры, которая отсутствует в спектрах пленок с $n \ll 2$. Уменьшение интенсивности полосы 1250 см^{-1} в ИК спектрах пленок α -С:Н сопровождается ростом интенсивности полосы 1700 см^{-1} , связанной с хемосорбцией углекислого газа.

Таблица 3. Частоты, интенсивность и природа колебаний в ИК спектрах α -С:Н пленок в интервале $4000\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$

Частота, см^{-1}	Природа колебания	Интенсивность	
		$n > 2$	$n < 1,7$
~3400	ν (–ОН)		средняя
3300	ν ($\equiv\text{CH}$)		слабая
3100	ν ($=\text{CH}$) аром. sp^2	слабая	"
3050	ν^{as} ($=\text{CH}$) аром. sp^2	"	"
3000	ν ($=\text{CH}$) олиф. sp^2	"	"
2920	ν^{as} (–СН) sp^3	сильная	сильная
2850	ν^s (–СН ₂) sp^3	средняя	средняя
1900-2100	ν (С \equiv С)	очень слабая	очень слабая
~1700	ν (С=О)		сильная
1600	ν (С–С) аром.		средняя
1540	ν^{as} (С=С) полиен.	средняя	"
1450	δ^{as} (–СН ₃)		
1440	δ (–СН)	"	"
1370-1375	δ^s (СН ₃)		
1250	ν (С–С) сложное разветвление	"	

Примечание. ν^s , ν^{as} – валентные и δ^s и δ^{as} – симметричные и асимметричные деформационные колебания в ароматических (аром.) в олифеновых (олиф.) и полиеновых (полиен.) соединениях.

Сравнение ИК спектров на рис. 4, *a* и *б* свидетельствует о влиянии мощности тлеющего разряда на структуру осаждаемых пленок *a*-C:H. Понижение мощности, подводимой к подложке в CVD-процессе с помощью плазмы, приводит к появлению микропор в пленках. У *a*-C:H пленок с низким показателем преломления пористость может достигать 7% [36], что способствует хемосорбции воды и кислорода их поверхностью. Интенсивность полос поглощения, связанных с колебаниями гидроксильной и карбонильной групп, увеличивается при хранении пленок *a*-C:H в комнатных условиях [37].

§ 1.2. Исследование наноструктуры пленок с помощью резонансной КР спектроскопии

Содержание атомов углерода в sp^2 -состоянии в составе пленок *a*-C:H подтверждают результаты их исследования с помощью метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Спектры ЭПР пленок с различным содержанием СН-групп в sp^3 состоянии имели симметричную одиночную линию с *g*-фактором свободного электрона. Такой спектр характерен для различных углей, продуктов карбонизации органических соединений, ароматических и свободных радикалов в твердой фазе. Сигнал ЭПР в пленках *a*-C:H обусловлен присутствием свободных радикалов, образующихся в результате обрыва цепи, отщепления водорода и разрыва кратных связей. Уменьшение интенсивности полосы поглощения в ИК спектрах, связанной с валентными колебаниями СН-групп, коррелирует с увеличением интенсивности линии в спектрах ЭПР. Спиновая плотность пленок, характеризующая концентрацию неспаренных электронов, была в пределах 10^{21} – 10^{22} спин/кг [3, 8].

Информацию о наноструктуре углеводородных кластеров в структуре *a*-C:H пленок можно получить с помощью метода резонансного комбинационного рассеяния. Для спектров КР *a*-C:H пленок, также как в спектрах различных модификаций аморфного углерода, характерна широкая полоса, которую можно условно разложить на две составляющие гауссова типа. На рисунке 5 приведены КР спектры исходной пленки *a*-C:H, осажденной из ацетиленовой плазмы на медную подложку со скоростью $5 \text{ \AA}/\text{с}$ (1), и пленки после ее отжига (2) при температуре 420°C в течение 1 часа [35]. В спектре КР исходной пленки, полученной при возбуждении на длине волны $\lambda_g = 441,6 \text{ нм}$, можно выделить полосы *A* с максимумом около 1565 см^{-1} и *B* вблизи 1372 см^{-1} .

Отжиг пленок привел к разделению полос *A* и *B* в спектре КР, сдвигу их максимумов в область больших частот к 1600 см^{-1} и 1405 см^{-1} , соответственно, и появлению структуры в полосе вблизи 3000 см^{-1} .

Положение отдельных максимумов в полосе 3000 см^{-1} соответствует обертонам и составному тону спектра второго порядка полос *A* и *B*.

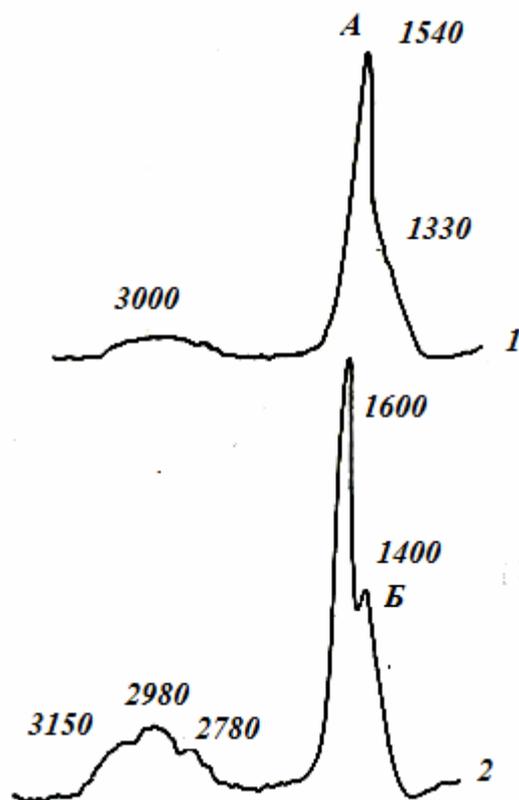


Рис. 5. Спектры КР исходной (1) и отожженной (2) *a*-C:H пленок.

О резонансном характере спектров КР пленок *a*-C:H свидетельствует зависимость их параметров от длины волны возбуждения в интервале от 441,6 до 632,8 нм (2,81–1,96 эВ): положения максимумов полос *A* и *B* (рис. 6), их ширины (рис. 7, *a* и *б*) и отношения интенсивностей полос J_B/J_A (рис. 7, *в*). Спектры регистрировали на длинах волн 441,6, 457,9, 488,0, 514,5 и 632,8 нм при возбуждении излучением He–Cd, Ar²⁺ и He–Ne лазеров средней мощностью ~50 мВт в геометрии 65° отражения. Кривые, соединяющие точки на рис. 6–7, проведены условно.

Для спектров как исходных, так и отожженных пленок был характерен сдвиг максимумов полос в область более высоких колебательных частот (рис. 6). В результате отжига пленок увеличивалась относительная интенсивность полос J_B/J_A (рис. 7, *в*), и одновременно наблюдалось резкое сужение полосы *A*. В то время как ширина полосы *B* существенно не изменилась (рис. 7, *a* и *б*).

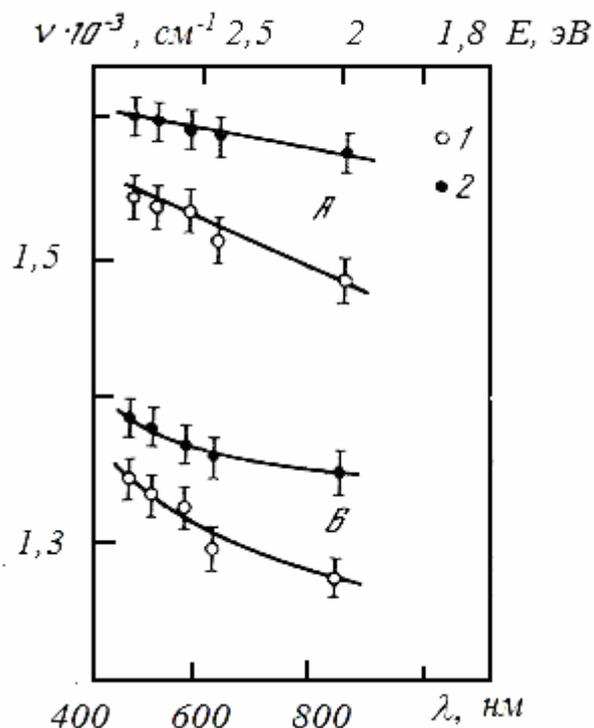


Рис. 6. Смещение максимумов полос А и Б спектра КР исходной (1) и отожженной (2) *a*-С:Н пленок в зависимости от длины волны возбуждающего излучения.

Зависимости положения максимумов, ширины и относительной интенсивности линий от λ_e , а также наличие интенсивных спектров второго порядка связаны, как и в случае КР ультрадисперсных графитов с резонансным характером возбуждения спектров КР *a*-С:Н пленок. Подобный эффект наблюдался также в ряде работ [38-41], опубликованных в тот же период времени. Однако сравнение со спектрами сажи [42] стеклоуглерода [43-45] и графита, подверженного ионной бомбардировке [47], свидетельствует о существенных различиях этих материалов. В спектрах КР графитов не наблюдалось зависимости от λ_e положения полосы 1580 cm^{-1} , соответствующей моде центра зоны Бриллюэна. Было замечено лишь слабое увеличение ее частоты при уменьшении размеров кристаллитов, что связано с размерным раскрытием зоны [43, 47].

В спектрах сажи и стеклоуглерода не наблюдалось изменение ширины полос при вариации λ_e , а также уменьшения отношения J_B/J_A при ее увеличении. Интенсивность линий второго порядка в графитах падает с уменьшением размеров кристаллитов вплоть до полного исчезновения [43]. Обертон колебания $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ в спектрах КР графитов не обнаружен, составной тон $\sim 2950 \text{ cm}^{-1}$ весьма слаб, в то время как в спектрах КР *a*-С:Н пленки наблюдается довольно интенсивный спектр второго порядка, включающий обертоны полос А и Б и составной тон.

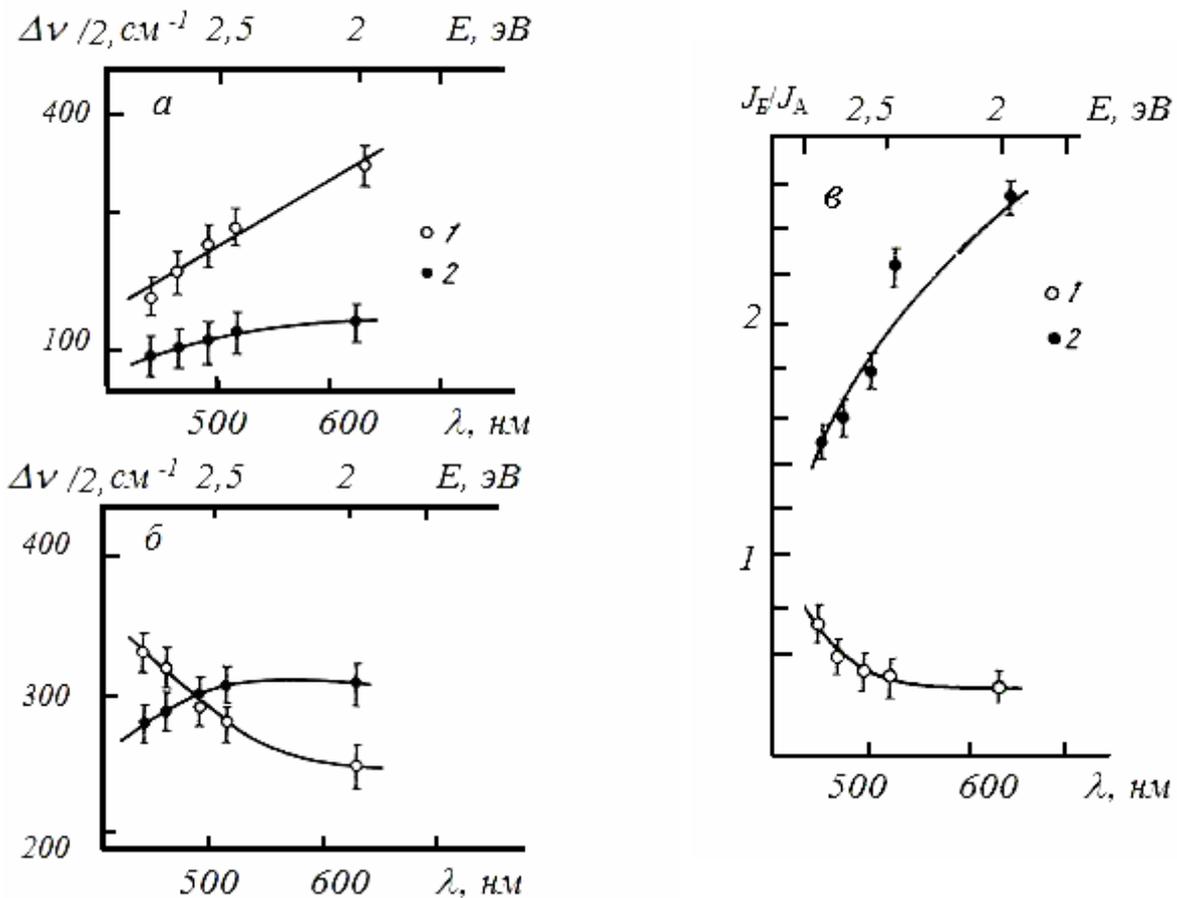


Рис. 7. Изменение полуширины полос **А** (а) и **Б** (б) в спектрах КР; (в) – изменение отношения J_B/J_A в спектрах КР исходной (1) и отожженной (2) *a*-С:Н пленок от λ_e .

Для трехмерного и однослойного графитов, даже при размерах кристаллитов порядка 30 \AA не характерно изменение в спектре КР в зависимости от λ_e отношения интенсивностей J_B/J_A [44], наблюдаемое при отжиге *a*-С:Н пленки [35]. Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что, несмотря на внешнее сходство со спектрами неупорядоченных графитов, в структуре исходных и отожженных *a*-С:Н пленок отсутствуют не только микрокристаллы алмаза, но и графита, как материала с определенными электронными и фоновыми свойствами. В то время как сдвиг полос КР в область меньших частот с увеличением длины волны возбуждения, наблюдаемый в эксперименте для *a*-С:Н пленки (рис. 6), характерен для структур, содержащих сопряженные связи [35].

Ширина и форма полос в спектре КР пленки определяется зависимостями частоты колебания от длины цепи сопряжения, т.е. распределением элементов структуры, содержащих сопряженные связи,

по размерам. Широкий разброс электронных и колебательных параметров отдельных элементов структуры α -С:Н обусловлен различиями не только в их размерах, но и по величине параметра сопряжения. Сильное неупорядоченное взаимодействие этих элементов искажает углы между связями по сравнению с соответствующими молекулярными структурами. Резонансные условия возбуждения спектров КР приводят к избирательному усилению рассеяния на частотах колебаний центров рассеяния, соответствующих элементам структуры α -С:Н, для которых они оптимальны.

При возбуждении спектра КР в одинаковой степени увеличивается интенсивность полос A и B . Если исходные пленки состоят из кластеров, содержащих в основном протяженные полиеновые цепи разной длины и ароматические циклы с относительно небольшим числом колец, то после их отжига происходит укорачивание длины цепей и рост числа и размеров ароматических циклов, о чем свидетельствует увеличение отношения J_B/J_A . Об укорачивании длины цепей и уменьшении их разброса по размерам свидетельствует сдвиг полосы A в область более высоких частот и ее сужение. Это приводит к уменьшению интервала изменения положения максимума полосы A в рабочем диапазоне изменения λ_g . Зависимость ширины полос от λ_g связана с распределением цепей и циклических групп по размерам. Увеличение ширины полосы B при $\lambda_g = 632,8$ нм (рис.7) свидетельствует о том, что отжиг α -С:Н не приводит к существенному упорядочению циклических структур в кластерах ни по углам между связями, ни по размерам.

В соответствии с результатами резонансной КР спектроскопии структура α -С:Н пленок представляет собой набор беспорядочно ориентированных групп атомов. Сдвиг полос с изменением длины волны возбуждения спектра КР, наблюдаемый в спектрах α -С:Н пленок, связан с рассеивающими центрами, подобно центрам в структуре пленок полиацетилена [46] и полидиацетилена [48]. Этим центрам соответствуют разные полосы поглощения и частоты колебаний. Существование в α -С:Н пленках двух типов рассеивающих центров, дающих вклад в спектры КР, подтверждает зависимость отношения J_B/J_A от λ_g на рис.7, а также изменение ее вида при переходе от спектра исходной к спектру отожженной пленки. Полосы, выделенные в спектре КР, связаны с колебаниями полиеновых цепей различной длины и полициклических ароматических групп с различным числом колец, в соответствии с положением максимумов. Первые из них вносят основной вклад в интенсивность полосы A , а вторые в интенсивность полосы B , в соответствии со спектрами КР молекулярных структур, наиболее интенсивные линии в которых находятся вблизи колебательных частот, отвечающим этим полосам. Наличие составного тона в спектре КР

второго порядка указывает на то, что рассеивающие центры в структуре a -C:H имеют единую систему сопряжения кратных связей, т.е. образуют π -связанные кластеры [48, 49].

Правильность предложенной интерпретации полос, наблюдаемых в спектрах КР a -C:H пленок, подтверждают теоретические расчеты спектров КР аморфного углерода в [52]. Согласно этим расчетам форма полос в КР спектрах определяется комплексом π -связанных кластеров, имеющих шесть и менее колец. В то время как в формировании полосы 1540 см^{-1} могут давать вклад полиеновые цепи при возбуждении КР видимым светом.

Прямую информацию о присутствии атомов углерода в sp^3 -состоянии в a -C:H пленках невозможно получить из резонансных спектров КР. СН-группы в sp^3 валентном состоянии должны располагаться по границам отдельных кластеров, поскольку атомы углерода в sp^3 -состоянии нарушают цепи сопряжения. Содержание этих групп влияет на размеры π -связанных кластеров, способствуя локализации их системы сопряжения. С помощью метода декорирования поверхности a -C:H пленки островковыми пленками серебра было показано, что размер π -связанных углеводородных кластеров, являющихся центрами кристаллизации, может изменяться от 4 до 100 нм в зависимости от условий получения и толщины пленок, а также исходного углеводорода, используемого для их осаждения [53].

Пространственное описание аморфной структуры как неупорядоченной сетки, состоящей из 3-х и 4-х функциональных узлов разветвления, образованных атомами углерода в sp^2 - и sp^3 -состояниях гибридизации не позволяет объяснить изменение свойств a -C:H пленок и влияния на них условий получения. Развитие представлений о наноструктуре аморфного гидрогенизированного углерода, основанных на формировании ее из неупорядоченно расположенных π -связанных углеводородных кластеров, различающихся по размерам и составу, позволяет дать адекватные объяснения результатам исследования структуры и свойств a -C:H пленок.

ГЛАВА 2. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ТОНКИХ ПЛЕНОК a -C:H

§ 2.1. Спектры электронного поглощения, связанные с π - π^* переходами

Если пленки a -C:H осаждают на полированную поверхность меди, то их цвет может изменяться в зависимости от положения максимума в спектре поглощения в видимой области спектра (интервал частот 25000 – 10000 см^{-1}). Спектры поглощения пленок, полученные с помощью адсорбционной спектроскопии, до и после отжига пленок приведены на рис. 8.

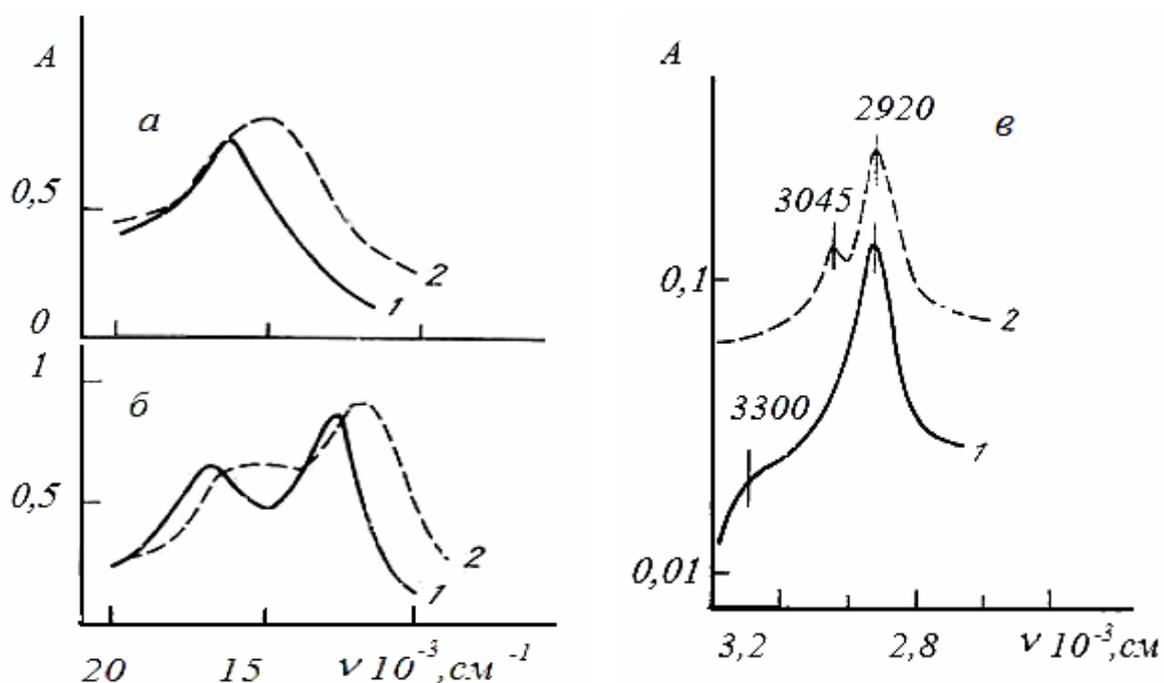


Рис. 8. Спектры поглощения пленок a -C:H: a и $б$ – в видимой области спектра до (1) и после отжига (2); $в$ – ИК спектры поглощения a -C:H пленок в области валентных колебаний CN-групп.

Отжиг пленок a -C:H в вакууме при температуре 420°C в течение одного часа привел к необратимому термохромному переходу (кривая 2, рис.8, a и $б$). Сдвиг максимумов на ~ 1000 см^{-1} в длинноволновую область спектра, сопровождался изменением цвета пленки [54]. Полосы поглощения в видимой области спектра характерны для длинных полиеновых цепей с сопряженными кратными связями. В спектрах полиацетиленов максимум находится в интервале 16800 – 14300 см^{-1} [55].

Электронные спектры полиацетиленов образованы наложением полос, связанных с π - π^* электронными переходами в одномерных полиеновых цепях, слабо взаимодействующих между собой. Причем удлинение одномерной цепи не влияет на смещение максимума соответствующей полосы поглощения. В полиацетиленовых пленках полный *цис-транс*-изомерный переход происходит при температуре 150–180°C в течение 20–30 минут [51].

Структура *a*-С:Н пленок отличается от структуры одномерных полиенов. Полиеновые цепи, присутствующие в них, соединены 3-х функциональными узлами разветвления (атомами углерода в sp^2 -состоянии) с ароматическими группами, образуя общую систему сопряжения π -электронов [35]. Наблюдаемый сдвиг максимума поглощения в спектрах при отжиге пленок связан со структурными изменениями, вызванными укрупнением π -связанных кластеров. Длинноволновый максимум в электронном спектре *a*-С:Н пленок около 12500 cm^{-1} соответствует электронным переходам в разветвленных цепях сопряжения, а коротковолновый максимум около 16700 cm^{-1} – переходам в одномерных цепях значительной длины. Эти цепи локализованы в пространстве и имеют свое статистическое распределение по длине, которое и определяет интенсивность и положение соответствующего им максимума.

Сравнение электронных и колебательных спектров показало, что для пленок *a*-С:Н, имеющих структурированный электронный спектр, как показано на рис. 8, б, характерно присутствие слабой полосы в области 2920 cm^{-1} (рис. 8, с), обусловленной колебаниями СН-групп в sp^3 валентном состоянии. В *a*-С:Н пленках с бесструктурным спектром электронного поглощения (рис. 8, б) эта полоса в ИК спектре не регистрируется. При отжиге пленок атомы углерода в sp валентном состоянии могут переходить в sp^2 -состояние. Об этом свидетельствует исчезновение слабой полосы 3300 cm^{-1} , связанной с колебаниями СН-групп в молекуле ацетилена, и появление полосы 3045 cm^{-1} , характерной для колебаний СН-групп в бензольном кольце (кривая 2 на рис. 8) [54]. Аналогичные изменения наблюдались при отжиге пленок, полученных из бензола в ВЧ разряде [2]. Из этого следует, что отжиг способствует образованию ароматических колец.

Спектральные зависимости коэффициента поглощения α (λ) в интервале длин волн 400–2400 нм для пленок толщиной ~0,3–0,5 мкм, осажденных на полированные медные подложки с коэффициентом отражения 98-99%, приведены на рис. 9 [57].

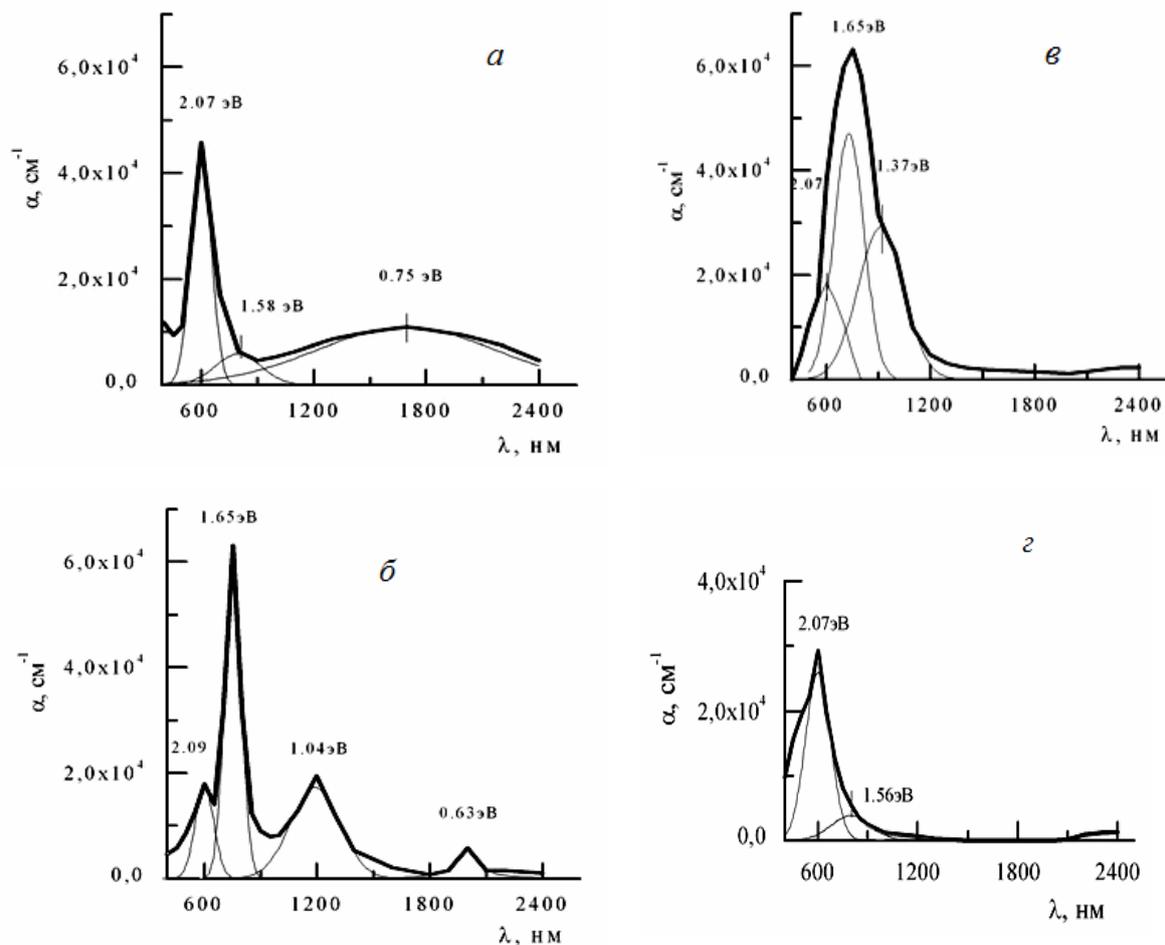


Рис. 9. Спектральные зависимости коэффициента поглощения пленок *a*-C:H, полученных из ацетилена при постоянном давлении 0,1 Па и межэлектродных напряжениях $U = 600$ В (*a*) и 1200 В (*б*), а также при постоянном напряжении $U = 900$ В и давлении 0,01-0,03 Па из смеси ацетилена с 50% (*в*) и 70% (*г*) аргона.

Условия получения пленок *a*-C:H существенно влияют на спектры электронного поглощения. Наблюдалось изменение интегральной интенсивности полос поглощения, количества максимумов полос и их смещение. При условном разложении спектров поглощения в интервале длин волн от 400 нм до 1000 нм (рис. 9) были выделены в них две полосы гауссова типа около 600 нм и вблизи 800 нм. При изменении условий получения *a*-C:H было обнаружено, что максимум первой полосы, оставался без изменения, в то время как второй мог смещаться. Полосу около 600 нм в спектрах *a*-C:H пленок можно связать с колебаниями π -электронов в полиеновых цепях, положение максимума в которых ограничено 610 нм [56]. Из этого можно заключить, что в структуре *a*-C:H пленки с электронным спектром, показанным на рис. 9, *a*, преобладают кластеры, состоящие из полиеновых цепей. Такая пленка была получена

путем осаждения паров ацетилена в плазме при давлении 0,1 Па и напряжении 600 В. В электронном спектре на рис. 9, б пленки, полученной при увеличении межэлектродного напряжения разряда в два раза до 1200 В, наблюдается несколько отдельных полос, происходит укрупнение π -связанных кластеров. Появление в спектре полосы около 750 нм свидетельствует об изменении состава и размеров π -связанных углеводородных кластеров, что вызвано формированием в пленках, наряду с полиеновыми цепями, и полициклических ароматических групп. Добавление к ацетилену инертного газа аргона существенно изменяет характер спектров поглощения пленок a -C:H (на рис. 9, в и г). Это связано с уменьшением концентрации углеводорода в плазме в процессе осаждения, а также дополнительным воздействием на растущую пленку ионов инертного газа в плазме. Уменьшение содержания паров ацетилена от 50% (рис. 9, в) до 30% (рис. 9, г) привело к значительному снижению коэффициента поглощения и смещению максимума к 600 нм, что свидетельствует о том, что в этих условиях формируются главным образом кластеры, состоящие из полиеновых цепей.

§ 2.2. Край оптического поглощения и ширина оптической щели пленок

В соответствии с представлениями о кластерной структуре аморфного углерода σ и σ^* состояния образуют в нем глубокие валентные и проводящие состояния. Внутри σ щели находятся π и π^* состояния, которые формируют край полосы поглощения и контролируют ширину оптической щели. Заполненную валентную полосу образуют π -состояния, а пустая полоса проводимости оптической щели формируется π^* -состояниями вблизи уровня Ферми. Ширина оптической щели аморфного углерода, в соответствии с кластерной моделью, зависит от размеров π -связанных кластеров и уменьшается при увеличении фракции sp^2 -состояний, образующих их [7].

Ширину оптической щели пленок a -C:H можно определить экспериментально с помощью спектральных зависимостей коэффициента поглощения в интервале 0–5 эВ. Для этого в интервале от 200 нм до 1000 нм регистрируются спектры отражения и пропускания a -C:H пленок толщиной около 0,2 мкм, которые осаждают на кварцевые подложки. Натуральный коэффициент поглощения α пленок можно рассчитать, используя закон Ламберта-Бера. Спектральные кривые для a -C:H пленок, полученных из паров ацетилена в плазме тлеющего разряда, приведены на рис. 10 [58]. С увеличением напряжения при постоянном давлении в вакуумной камере, равном 0,1 Па, наблюдалось смещение кривых 1–3 на рис. 10 в сторону более низких энергий, а также изменение

их характера при значениях $\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$. По аналогии с аморфными полупроводниками за ширину оптической щели можно принять значение энергии E_{04} , соответствующее $\alpha = 10^4 \text{ см}^{-1}$.

Край поглощения пленок $a\text{-C:H}$, подобно другим аморфным полупроводникам, удовлетворительно описывается уравнением Тауца [59]:

$$(\alpha E)^{1/2} = B^{1/2}(E - E_T), \quad (2.1)$$

где E – энергия фотона, B – постоянная, которая пропорциональна плотности состояний на краю поглощения аморфного полупроводника. Согласно уравнению Тауца значение E_T получают экстраполяцией зависимости $(\alpha E)^{1/2}$ от E . Величина E_T соответствует минимальной энергии $\pi\text{-}\pi^*$ электронного перехода. Значение B соответствует наклону прямых относительно оси E .

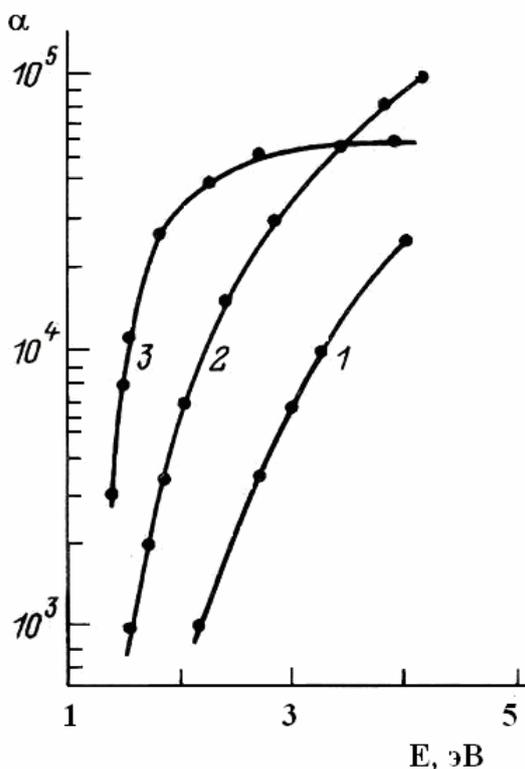


Рис. 10. Оптическое поглощение пленок $a\text{-C:H}$, полученных из ацетилена при $P = 0,1 \text{ Па}$ и напряжениях $U(\text{В})$: 1 – 600, 2 – 900, 3 – 1100.

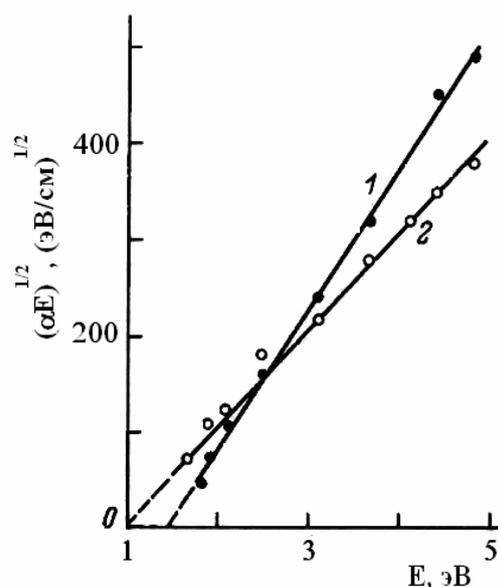


Рис. 11. Зависимости $(\alpha E)^{1/2}$ от E для пленок $a\text{-C:H}$, полученных из ацетилена при $P = 0,01 \text{ Па}$ и (1) $U = 800 \text{ В}$, (2) $U = 1200 \text{ В}$.

Спектральные зависимости $(\alpha E)^{1/2}$ от E для пленок, приготовленных при одинаковом давлении паров ацетилена $0,01 \text{ Па}$ и разных напряжениях, приведены на рис. 11. Повышение напряжения от 800 В (прямая 1)

до 1200 В (прямая 2) приводило к уменьшению ширины оптической щели от 1,4 эВ до 1 эВ, но при этом изменялась и величина B (табл. 4) [56], что не характерно для известных аморфных материалов [58]. Экспериментально полученные значения E_T и B для a -С:Н пленок приведены в таблице 4.

Таблица 4. Экспериментальные значения E_{04} , E_T и B для a -С:Н пленок, полученных из ацетилена

№* п/п	U , В	E_{04} , эВ	E_T , эВ	B , эВ ⁻¹ см ⁻¹
1	600	3,3	2,3	$3,5 \times 10^4$
2	900	2,3	1,9	$8,1 \times 10^4$
3	1100	1,5	1,1	$1,2 \times 10^5$

*Номера образцов соответствуют спектральным кривым на рис. 10.

Сравнение двух способов определения ширины оптической щели пленок a -С:Н (табл.4) показало, что величина E_{04} в среднем на 30% больше величины E_T , в то время как тенденция их изменения в зависимости от условий получения сохраняется.

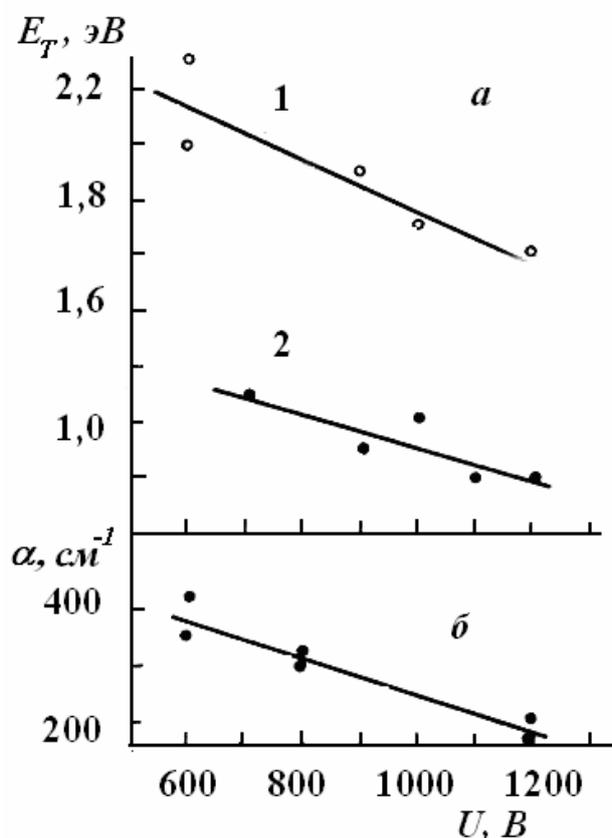


Рис. 12. Зависимости ширины оптической щели E_T для a -С:Н пленок, полученных из паров ацетилена при давлениях 0,1 Па (1) и 0,01 Па (2) (а), а также коэффициента поглощения α (б) на длине волны 2920 см^{-1} от напряжения U .

Понижению величины E_T способствует повышение межэлектродного напряжения тлеющего разряда U (рис. 12, *a*), что вызвано повышением энергии ионов, участвующих в процессе конденсации. Подобная тенденция наблюдалась для пленок *a*-C:H, полученных в ВЧ разряде метана [58] и бензола [11]. Повышению E_T способствует увеличение давления паров ацетиленов в вакуумной камере до 0,1 Па (прямая 1 рис. 12, *a*), сопровождающееся увеличением доли нейтральных молекул, участвующих в процессе конденсации пленок, по отношению к количеству ионов. При этом снижается и энергия ионов в результате роста числа их столкновений с молекулами в плазме тлеющего разряда. Повышение E_T сопровождается увеличением содержания в пленке связанного водорода в составе СН-групп. Об этом свидетельствует зависимость линейного коэффициента поглощения в полосе валентных колебаний этих групп от межэлектродного напряжения на рис. 12, *б* [9]. Результаты исследования пленок *a*-C:H свидетельствуют о том, что ширина оптической щели зависит от условий CVD процесса в плазме тлеющего разряда. Ее можно изменять в интервале от 2,3 до 0,8 эВ, повышая напряжение [11,59-61] или понижая давление углеводорода в вакуумной камере [55]. Кроме этого ширину оптической щели можно уменьшать путем увеличения температуры газа носителя [10] или подложки [62,63], а также мощности ВЧ разряда [23].

§ 2.3. Особенности электронной структуры пленок

С помощью метода абсорбционной спектроскопии в видимой области спектра можно получить прямую информацию о структуре края оптического поглощения пленок *a*-C:H. Изменение параметров спектральной зависимости электронного поглощения образцов пленок *a*-C:H, осажденных из ацетиленовой плазмы, согласуется с изменением их ширины оптической щели E_T и постоянной B уравнения Тауца (2.1). Отношение интегральных интенсивностей полос J_{600}/J_{800} в спектрах поглощения пленок *a*-C:H на рис. 9 и значения энергии E_{max} максимума спектра, а также значения E_T и B , соответствующие этим образцам пленок, приведены в таблице 5. Как видно из таблицы ширина оптической щели Тауца для *a*-C:H пленок уменьшается в интервале от ~2 эВ до ~1 эВ при повышении плотности состояний на краю поглощения. Величина E_T (табл. 5, *a* и *б*) совпадает с величиной энергии E_{max} , соответствующей наиболее вероятному π - π^* переходу для пленок, спектральная зависимость поглощения которых имеет несколько максимумов. В то время, как у *a*-C:H пленок с широкополосными спектрами поглощения (табл. 5, *в* и *г*), величина $E_T < E_{max}$.

Таблица 5. Экспериментальные значения параметров E_{\max} и J_{600}/J_{800} , полученные из спектров электронного поглощения $\alpha(\lambda)$, и параметры уравнения Тауса E_T и B , рассчитанные из зависимостей $(\alpha E)^{1/2}$ от E для образцов a -C:H пленок

Образцы a -C:H*	J_{600}/J_{800}	E_{\max} , эВ	E_T , эВ	$B \times 10^4$ эВ ⁻¹ см ⁻¹
<i>a</i>	2,7	2,07	2,09	2,3
<i>б</i>	0,33	1,65	1,65	5,0
<i>в</i>	0,4	1,65	1,09	7,9
<i>г</i>	4,5	2,07	1,14	5,6

* образцам пленок соответствуют спектральные зависимости $\alpha(\lambda)$ на рис. 9 под теми же буквенными обозначениями.

При сравнении параметров образцов «*a*» и «*б*» (табл. 5), для которых $E_{\max} = E_T$, можно видеть, что чем меньше величина E_T , тем больше значение параметра B . Это свидетельствует о более высокой плотности состояний на краю оптического поглощения у пленок с малой оптической щелью. В структуре образца «*б*» содержится меньше полиеновых цепей, о чем свидетельствует смещение максимума в его спектре к 800 нм (рис.9, б) и понижение отношения J_{600}/J_{800} до 0,33. При этом удельное сопротивление у образца «*б*» ниже на три порядка по сравнению с образцом «*a*» и равно 10^{10} Ом см.

Уменьшение содержания паров ацетилен в смеси с инертным газом приводит к понижению скорости осаждения a -C:H пленок до ~ 1 Å/с. Это приводит к уменьшению E_T при одновременном увеличении значения B у образца «*в*» (табл. 5) до 7,9, что указывает на увеличение плотности упаковки π -состояний на краю оптического поглощения. Уменьшение отношения интенсивностей полос $J_{600}/J_{800} = 0,4$ и смещение положения максимума на спектральной зависимости поглощения (рис. 9, в) к 920 нм свидетельствуют о том, что в структуре образца «*в*» преобладают крупные π -связанные кластеры, состоящие преимущественно из ароматических полициклических групп атомов. Широкополосный спектр характерен для «черных» поглощающих в видимой области спектра a -C:H пленок.

У образца «*г*» (табл. 5), полученного из смеси ацетилен с аргоном в равных объемных отношениях, было наибольшее отношение $J_{600}/J_{800} = 4,5$. На поверхности растущей пленки под воздействием ионов аргона формируются кластеры, состоящие преимущественно из полиеновых цепей. Низкая интенсивность полосы поглощения в спектре образца «*г*» (рис. 9, г) указывает на преобладание в структуре этого образца пленки коротких полиеновых цепей. При одинаковой величине E_T у образцов

пленок «а» и «г», равной 2,07 эВ, параметр B , а следовательно и плотность состояний у образца «г» была выше в два раза (табл. 5).

В природе состояний, расположенных ниже и выше края оптического поглощения, не существуют различия, а плотность π - и π^* -состояний, близких к уровню Ферми, может быть описана π и π^* полосами, интервал между которыми соответствует энергии 2 эВ. При этом положение и форма гауссиана коррелирует с величиной E_T [64,65]. При поглощении кванта света с энергией, равной E_T , происходит переход валентного π -электрона, локализованного как на отдельных линейных цепях (рис. 9, а), так и на сложных π -связанных элементах структуры, включающих полициклы (рис. 9, б), на соответствующий свободный π^* -уровень в полосе проводимости. Слабые дискретные полосы, расположенные ниже энергии, равной $E_T = E_{max}$, связаны с локализованными состояниями внутри щели. Им соответствуют максимумы полос в спектре поглощения пленок ~ 1 эВ, $\sim 0,7$ эВ, $\sim 0,6$ эВ (рис. 9, а и б).

Схематические диаграммы плотности состояний N в зависимости от энергии фотона E приведены на рис. 13. Структура оптической щели a -С:Н пленки, у которой $E_T \geq 1,5$ эВ показана на схеме а (рис. 13). Такая модификация a -С:Н отличается более высоким содержанием связанного водорода и механической прочностью [9]. Присутствие в структуре пленок СН-групп в sp^3 -состоянии способствует уменьшению размеров π -связанных кластеров [66] и локализации их π -электронов в результате повышения туннельного барьера между ними [5]. С уменьшением содержания в пленках СН-групп sp^3 -состояние проводимость пленок повышается.

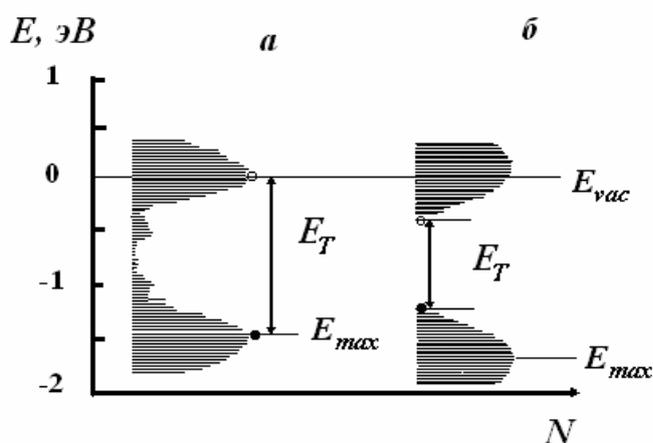


Рис. 13. Электронная структура края оптического поглощения: прозрачных изолирующих (а) и проводящих пленок a -С:Н (б).

Схема структуры оптической щели б на рис. 13 характерна для a -С:Н пленок, у которых $E_T < E_{max}$ (в и г в табл. 5). Дискретные уровни

энергии, лежащие на краю оптического поглощения выше энергии E_T , образуют плотный квазинепрерывный электронный спектр. Состояния внутри щели при энергиях более $1,0 \pm 0,1$ эВ практически отсутствуют. Величина E_T в этом случае соответствует минимальной энергии перехода валентного π -электрона на соответствующий пустой π^* -уровень в полосе проводимости. Такая электронная структура характерна для a -С:Н пленок, поглощающих в видимой области и прозрачных в ИК области спектра, имеющих удельное сопротивление менее 10^9 Ом см. В предложенных схемах на рис. 13 край полосы проводимости находится вблизи уровня вакуума E_{vac} (схема a) или ниже него (схема b), что не противоречит представлениям об электронной структуре a -С:Н, предложенной в [7].

Таким образом спектры поглощения a -С:Н пленок в видимой области спектра образованы наложением отдельных полос, отвечающих π - π^* переходам электронов в отдельных π -связанных элементах структуры. Параметры этих спектров: интенсивность, полуширина полос и положение максимумов характеризуют квазинепрерывный спектр электронного поглощения и зависят от состава π -связанных кластеров, их пространственного распределения в структуре пленок, а также вероятности взаимодействия между их π -электронными системами [57].

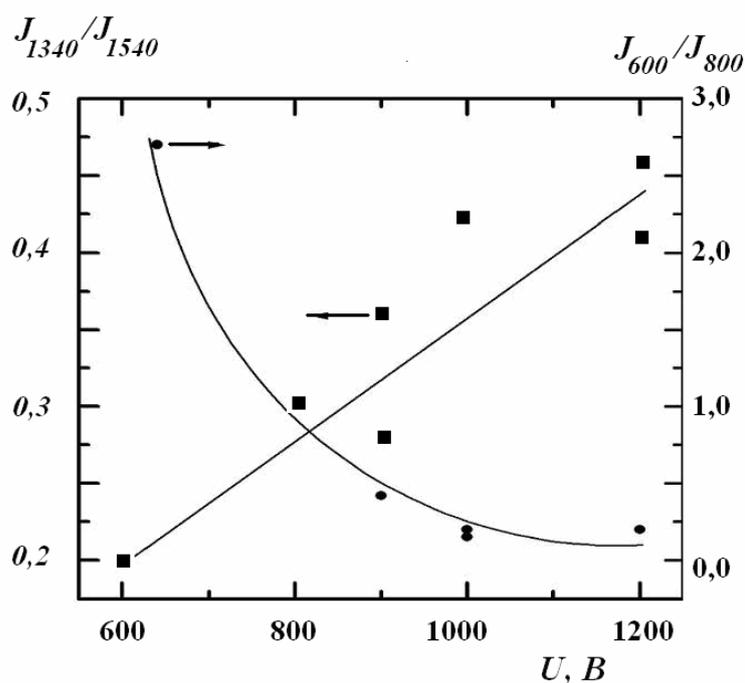


Рис. 14. Изменение отношения J_{600}/J_{800} интегральных интенсивностей основных полос в спектрах поглощения и J_{1340}/J_{1540} в резонансных спектрах КР на длине волны 488 нм пленок a -С:Н при вариации межэлектродного напряжения U .

На рис. 14 показано изменение отношений интегральных интенсивностей полос J_{600}/J_{800} в спектрах поглощения $\alpha(\lambda)$ и основных полос J_{1340}/J_{1540} в КР спектрах a -С:Н пленок [30] в зависимости от межэлектродного напряжения. Увеличение энергии ионов, участвующих в процессе конденсации a -С:Н в плазме тлеющего разряда на ВЧ потенциале [67] и постоянном токе [30], приводит к росту отношения интенсивностей основных полос J_{1340}/J_{1540} в спектре КР. Эти изменения указывают на увеличение содержания полициклических ароматических групп по отношению к содержанию полиеновых цепей в структуре a -С:Н. С ростом отношения интенсивностей полос J_{1340}/J_{1540} в спектрах КР понижается отношение интегральных интенсивностей полос в спектрах электронного поглощения J_{600}/J_{800} (рис. 14). Это свидетельствует о том, что рост более крупных кластеров происходит за счет уменьшения доли линейных полиеновых цепей, так как электронным переходам в них отвечает полоса в спектре поглощения с максимумом вблизи 600 нм [56]. Сравнение изменений в спектрах электронного поглощения и спектрах КР, наблюдаемых при вариации межэлектродного напряжения в CVD-процессе получения пленок подтверждает правильность их интерпретации.

ГЛАВА 3. ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК a-C:H

§ 3.1. Оптические постоянные пленок и влияние на них условий осаждения пленок

Знание оптических постоянных a-C:H пленок необходимо для их практического использования в оптических устройствах. Одним из распространенных неразрушающих методов контроля оптических постоянных пленок является метод эллипсометрии, основанный на анализе состояния поляризации отраженного от образца света. Глубина проникновения света в исследуемый материал составляет около сотни нанометров и зависит от его поглощения. Для определения показателя преломления n , коэффициента экстинкции k и толщины d a-C:H пленок был использован метод многоугловой эллипсометрии на длине волны 632,8 нм [68]. Исследуемые образцы пленок осаждали из паров ацетилен, толуола и октана в плазме тлеющего разряда на постоянном токе на кварцевые подложки при температуре окружающей среды. Измерения отношения амплитуд p и s компонент падающего пучка света и сдвига фаз между ними проводили на эллипсометре ЛЭФ-3М при углах падения излучения, равных 50°, 55°, 60°, 65° и 70°. Для расчета использовалась модель однородной изотропной пленки на кварцевой подложке с известными оптическими константами ($n_s = 1,457$, $k_s = 0$). Неизвестные параметры n , k и d подбирались в заданных пределах до установления минимальной разницы между расчетными и измеренными величинами сдвига фаз и отношения амплитуд p и s компонент. Найденные таким образом значения n , k и d фиксировались в качестве оптических констант и толщины пленки [69].

Для осаждения a-C:H пленок с заданными оптическими постоянными необходимо установить их зависимость от условий получения. Влияние скорости осаждения на оптические постоянные было замечено в работе [70]. Скорость осаждения пленок a-C:H можно варьировать путем изменения напряжения, подаваемого на подложку [14], что приводит к увеличению энергии ионов [72], а также плотности ионного тока [70] или содержания паров инертного газа в смеси с углеводородами [73].

Возможность одновременного контроля с помощью метода эллипсометрии одновременно трех параметров n , k и d пленок позволяет установить зависимости их показателей преломления и поглощения от скорости их осаждения. Скорость осаждения пленок соответствует отношению толщины пленки ко времени ее приготовления. Изменение скорости осаждения в зависимости от межэлектродного напряжения

тлеющего разряда для пленок, полученных из паров н-октана, иллюстрирует рис. 15, а. Увеличение ионного тока в интервале от 2 до 12 мА и энергии ионов приводило к повышению скорости осаждения пленок. При этом заметных изменений их показателя поглощения (рис. 15, б) не наблюдалось. В то время как при осаждении пленок из паров толуола изменение ионного тока в интервале от 1 до 4 мА и вариации давления от 0,01 до 0,05 Па и при постоянном напряжении 1000 В, сопровождалось увеличением скорости их осаждения (рис.16, а) и приводило к понижению показателя поглощения (рис.16, б).

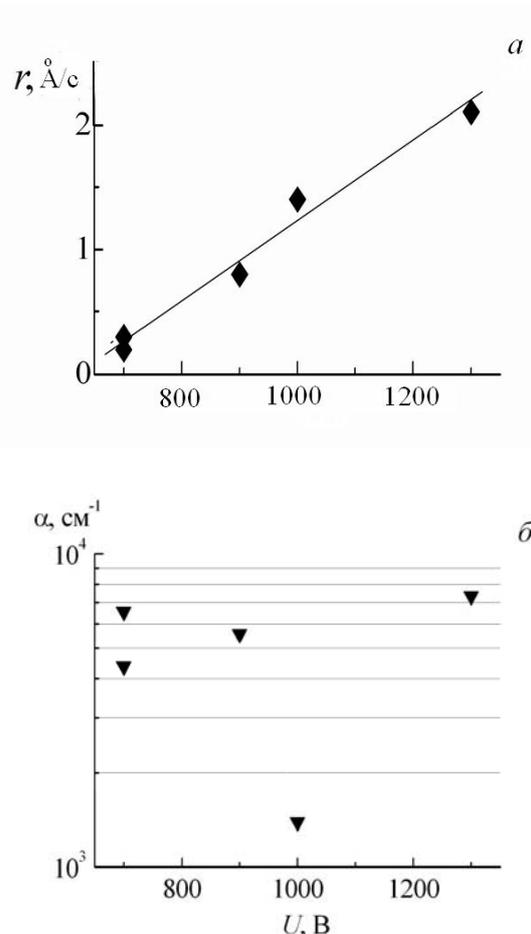


Рис. 15. Изменение скорости осаждения (а) и коэффициента поглощения (б) α -С:Н пленок, полученных из паров н-октана, в зависимости от напряжения, в интервале ионного тока 2-12 мА и при давлении 0,07-0,1 Па.

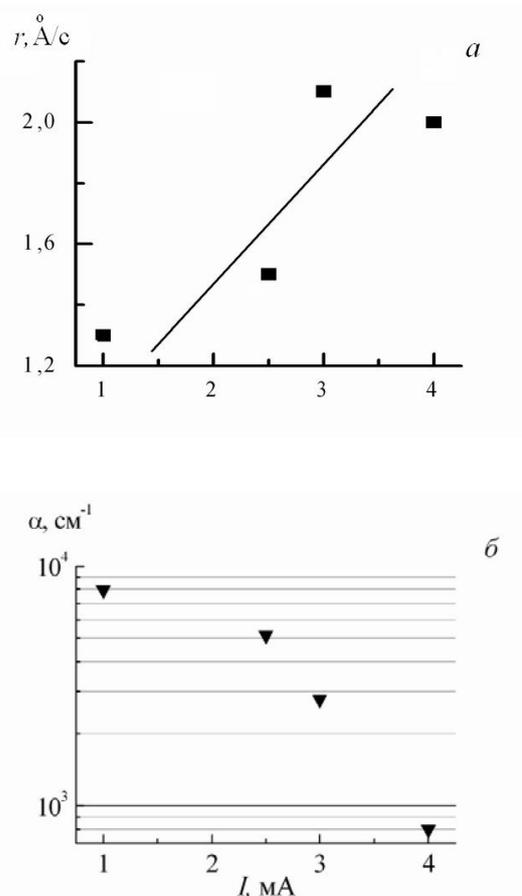


Рис. 16. Изменение скорости осаждения (а) и коэффициента поглощения (б) α -С:Н пленок, полученных из толуола, в зависимости от ионного тока при напряжении 1000 В в интервале давлений 0,7-0,5 Па.

Скорости осаждения пленок из паров н-октана и толуола существенно отличались. Это связано с разной энергией ионизации их

молекул в плазме тлеющего разряда, которая влияет на соотношение между нейтральными молекулами и ионами, участвующими в CVD-процессе [69]. Поэтому при получении α -C:H пленок с определенными оптическими свойствами следует учитывать не только влияние на них параметров CVD-процесса, но и свойства исходного углеводорода для их получения. Более низкая энергия ионизации молекул ацетилена в плазме по сравнению с молекулами толуола позволяет получить при одинаковых параметрах разряда ток на порядок величины выше. Это способствует более плотной упаковке структуры пленок и получению более высоких значений показателей преломления $n = 2,0 \div 2,4$ и поглощения $k = 0,1 \div 0,3$ при конденсации пленок из паров ацетилена. Для пленок, полученных из паров толуола, $n = 1,6 \div 1,8$ и $k = 0,01 \div 0,1$.

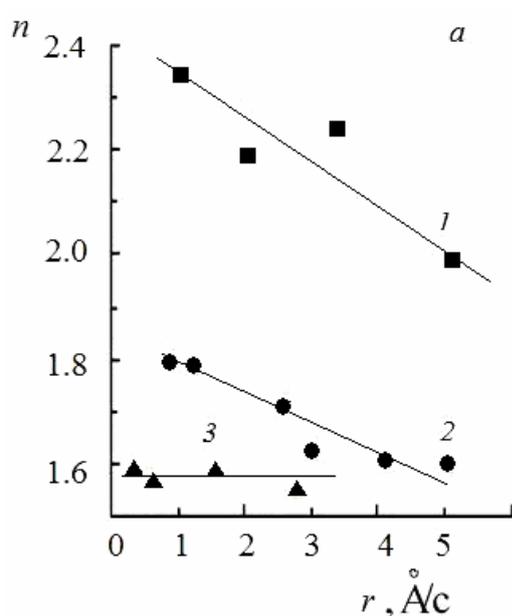


Рис. 17. Зависимости показателя преломления от скорости осаждения для α -C:H пленок, полученных из паров ацетилена (1), толуола (2) и октана (3).

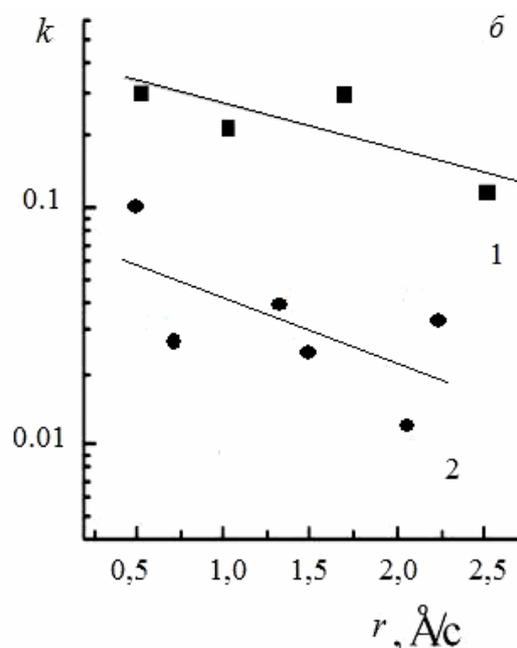


Рис. 18. Зависимости показателя поглощения от скорости осаждения α -C:H пленок, полученных из паров ацетилена (1) и толуола (2).

Показатели преломления (прямые 1 и 2 на рис. 17) и поглощения (прямые 1 и 2 на рис. 18) α -C:H пленок, полученных из паров ацетилена и толуола в плазме тлеющего разряда монотонно снижались с увеличением скорости осаждения, в то время как для пленок, полученных из н-октана, заметных изменений не наблюдалось [71]. Пленки, осажденные из паров октана в тех же условиях имели самый низкий показатель преломления $n = 1,55 \div 1,6$ (прямая 3 на рис. 17), а их показатель поглощения был менее 0,01 и не зависел от скорости осаждения. Плотность и показатель

преломления пленок, полученных в плазме тлеющего разряда на постоянном токе, выше, чем у пленок, полученных в разряде на ВЧ потенциале [70] из-за более эффективной ионизации молекул.

§ 3.2. Дисперсия оптических постоянных пленок в ИК области спектра

Пленки α -С:Н благодаря относительной прозрачности в ИК области спектра могут использоваться в качестве просветляющих и защитных покрытий для оптических элементов инфракрасной оптики. Поэтому важно знать дисперсию оптических постоянных пленок в ИК области спектра. Для расчета оптических постоянных α -С:Н пленок на длине волны 10,6 мкм использовались два метода: по ИК спектрам МНПВО и по спектрам пропускания и внешнего отражения. Показатели преломления и поглощения для видимой области спектра на длине волны 0,63 мкм контролировались с помощью эллипсометра ЛЭФ-3М. Пленки α -С:Н осаждали на обе поверхности элемента МНПВО, изготовленного из германия, что позволило при отражении под углом 45° увеличить интенсивность сигнала в 25 раз. На рис. 19 приведены спектры, полученные по методу МНПВО.

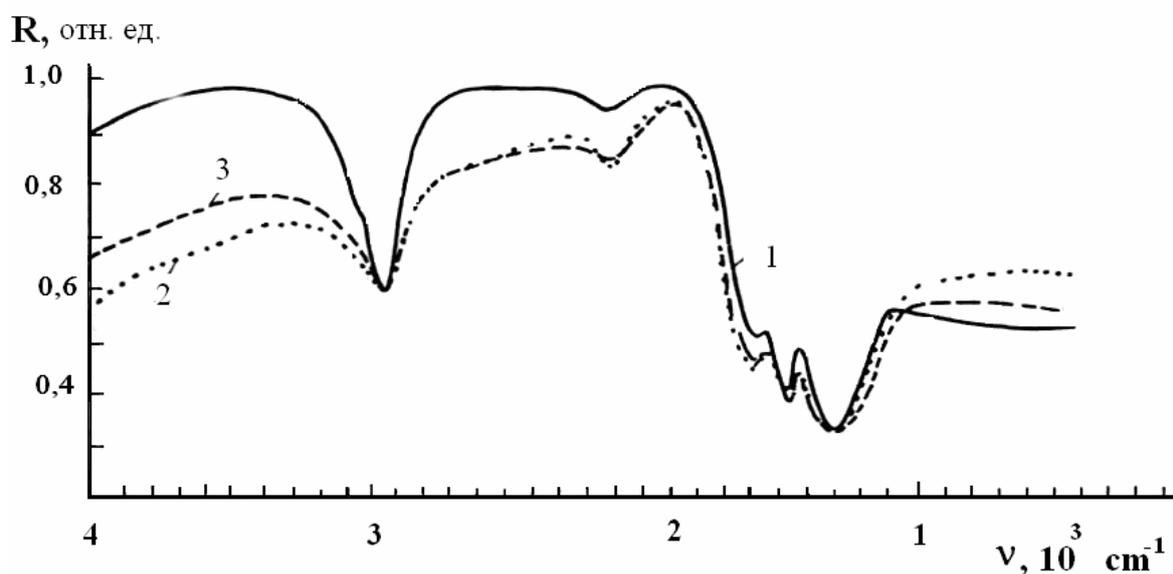


Рис. 19. ИК спектры МНПВО пленок α -С:Н, приготовленных из ацетиленовой (1) и ацетилен-аргоновой плазмы с содержанием паров ацетилена 0,5 (2) и 0,3 (3).

Пленки получали с помощью плазмы при $U = 900 \text{ В}$, $P = 0,03 \text{ Па}$ и плотности тока $0,04 \text{ мА/см}^2$ из паров чистого ацетилена (кривая 1) и смеси его с аргоном с содержанием ацетилена в ней, равном 0,5 (кривая 2) и 0,3

(кривая 3 на рис. 19). С уменьшением содержания паров ацетилена в плазме интенсивность полосы поглощения валентных колебаний СН-групп в спектрах понижалась. Одновременно наблюдалось увеличение поглощения пленок в ИК области. Результаты расчета оптических постоянных пленок приведены в табл. 6.

Таблица 6. Оптические постоянные *a*-С:Н пленок

Содержание ацетилена в смеси с аргоном	0,63 мкм		10,6 мкм	
	<i>n</i>	<i>k</i>	<i>n</i>	<i>k</i>
1,0	2,05	0,37	1,96	0,025
0,5	2,17	0,06	2,16	0,016
0,3	2,41	0,34	2,36	0,019

Погрешности измерения оптических постоянных пленок методами эллипсометрии и МНПВО были величинами одного порядка и составляли 0,01 [74]. Показатели преломления, полученные методом МНПВО на длине волны 10,6 мкм, незначительно отличаются от значений, полученных с помощью эллипсометрии в видимой области спектра. Это указывает на слабое влияние поглощения на дисперсию показателя преломления в ИК области. Более сильное поглощение пленок на длине волны 0,63 мкм связано с электронными переходами в π -связанных углеводородных кластерах. Подобная тенденция изменения показателя преломления наблюдалась в работе [70].

Уменьшение содержания ацетилена в плазме приводит к снижению скорости осаждения от 5 до 1 Å/с и одновременно усиливает воздействие ионов инертного газа на процесс конденсации пленок. Эти условия способствуют понижению содержания связанного водорода в структуре и приводят к повышению показателя преломления от ~2 до ~2,4 (табл. 6). Следует заметить, что пленки, осажденные из паров чистого ацетилена, обладают большей прозрачностью в интервале от 4000 до 1000 см⁻¹, чем пленки, полученные из смеси паров ацетилена с аргоном.

§ 3.3. Соотношение между оптическими и электрическими свойствами пленок

Оптические и электрические свойства *a*-С:Н пленок зависят от их структурных особенностей и могут изменяться путем вариации условий их получения [75]. Соотношение между изменением поглощения в видимой области спектра и шириной оптической щели, а также их удельным сопротивлением существенны для практического использования пленок.

Вольтамперные характеристики (ВАХ) a -C:H пленки с удельным сопротивлением $\rho = 2 \cdot 10^9$ Ом см приведены на рис. 20, б.

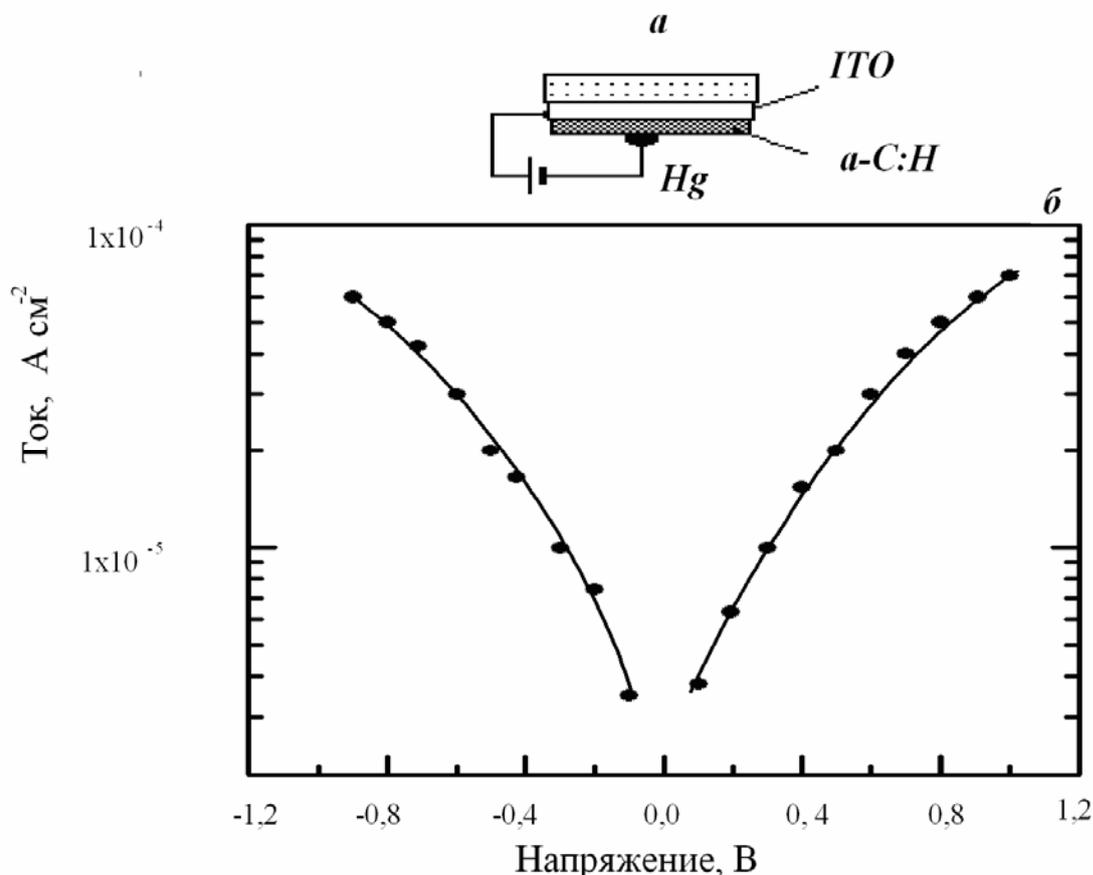


Рис. 20. Схема многослойной структуры подложка/ITO/ a -C:H/Hg-контакт (а) и зависимость плотности тока от приложенного напряжения для a -C:H пленки с $\rho = 2 \times 10^9$ Ом см (б).

Для проведения измерений ВАХ a -C:H пленки осаждали из паров ацетилена на поверхность стеклянных подложек, покрытых прозрачным проводящим электродом на основе окислов индия и олова (Indium Tin Oxide – ITO). Толщина пленок составляла $0,1 \div 0,3 \pm 0,01$ мкм. В качестве металлического контакта при измерении зависимостей плотности тока I от напряжения U использовали каплю ртути (рис. 20, а). Площадь Hg-контакта была около 10^{-2} см². Симметричность ВАХ на рис. 20 свидетельствует о независимости тока от знака приложенных напряжений. Подобные характеристики были получены для a -C:H, когда в качестве контактов использовали Al и Cr. Удельное сопротивление пленок было в интервале от $7 \cdot 10^8$ Ом см до $1 \cdot 10^{12}$ Ом см [22].

На ВАХ пленок оказывают существенное влияние условия получения пленок в плазме тлеющего разряда, как видно на рис. 21 [76].

Пленки a -C:H были получены из ацетиленовой плазмы при постоянной мощности разряда $W = 3,0,2$ Вт и вариации давлений $P = 0,03$ (1), $0,05$ (2), $0,005$ Па (3); а также при более высокой мощности $W = 5,4$ Вт и $P = 0,08$ Па (4).

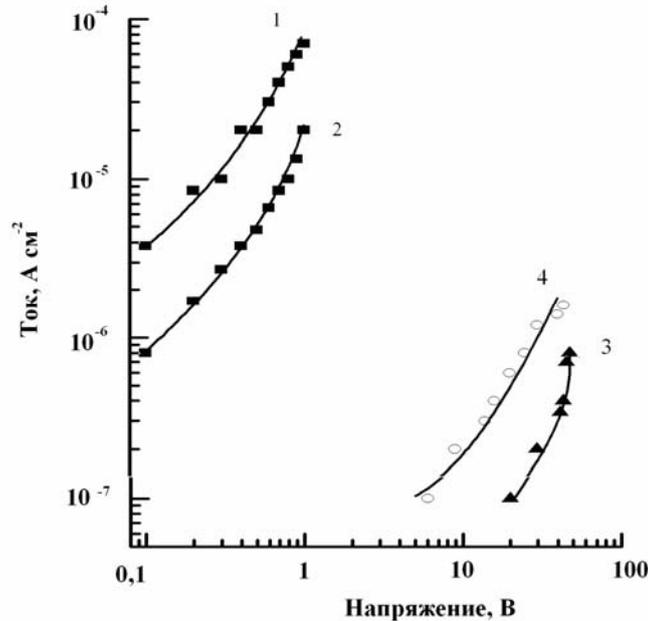


Рис. 21. ВАХ для структур ITO/ a -C:H/Hg-контакт.

Изменение давления в вакуумной камере от $0,03$ (кривая 1) до $0,05$ Па (кривая 2) и постоянной мощности разряда $W = 3 \pm 0,2$ Вт вызывало уменьшение плотности тока при тех же самых напряжениях. При более высоком давлении, равном $0,08$ Па (кривая 3), наблюдался существенный рост порогового напряжения при той же мощности. Подобные изменения вызывало и увеличение мощности разряда до $5,4$ Вт в результате повышения напряжения при $P = 0,05$ Па (кривая 4).

С увеличением межэлектродного напряжения в процессе конденсации a -C:H пленок в ацетиленовой плазме происходит уменьшение ширины оптической щели E_T в интервале от $2,3$ до $0,8$ эВ [58]. Рисунок 22 иллюстрирует изменение экспериментальных значений E_T и ρ (а) при вариации скорости их осаждения r в интервале от 1 до 10 Å/с. С увеличением ширины оптической щели от $\sim 0,8$ до $\sim 1,7$ эВ сопротивление пленок повышается в интервале от $\sim 10^8$ до $\sim 10^{13}$ Ом см. Пленки a -C:H с шириной оптической щели менее 1 эВ и удельным сопротивлением около 10^8 Ом см являются проводящими. Изолирующими свойствами обладают пленки a -C:H с $\rho > 10^{11}$ Ом см и шириной оптической щели порядка $1,6$ – 2 эВ, полученные при скорости осаждения более 5 Å/с.

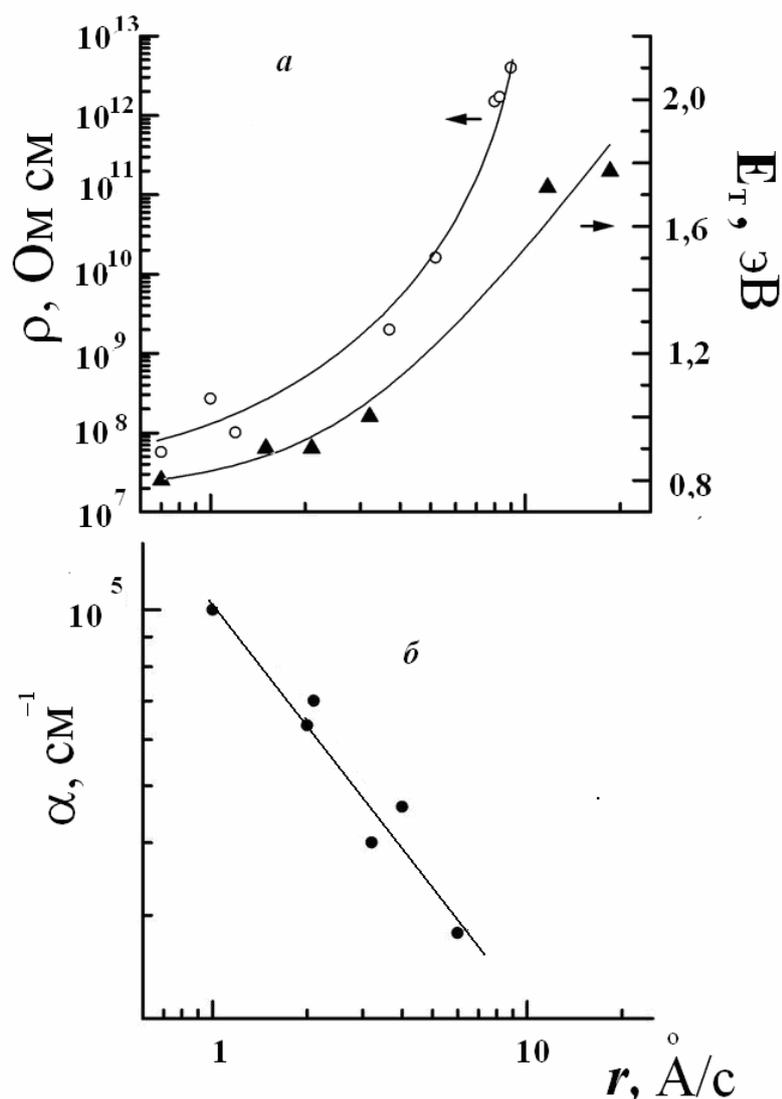


Рис. 22. Изменение электрического сопротивления ρ , ширины оптической щели E_T (а) и коэффициента поглощения α на длине волны 632,8 нм (б) в зависимости от скорости осаждения r пленок a -C:H.

Прозрачность a -C:H пленок на длине волны 632,8 нм повышается с увеличением скорости осаждения, т.к. их коэффициент поглощения α (б) понижается от $1 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ до $\sim 2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ [77]. Результаты исследования корреляции между оптическими и электрическими свойствами пленок были использованы при оптимизации поглощающих в видимой области спектра слоев на основе a -C:H для осуществления оптической развязки в жидкокристаллических модуляторах света отражательного типа [78].

ГЛАВА 4. ПРИМЕНЕНИЕ ПЛЕНОК a -C:H В ОПТИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВАХ

§ 4.1. Просветляющие и защитные покрытия для элементов инфракрасной оптики

Прозрачность в ИК области спектра алмазоподобных a -C:H пленок, сочетающих в себе химическую инертность с механической прочностью, делает перспективным их использование в качестве просветляющих и защитных оптических покрытий для элементов инфракрасной оптики. Спектры пропускания германия с покрытием a -C:H ($n \approx 2$), нанесенным на обе стороны оптического элемента, показаны на рис. 23. Четвертьволновые ($\lambda/4$) слои с оптической толщиной, равной 0,5 мкм для $\lambda = 4$ мкм и 1,25 мкм для $\lambda = 10$ мкм, были получены из паров ацетилен в плазме тлеющего разряда на постоянном токе.

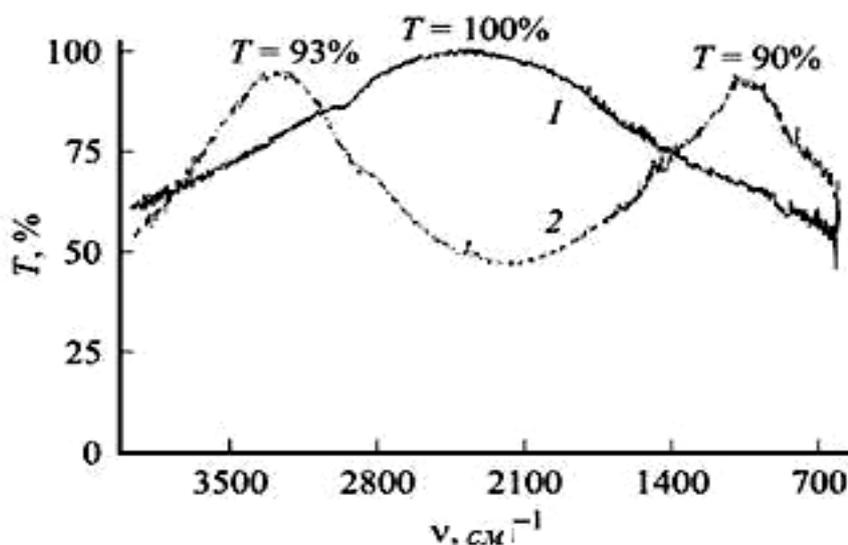


Рис. 23. Спектры пропускания (T) германия, просветленного на длине волны 4 мкм (1) и 10 мкм (2) с помощью четвертьволновых слоев a -C:H.

В средней ИК области спектра (3,5÷5 мкм) благодаря отсутствию поглощения было получено максимальное просветление германия пленкой a -C:H до 100%, (рис. 23). Пропускание образца германия, просветленного покрытием a -C:H на длине волны 10 мкм, не превышало 90% из-за потерь на поглощение в покрытии, как видно на рис. 23 [31]. При использовании пленок a -C:H в качестве просветляющих покрытий следует учитывать наличие полос поглощения, характерных для колебательных спектров пленок. Пленки a -C:H с показателем преломления, равным двум,

использовались для просветления выходного окна из германия в оптических ЖК модуляторах, работающих в интервале длин волн 3–5 мкм и 8-10 мкм.

Алмазоподобные a -С:Н пленки могут использоваться для защиты пассивных оптических компонентов CO_2 лазеров, таких как окна и зеркала, которые испытывают действие интенсивных световых потоков излучения. Лучевая прочность оптического элемента определяется плотностью мощности излучения, соответствующей порогу образования плазмы вблизи его поверхности. Она зависит не только от параметров лазерного излучения (формы, длительности, частоты чередования импульсов и размеров пятна облучения), но также от состояния поверхности и материала оптического элемента [79]. Оптический пробой и образование плазмы у его поверхности вызывают изменение режима генерации и нарушают функционирование лазерной системы.

Медные зеркала, используемые в лазерах, имеют высокие коэффициент отражения и порог оптического пробоя. Однако применение в лазерной технике ограничивает низкая коррозионная стойкость и механическая прочность поверхности такого зеркала. Срок службы медных зеркал можно увеличить, используя защитные покрытия. Перспективность использования алмазоподобных a -С:Н покрытий в качестве защитных для лазерных медных зеркал была показана впервые в работе [80]. Это защитное покрытие не вызывало изменения формы оптической поверхности медного зеркала, но вместе с тем уменьшало ее шероховатость, а также существенно повышало механическую прочность и коррозионную стойкость. Разница между коэффициентами отражения поверхности медного зеркала до и после осаждения на нее покрытия была в пределах ошибки измерения и составила 98,4–99,0%. Кроме этого, зеркала с алмазоподобным a -С:Н покрытием имели высокий порог пробоя на длине волны 10,6 мкм, достигающий значения плотности мощности 16 МВт/см²[81]. Такое защитное покрытие предохраняет поверхность медного зеркала от окисления и позволяет сохранять его коэффициент отражения без изменения при хранении в течение нескольких лет.

Исследование порога пробоя медных зеркал с защитным a -С:Н покрытием показало, что коэффициент корреляции между порогом пробоя зеркала с покрытием и без него был мал и равен 0,3 при объеме выборки, равной 32. Это указывает на отсутствие какой-либо зависимости между этими значениями. Защитное покрытие a -С:Н, нанесенное на металлическую поверхность, изменяет условия взаимодействия импульсного ИК излучения с поверхностью зеркала. На рис. 24 приведена зависимость плотности мощности q импульсного излучения, соответствующей порогу пробоя, от толщины d защитного a -С:Н покрытия [83]. Порог пробоя увеличивается при изменении толщины

покрытия в узком интервале от 0,1 до 0,2 мкм, а затем происходит его снижение. Характер изменения порога пробоя от толщины покрытия свидетельствует о влиянии на него двух факторов, один из которых способствует повышению порога, а другой приводит к его снижению.

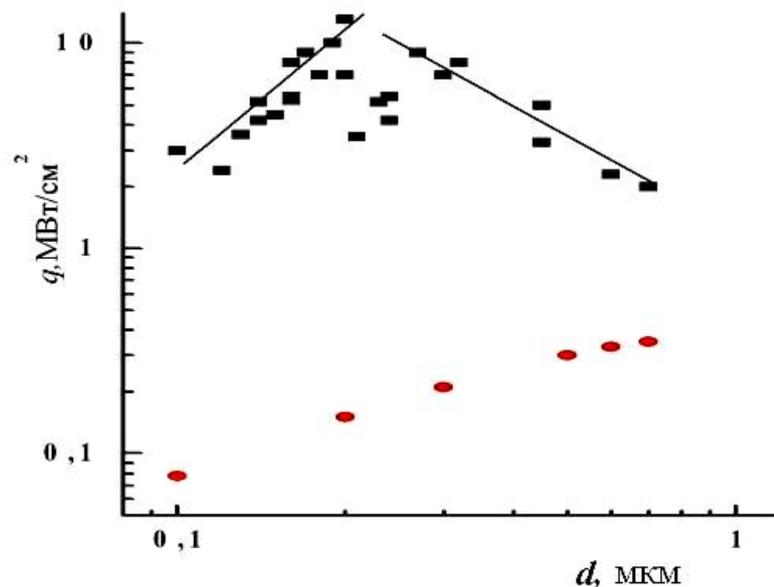


Рис. 24. Экспериментальные значения порога приповерхностного пробоя медных зеркал (■) и расчетные значения порогов лазерного разрушения при нарушенном адгезионном контакте его с зеркалом (●) в зависимости от толщины покрытия a -С:Н.

Благодаря низкой пористости защитное покрытие a -С:Н [71] предохраняет зеркало от окислительного воздействия окружающей среды и препятствует выходу эмиссионных потоков с его поверхности при воздействии импульсного лазерного излучения. Этим объясняется рост порога пробоя зеркала, наблюдаемый на рис. 24, с увеличением толщины a -С:Н покрытия до 0,2 мкм. Последующее снижение порога пробоя при дальнейшем увеличении толщины покрытия связано с понижением адгезионного контакта. Полированная поверхность меди представляет собой дефектный слой материала, образующийся в результате разрушения граней поликристаллов, содержащий поры и полости. Происходит вскрытие пор на поверхности зеркала в результате очистки его перед осаждением покрытия с помощью тлеющего разряда инертного газа приводит к захвату поверхностью меди инертного газа [84]. Диффузия примесей и газов с поверхности зеркала на границу раздела между ним и защитным покрытием вызывает локальное снижение адгезионного контакта.

Тепловая модель приповерхностного оптического пробоя считается наиболее хорошо обоснованной [79]. Она представляет собой многостадийное развитие пробоя: нагрев и испарение вещества преграды, лавинообразное поглощение в парах вещества, формирование плазменного очага с переходом в воздушную плазму. Механизм приповерхностного оптического пробоя металлических зеркал тесно связан с примесями, адсорбированными или внедренными в поверхность при ее обработке. Находясь в плохом тепловом контакте с металлом, такие дефекты в поле излучения быстро нагреваются и служат источником ионизированных паров и эмиссионных потоков частиц. Появление затравочных электронов и легко ионизируемого вещества в окружающей среде способствуют развитию электронной лавины и наступлению оптического пробоя [82].

На границе раздела между поверхностью медного зеркала и покрытием a -C:H действуют силы Ван-дер-Ваальса [84]. При сильном сцеплении между ними тепловое сопротивление $\xi \rightarrow 0$ и тепловой контакт можно считать идеальным [85]. Покрытие должно нагреваться при воздействии на него ИК излучения в отсутствие адгезионного контакта с зеркалом. Это соответствует условиям тепловой изоляции покрытия и тепловое сопротивление $\xi \rightarrow \infty$. Расчеты изменения температуры в пятне облучения при воздействии импульсного ИК излучения, а также порога разрушения покрытия в зависимости от его толщины в условиях нарушенного адгезионного и теплового контактов подтверждают их влияние на порог пробоя зеркала с покрытием.

Глубина проникновения ИК излучения $\delta = 1/\alpha$, где α – линейный коэффициент поглощения. Для покрытия a -C:H с $n = 2,0-2,4$ коэффициент экстинкции $k = 0,025-0,016$ на длине волны $10,6$ мкм [74]. В этом случае $\alpha = 300-190 \text{ см}^{-1}$, а δ не превышает 44 мкм, что значительно больше толщины покрытия. Таким образом, в случае идеального теплового контакта покрытия с поверхностью меди температура на поверхности покрытия будет соответствовать температуре поверхностного слоя меди, когда $\xi = 0$.

Для оценки температуры t поверхности медного зеркала, на которую падает излучение, с $\alpha = 10^5-10^6 \text{ см}^{-1}$, была использована формула, полученная из решения дифференциального уравнения, описывающего распространение тепла в полубесконечном слое вещества, ограниченном плоскостью $Z = 0$.

$$t(0, r) = \frac{2q(1-R)\sqrt{\chi R}}{K\sqrt{\pi}}, \quad (4.1)$$

где q – интенсивность излучения, падающего на поверхность зеркала; K – коэффициент температуропроводности; χ – коэффициент теплопроводности. Для меди $K = 0,913$ кал/см с град и $\chi = 1,1$ см²/с [86]. Для расчета были использованы экспериментальные значения пороговых плотностей мощности и коэффициентов отражения зеркал с покрытием. Расчетное значение температуры поверхностного слоя зеркала с покрытием a -С:Н для случая идеального адгезионного контакта между ними не должно превышать 200°С для зеркала с $R = 98,6$ % при $q = 13$ МВт/см².

В случае, когда адгезионный контакт отсутствует, а $\xi \rightarrow \infty$, поток излучения, падающий на поверхность, должен полностью поглощаться покрытием, толщиной d , за время действия лазерного импульса τ . Значение плотности мощности, обеспечивающей нагрев покрытия до температуры разрушения, определяется как

$$q = q^* / A(d), \quad (4.2)$$

где q^* – плотность мощности потока излучения, поглощенного покрытием; $A(d)$ – коэффициент поглощения покрытия. Без учета отвода тепла в медное зеркало

$$q^* = \frac{tC\mu d}{M\tau}, \quad (4.3)$$

где C – теплоемкость, μ – плотность, M – молекулярный вес углеродного покрытия.

В случае прозрачной пленки на слабый монотонный рост $A(d)$ с увеличением толщины покрытия накладывается осцилляция, связанная с интерференцией света в слое. При простейшем теоретическом описании поглощательной способности медного зеркала, покрытого слоем a -С:Н, можно воспользоваться известным решением классической задачи электродинамики об отражении света от плоского однородного слоя с резкими границами раздела и окаймляющими средами, характеризующимися, как и слой, частотно-зависящими оптическими постоянными n и k [87]. Для тонких пленок ($d \ll \lambda/n$; $d_F \ll k^{-1}$) из этого решения, в частности, следует

$$A(d) \approx A_0 + \beta_1 d + \beta_2 d^2, \quad (4.4)$$

где

$$A_0 = 4n_2 / [(n_2 + 1)^2 + k_2^2]. \quad (4.5)$$

В случае, когда коэффициент экстинкции пленки $k_1 \ll n_1$,

$$\beta_1 \approx \pi A_0^2 / \lambda \cdot k_2 / n_2 (n_1^2 - 1), \quad (4.6)$$

$$\beta_2 \approx (\pi A_0 / \lambda)^2 (n_1^2 - 1) / n_2 (n_2^2 + k_2^2 - n_1^2). \quad (4.7)$$

После подстановки значений оптических постоянных покрытия a -С:Н $n_1 = 2$ и $k_1 = 0,025$ на длине волны $10,6$ мкм и медного зеркала $n_2 = 11$ и $k_2 = 60,6$ [83] в формулы (4.5), (4.6) и (4.7) получаем

$$A(d) = 0,012 + 7,05d + 1,3 \cdot 10^6 d^2. \quad (4.8)$$

С помощью формул (4.2) и (4.8) были рассчитаны плотности падающего потока ИК излучения q , нагревающего покрытие a -С:Н в интервале толщин d от $0,1$ до $0,7$ мкм до температуры его испарения, при условии отсутствия адгезионного и теплового контакта. Для расчета использовали следующие значения: $C = 0,17$ кал/моль град [88], $\mu = 2,4$ г/см³, $M = 12$ г/моль, $\tau = 15$ мс. За температуру разрушения покрытия была принята температура $t = 1000^\circ\text{C}$, при которой происходит его полная деструкция и переход в газообразное состояние. Расчетная зависимость порога разрушения a -С:Н покрытия приведена на рис. 24. Согласно расчету, плотность мощности, необходимая для разрушения покрытия a -С:Н в случае нарушенного адгезионного контакта, монотонно возрастает с ростом его толщины. При толщине покрытия, равной $0,7$ мкм, значение плотности мощности, необходимой для полного разрушения покрытия, равно $0,35$ мВт/см², что на порядок ниже значений порога оптического пробоя, полученных экспериментально. Таким образом, в случае нарушенного адгезионного контакта расчетные значения порога разрушения покрытия при воздействии импульсного ИК излучения ниже экспериментальных значений (рис. 24). Это указывает на то, что у испытываемых образцов имеет место локальное нарушение адгезионного контакта между зеркалом и покрытием.

Для твердых алмазоподобных покрытий характерны внутренние сжимающие напряжения. Следует учитывать и этот фактор, т.к. вероятность процесса релаксации напряжений увеличивается с ростом толщины покрытия a -С:Н. Экспериментально было установлено, что при нагреве до 200°C покрытия, толщиной $0,35$ мкм, действие внутренних

сжимающих напряжений может приводить к самопроизвольному его отслаиванию от поверхности медного зеркала [84]. Релаксация сжимающих напряжений возможна не только при тепловом, но и при ударном воздействии лазерного излучения. Поэтому понижению порога плотности мощности излучения на экспериментальной зависимости $q(d)$ (рис. 24) при $d > 0,2$ мкм могут способствовать и действие внутренних сжимающих напряжений, возрастающих с увеличением толщины покрытия,

На порог пробоя зеркал влияют свойства покрытия a -С:Н, которые можно варьировать, изменяя условия осаждения в плазме. При вариации скорости осаждения покрытия из паров ацетилена от 4 до 12 Å/с, порог пробоя увеличивался от 2 до 5,2 МВт/см² (рис. 25).

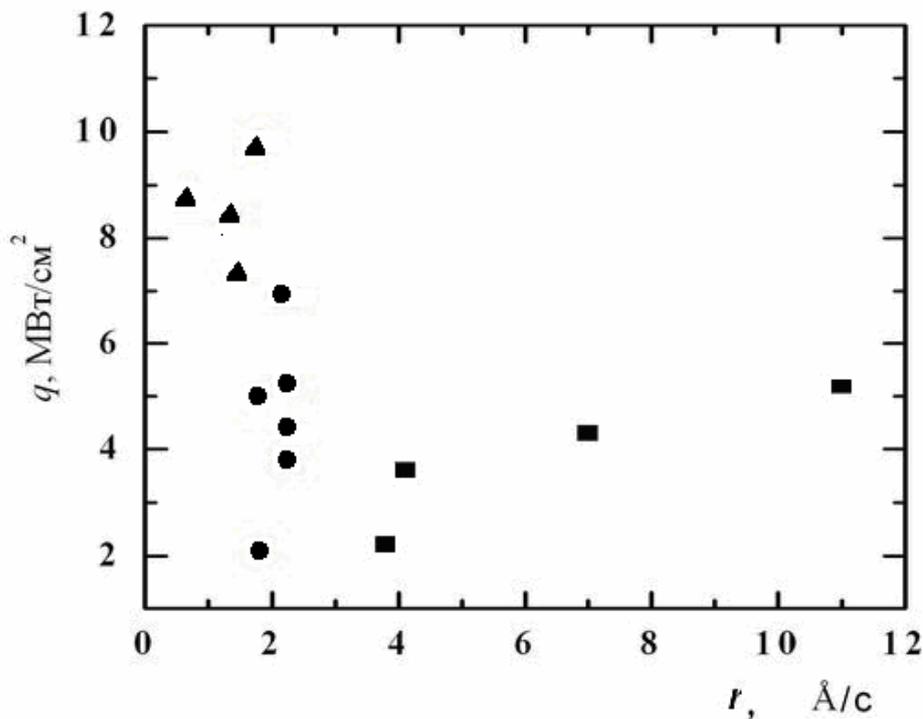


Рис. 25. Пороги пробоя зеркал с защитным a -С:Н покрытием в зависимости от скорости осаждения: ■ – из паров ацетилена при $U = 800\text{--}900$ В, $I = 2\text{--}11$ мА и $P = 0,01\text{--}0,07$ Па; ● – смеси ацетилена с 50% аргона при $U = 900\text{--}1000$ В, $I = 4\text{--}8$ мА и $P = 0,01\text{--}0,03$ Па; ▲ – смеси ацетилена с 66% криптона при $U = 1200\text{--}1400$ В, $I = 20$ мА и $P = 0,05$ Па.

Понижение на порядок величины скорости осаждения от 2,0 до 0,2 Å/с в результате разбавления ацетилена аргоном в отношении 1:1 способствовало повышению q до 7 МВт/см². Еще более высокие пороги

пробоя (до 11 МВт/см²) были получены на зеркалах с покрытиями, осажденными из смеси ацетилена с 66% криптона.

При осаждении покрытий *a*-C:H из смеси паров углеводорода с инертным газом в них снижается содержание связанного водорода, что сопровождается увеличением показателя преломления пленок [74] и уменьшением их ширины оптической щели [77]. Наиболее высокие пороги оптического пробоя зеркал были получены для *a*-C:H покрытия с шириной оптической щели менее 1 эВ и низким удельным сопротивлением около $10^7 \div 10^8$ Ом см. Это объясняется влиянием электронной структуры *a*-C:H на процесс образования плазмы у поверхности зеркал при оптическом пробое [83]. Поглощение кванта с энергией 0,1 эВ достаточно для зарождения носителей заряда на отдельном π -связанном кластере при воздействии ИК излучения на *a*-C:H покрытие. При этом возможно также образование экситона, дальнейшее движение которого зависит от степени локализации π -электронов в кластерах. Для аморфных пленок это движение должно иметь прыжковый характер. Рассеяние энергии на оптических фононах должно вызывать нагрев защитного покрытия *a*-C:H под действием ИК излучения и термоэмиссию электронов. Чем выше проводимость покрытия, тем меньше вероятность нагрева его за время действия лазерного импульса и, следовательно, выше порог оптического пробоя.

Площадь разрушения поверхности зеркала с покрытием *a*-C:H в результате оптического пробоя (*s*) изменялась в зависимости от плотности мощности излучения *q* и толщины покрытий *d* (рис. 26). Размер разрушения покрытия, полученного из смеси паров ацетилена с криптоном (66%) в интервале скоростей осаждения, равном $0,7 \div 1,8$ Å/с, в местах воздействия интенсивного лазерного излучения увеличивался с повышением плотности мощности излучения, но при этом не превышал площади пятна облучения. Полное разрушение покрытия, минуя стадию плавления, возможно при достижении температуры в пятне, равной 1000°C, в результате его термодеструкции с последующим окислением углеводородных продуктов, выделяющихся при этом. Нагрев до такой температуры возможен в результате взаимодействия покрытия с плазмой, образующейся вблизи поверхности при оптическом пробое только в отсутствии адгезионного контакта. По характеру разрушений покрытия можно оценить максимальную температуру в пятне облучения поверхности в результате оптического пробоя. Если в области воздействия лазерного излучения наблюдается изменение цвета покрытия, то температура вблизи поверхности была более 420°C, при которой в покрытие *a*-C:H происходят термохромные изменения. Выгорание покрытия в центре разрушения и эрозия поверхности меди указывают на то, что температура вблизи поверхности была около 1000°C. При этом

края разрушения покрытия имеют локальные очаги разрушения малого размера.

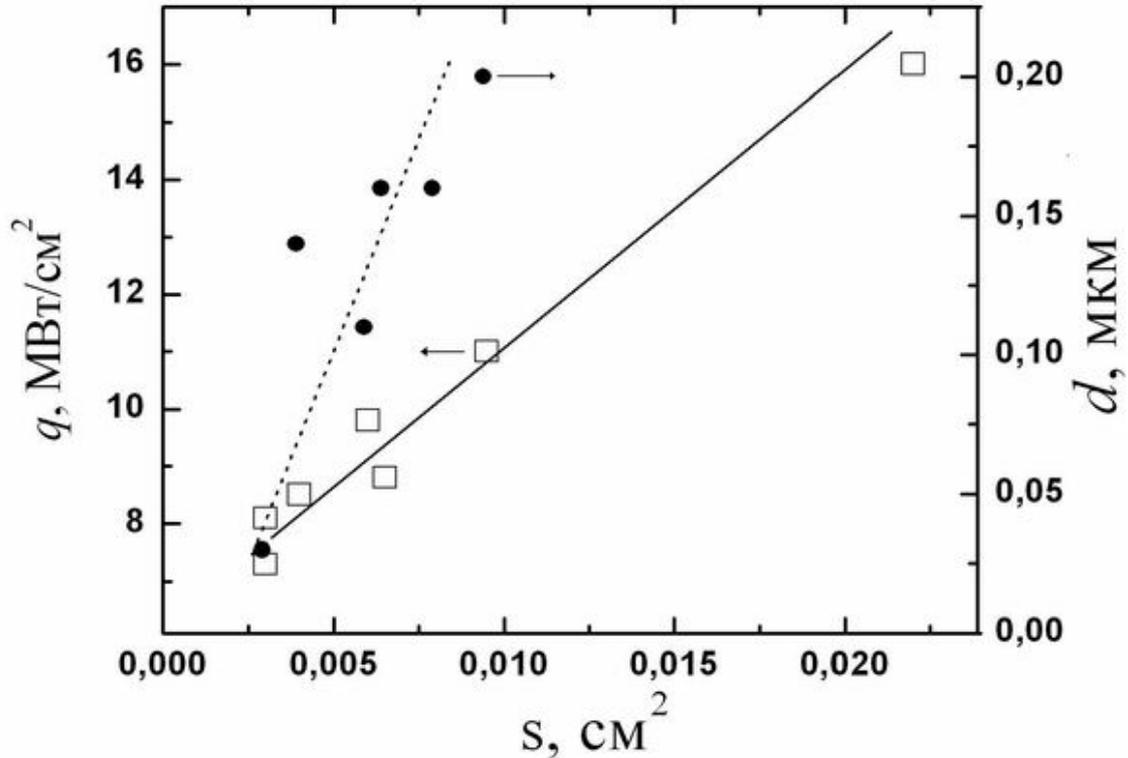


Рис. 26. Зависимости площади разрушения зеркала с покрытием при оптическом пробое от плотности мощности излучения и толщины покрытия.

Анализ экспериментальных результатов позволяет сделать вывод о том, что в соответствии с тепловым механизмом оптического пробоя вблизи поверхности зеркала с покрытием $a\text{-C:H}$, при локальном нагреве последнего, в отдельных участках зоны лазерного облучения до температуры выше 450°C происходит термодеструкция и окисление углеводородных продуктов разложения покрытия. Такой механизм наиболее вероятен для металлического зеркала с покрытием, когда тепловое сопротивление $0 < \xi < 1$. При образовании трещин в результате релаксации внутренних сжимающих напряжений в покрытии при $\xi \rightarrow \infty$ возможна также трибо- и механоэмиссия электронов. Локальный нагрев покрытия может быть связан с поглощением излучения с длиной волны $10,6 \mu\text{m}$ дефектами и инородными включениями на поверхности зеркала. Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод о том,

что защитные покрытия a -С:Н, с удельным сопротивлением 10^7 – 10^8 Ом см и глубиной уровней ловушек менее ~ 1 эВ, повышают порог.

§ 4.2. Светоблокирующие слои для видимой области спектра

Пространственно-временные жидкокристаллические (ЖК) модуляторы света, работающие в реальном масштабе времени, являются одним из основных элементов оптических схем преобразования, регистрации и обработки оптической информации [90]. Оптически управляемый ЖК модулятор схематически изображен на рис. 27.

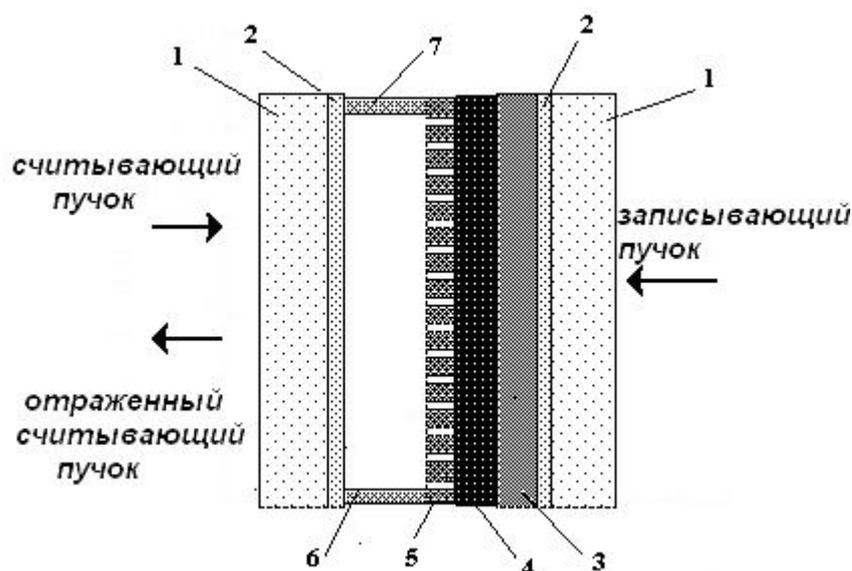


Рис. 27. Схема оптически управляемого ЖК модулятора: 1 – стеклянные пластины, 2 – прозрачный электрод, 3 – фоточувствительный слой, 4 – светоблокирующий слой, 5 –зеркальный слой, 6 – слой ЖК, 7 – спейсеры.

По принципу управления ЖК модуляторы делятся на электро- и оптически управляемые. Оптические ЖК модуляторы могут работать в просветной и отражательной модах. В общем виде ЖК модулятор представляет собой "сэндвич", образованный двумя стеклянными пластинами, между которыми размещается модулирующая среда – слой жидкого кристалла. Для подачи напряжения на поверхности стеклянных пластин (1), ограничивающих слой жидкого кристалла, наносят прозрачный проводящий электродный слой (2). Одним из узловых компонентов оптически управляемого модулятора является фоточувствительный слой (3), нанесенный на поверхность электрода

одной из пластин. Модуляция света на освещенной структуре возникает, когда параметры фоточувствительного слоя локально изменяются, и происходит перераспределение напряжения между фотопроводником и слоем жидкого кристалла. В оптически управляемых ЖК модуляторах широко используются слои аморфного гидрогенизированного кремния $a\text{-Si:H}$ [91-102]. Слои аморфного гидрогенизированного карбида кремния $a\text{-Si:C:H}$ отличаются от них тем, что обладают большей прозрачностью в видимой области спектра, что позволяет осуществлять запись изображения в интервале длин волн 400–550 нм с помощью фиолетового, голубого или зеленого света. При работе в просветной моде процесс считывания изображения возможен в интервале длин волн 630–800 нм. Такие слои получают из паров силана и смеси силана с метаном в ВЧ разряде [116].

Более эффективными при работе в отражательной моде являются модуляторы отражательного типа, в которых на поверхность фотослоя наносят зеркальный слой 5 на рис. 27, которым может служить мозаичное металлическое [92-94] или многослойное диэлектрическое зеркало [103-104]. Запись и считывание изображения в таких ЖК модуляторах осуществляют на одной и той же длине волны, что значительно упрощает схему их управления. Недостатком использования мозаичного зеркала является проникновение считывающего света в фотослой. При поглощении считывающего света фотопроводником снижается динамический диапазон интенсивностей регистрируемых изображений, отношение сигнал-шум и чувствительность ЖК модулятора отражательного типа [90].

Многослойные диэлектрические зеркала должны иметь коэффициент отражения не менее 99,9%, чтобы исключить потери света в фоточувствительном слое, снижающие дифракционную эффективность (ДЭ) ЖК модулятора [103, 104]. Это достигается увеличением количества чередующихся четвертьволновых слоев, входящих в его конструкцию. Однако увеличение числа таких слоев приводит к повышению электрического сопротивления зеркала и уменьшению падения напряжения на слое жидкого кристалла. Образование в результате этого объемного заряда на границе раздела фаз с ЖК может вызывать «залипание» изображения при стекании заряда. Повысить падение напряжения на слое жидкого кристалла можно, уменьшив сопротивление и емкость четвертьволновых слоев, входящих в диэлектрическое зеркало, или их количество. Снизить требования к отражению зеркала и уменьшить число входящих в него слоев, сохранив при этом эффективность работы ЖК модулятора, позволяет размещение между ним и фотопроводником светоблокирующего слоя 4 (рис. 27), поглощающего свет, прошедший через зеркало [105].

В качестве светоблокирующих слоев применяют оптические материалы, поглощающие в видимой области спектра [106-111]. Для оптической изоляции фотослоев сульфида кадмия CdS [106] и *a*-Si:H [107] в ЖК модуляторах был использован узкозонный полупроводник CdTe, толщиной 2 мкм, с коэффициентом поглощения не менее 10^5 см^{-1} на длине волны 525 нм и сопротивлением около 10^{11} Ом см. Оптическая изоляция фотослоя *a*-Si:H была получена также с помощью комбинации слоев кремния и двуоксида кремния [108], а также комбинации пленок на основе *a*-Si:H и Ge [109]. В оптическом модуляторе на основе полимердиспергированного ЖК оптическую изоляцию фотослоев $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и *a*-Si:H, толщина которых была 250 мкм и 30 мкм, осуществляли с помощью диэлектрического зеркала, имеющего высокое отражение, и аморфного слоя, состоящего из кремния, германия и углерода [110], а также используя слой алмазоподобного углерода [111] или смесь органического пигмента и связующего вещества [112].

Широкий диапазон оптических и электрических свойств аморфного углерода расширяет границы применения этого материала. Так называемые «черные» *a*-C:H пленки, толщиной около 1 мкм, были использованы в матричных ЖК-дисплеях для повышения их контраста. Такие пленки наносили на участки между элементами матрицы, что позволило снизить пропускание последних в видимой области спектра до 2% [111]. В оптических ЖК модуляторах отражательного типа *a*-C:H слои, поглощающие в видимой области спектра, были использованы для оптической развязки между записывающим и считывающим световыми сигналами [112].

Пленки *a*-C:H, полученные из паров ацетиленов в плазме тлеющего разряда на длине волны 632,8 нм, имеют наибольший коэффициент поглощения. Повышению поглощения таких пленок в видимой области способствует снижение скорости их осаждения в процессе с помощью плазмы. Это достигается уменьшением содержания паров ацетиленов в плазме путем понижения давления паров в вакуумной камере до 0,01 Па или разбавлением их инертным газом [115]. На рис. 28 приведена зависимость коэффициента поглощения α от скорости осаждения r *a*-C:H пленок, осажденных на стеклянные подложки, предварительно покрытые прозрачным проводящим электродным слоем и фоточувствительными слоями *a*-Si:H или *a*-Si:C:H. При изменении скорости осаждения слоя *a*-C:H от 1 до 5 Å/с величина $\alpha=2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ уменьшается на порядок до $2,5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$.

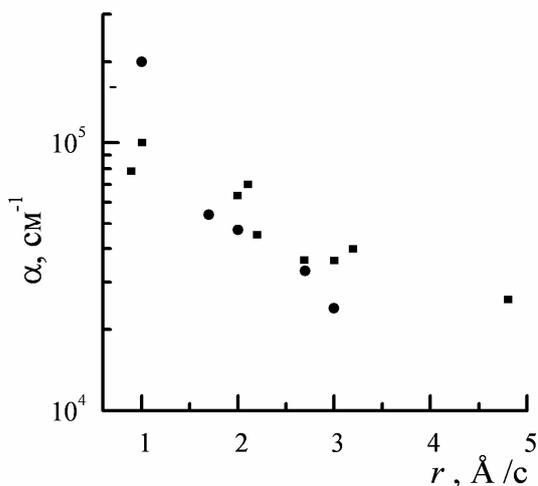


Рис. 28. Коэффициент поглощения α пленок a -C:H, полученных из C₂H₂/Ar (●) и C₂H₂ (■) плазмы, в зависимости от скорости осаждения r на поверхность фотослоя, нанесенного на стеклянные подложки, покрытые прозрачным проводящим электродом.

Эффективность блокировки фоточувствительного слоя от света, падающего на него, оценивалась по изменению пропускания T излучения He–Ne лазера с длиной волны 632,8 нм. Изменение пропускания структуры ИТО / a -Si:H / a -C:H от толщины поглощающей пленки с $\alpha = 5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ иллюстрирует рис. 29. Увеличение толщины a -C:H пленки до 1 мкм позволяет получить стократное ослабление пропускания света относительно его начальной величины.

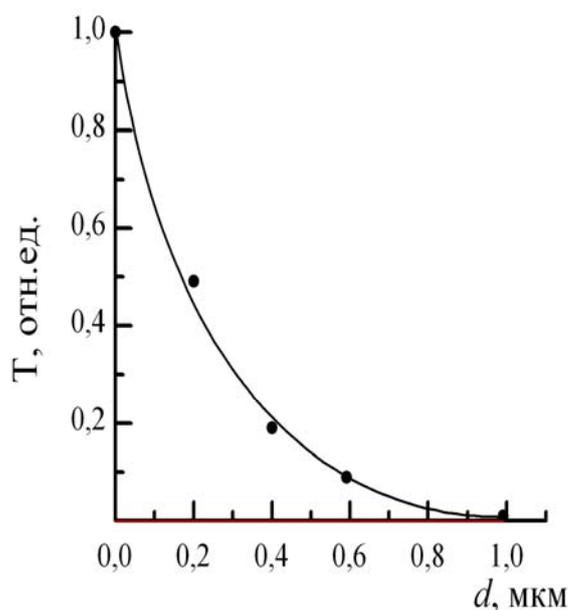


Рис. 29. Зависимость пропускания T фотослоя a -Si:H от толщины d a -C:H пленки с $\alpha = 5 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$

Чем больше коэффициент поглощения пленки a -C:H, тем эффективнее ослабление пропускания падающего света. Так, например, пленка с $\alpha = 1 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$, полученная при скорости осаждения 1°Å/s , ослабляла пропускание слоя a -Si:H в ~500 раз уже при толщине около

0,5 мкм. Однако повышение поглощения пленок *a*-C:H в видимой области сопровождается снижением их электрического сопротивления, а также сужением ширины оптической щели [76]. При коэффициентах поглощения выше $5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ на длине волны 632,8 нм ширина оптической щели пленок понижается до $\sim 1 \text{ эВ}$ [54].

Спектральные зависимости пропускания света структурой стекло / ITO / *a*-Si:C:H / *a*-C:H показаны на рис. 30. Слой *a*-C:H с коэффициентом поглощения, равным $5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 632,8 \text{ нм}$), и толщиной 0,5 мкм изолирует зеленый свет с $\lambda = 550 \text{ нм}$ от проникновения его в фотопроводник. Увеличение толщины слоя до 1,3 мкм снижает пропускание красного света до 1% [117].

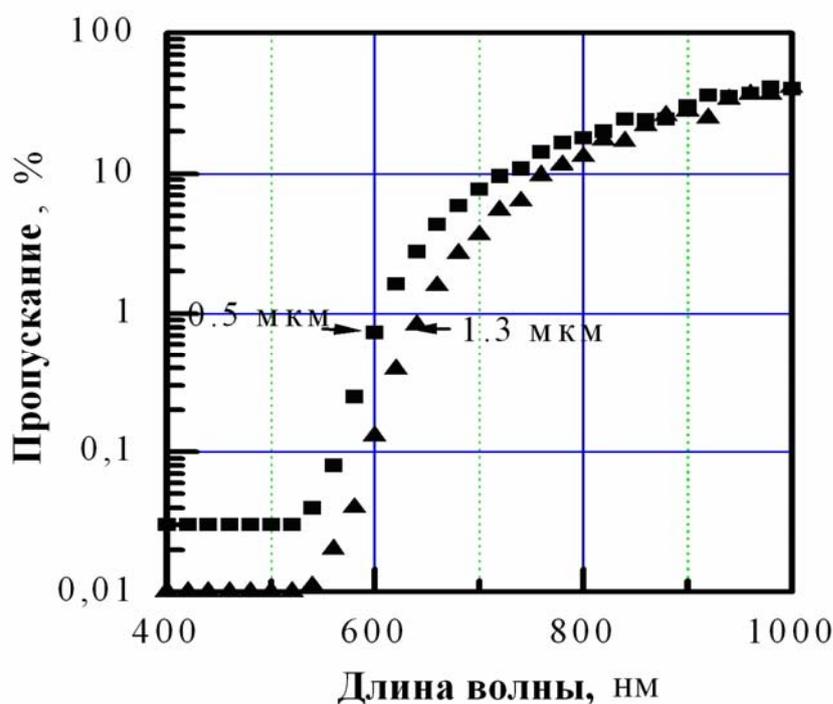


Рис. 30 Спектральные зависимости пропускания для структуры стекло / ITO / *a*-Si:C:H / *a*-C:H.

На рисунке 31 приведены зависимости плотности тока в отсутствие засветки (темнового) I_m и фототока I_ϕ от постоянного напряжения, приложенного к фотослою *a*-Si:C:H, имеющему собственный тип проводимости, до и после нанесения на него светоблокирующего *a*-C:H слоя. В качестве металлического контакта при измерениях была использована ртутная капля с площадью контакта $\sim 0,01 \text{ см}^2$. Изменению прямого и обратного токов на рис. 31 соответствуют симметричные кривые. Осаждение *a*-C:H слоя на поверхность *a*-Si:C:H приводит к повышению темнового тока и уменьшению отношения I_ϕ / I_m такой

структуры, что может вызывать растекание пространственного заряда и понижение разрешения модулятора. При оптимальном согласовании электрических свойств слоев $a\text{-Si:C:H}$ и $a\text{-C:H}$ отношение $I_\phi / I_m = 10^3$ в интервале напряжений постоянного тока 20–40 В (рис. 31, б и в).

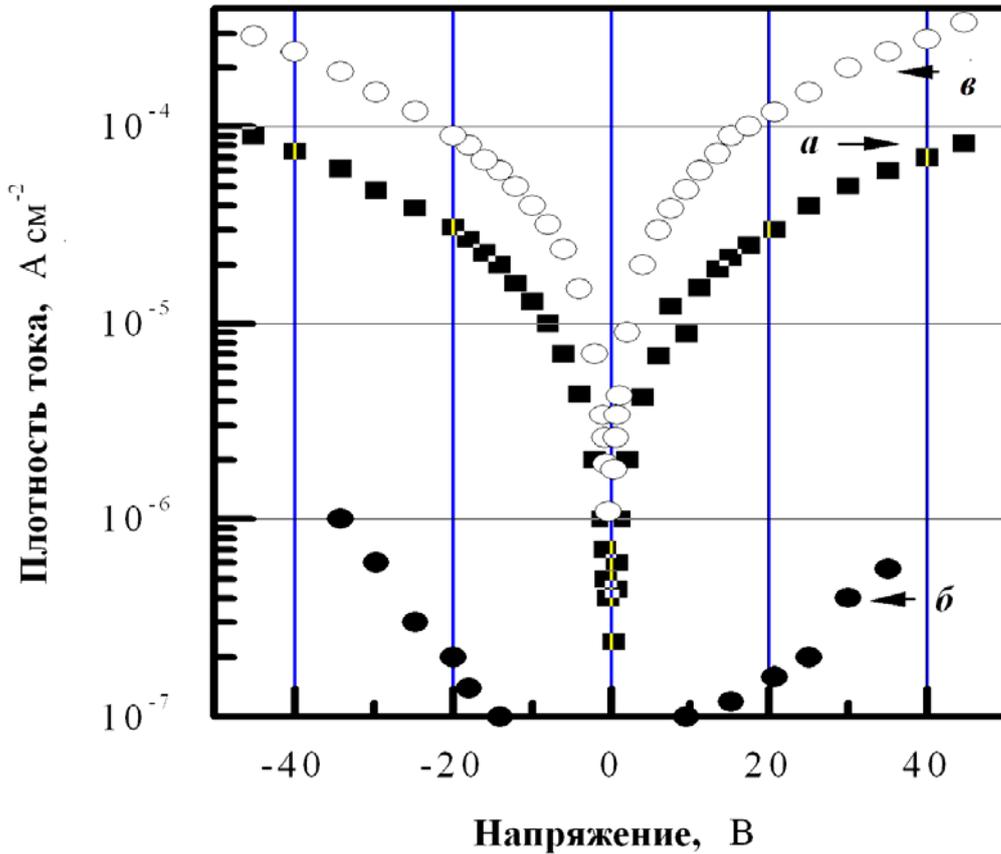


Рис. 31. Зависимости плотности фото- (*a* и *в*) и темнового токов (*б*) от постоянного напряжения для структуры ИТО / $a\text{-Si:C:H}$ / $a\text{-C:H}$.

Слой $a\text{-C:H}$ с коэффициентом поглощения $\alpha=4\text{-}5\cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 632,8 \text{ нм}$) и удельным сопротивлением порядка $10^{10}\text{-}10^{11} \text{ Ом см}$, близким к удельному сопротивлению жидких кристаллов является наиболее пригодным. Такой слой обеспечивает эффективную развязку между записывающим и считывающим сигналами в оптически управляемых модуляторах отражательного типа как на нематических, так и на смектических жидких кристаллах (СЖК) [117-121]. ЖК модуляторы с такими светоблокирующими слоями $a\text{-C:H}$ были использованы в оптических схемах, применяемых в адаптивной оптике.

Эффективность светоблокировки фоточувствительного слоя a -Si:C:H толщиной 1,5 мкм в оптическом СЖК модуляторе с мозаичным алюминиевым зеркалом, имеющем отражение в видимой области спектра, равное 70 %, иллюстрирует рис. 32, на котором приведены зависимости контраста от частоты управляющего напряжения для трех СЖК модуляторов, толщина слоя в которых была ~ 5 мкм (кривые a и b) и ~ 2 мкм (кривая b).

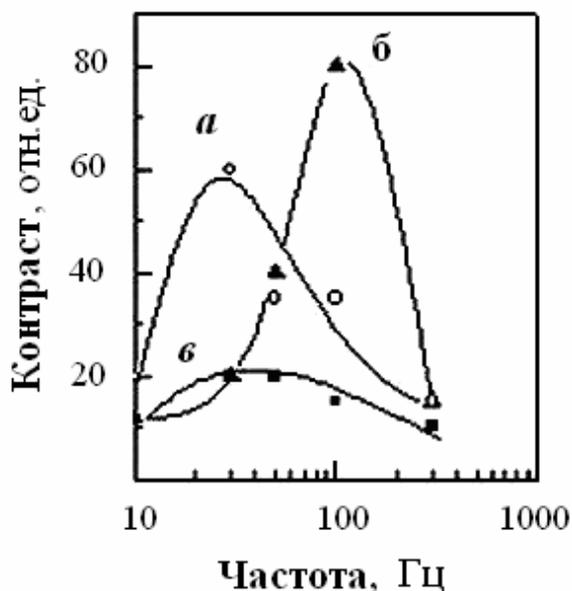


Рис. 32. Контраст СЖК модуляторов с мозаичным металлическим зеркалом и блокирующим слоем a -C:H (a и b) и без него ($в$) в зависимости от частоты прикладываемого напряжения.

В этих модуляторах использовали поглощающие слои a -C:H толщиной 0,5 мкм с разными коэффициентами поглощения, равными $\alpha = 4,5 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ (a) и $\alpha = 1 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$ (b). Максимальный контраст, равный 80:1, был получен на частоте 100 Гц в СЖК модуляторе с a -C:H слоем, ослабляющим пропускание света в 150 раз (b). Контраст модулятора снижался при ослаблении пропускания света до 50 раз (a на рис. 32) и был равен 60:1 на более низкой частоте около 30 Гц. Самый низкий контраст, равный 20:1, наблюдался у образца, в котором отсутствовал светоблокирующий слой в промежутках между пикселями (кривая $в$ на рис. 32). Сдвиг максимума кривых a и b от 30 Гц к 100 Гц связан с изменением электрического сопротивления a -C:H слоя при увеличении его поглощения [117]. Поглощающий a -C:H слой с удельным сопротивлением около $10^{10} - 10^{11}$ Ом см, размещенный между фотопроводником и мозаичным металлическим зеркалом в ЖК модуляторе, не ухудшает его характеристик. Следует заметить, что пространственное разрешение оптического СЖК модулятора в большей степени ограничивается размером пикселей и зазором между ними.

Параметры оптических модуляторов отражательного типа с диэлектрическими зеркалами на основе α -Si:C:H и $\text{HfO}_2 / \text{SiO}_2$ приведены в табл. 7. Широкополосное диэлектрическое зеркало на основе слоев α -Si:C:H с разными показателями преломления [122] состояло всего из семи четвертьволновых слоев и имело коэффициент отражения около 90 %. Коэффициент отражения узкополосных зеркал на основе окислов гафния и двуокиси кремния при увеличении количества слоев от 7 до 11 увеличивался от 80 до 95% [105].

Таблица 7. Параметры СЖК модуляторов отражательного типа с диэлектрическим зеркалом.

Параметр	[105]	[103, 104]	
Апертура, мм	35 и 50	12×12	
Фоточувствительный слой	α -Si:C:H	α -Si:H	
Толщина фотослоя, мкм	1.5	2-3	
Чувствительность, мкВт/см ²	100	50-100	
Толщина СЖК, мкм	5	1	
Диэлектрическое зеркало	α -Si:C:H	$\text{HfO}_2 / \text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$
Количество слоев	7	11	20
Толщина светоблокирующего слоя α -C:H, мкм	0,3-0,5		нет
Коэффициент отражения зеркала, %	~80	80-95	99.9
Контраст	70:1	50:1	60:1
Длина волны записывающего света, нм	633		633
Длина волны считывающего света, нм	530		633

Для сравнения в таблице даны параметры оптически управляемого СЖК модулятора, в котором было использовано зеркало на основе окислов $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$ с коэффициентом отражения 99,9 %, состоящее из 20 слоев [104,105]. Поглощающий α -C:H слой позволяет снизить требования к многослойным диэлектрическим зеркалам по коэффициенту отражения, уменьшить количество четвертьволновых слоев и толщину зеркала. Это способствует более эффективному согласованию слоев и, одновременно, исключает влияние считывающего света на работу модулятора.

Если в диэлектрическом зеркале на основе α -Si:C:H в качестве четвертьволнового слоя с низким показателем преломления около 1,5–1,8 использовать прозрачный слой α -C:H, то такое зеркало, состоящее из 7–9 чередующихся слоев, позволяет увеличить коэффициент отражения до 95 %. Новым техническим решением эффективного разделения

записывающего и считывающего света в оптически управляемом ЖК модуляторе является структура, состоящая из такого зеркала и светоблокирующего a -C:H слоя и фотопроводника a -Si:C:H [123].

§ 4.3. Ориентирующие жидкие кристаллы слои на основе аморфного углерода

В последнее десятилетие значительно вырос интерес к исследованиям DLC и a -C:H слоям, ориентирующим жидкие кристаллы, методам ионно-плазменного их получения, а также бесконтактным методам формирования анизотропии их поверхности. Для создания однородной ориентации ЖК поверхность аморфного углерода обрабатывают ионами с помощью ионной пушки Кауфмана [124] или сканирующего пучка плазмы [125-133], а также путем воздействия поляризованного или неполяризованного УФ излучения на ориентирующую поверхность [134].

Тонкий слой нематического ЖК с однонаправленной ориентацией молекул представляет собой одноосный монокристалл, направление оптической оси которого характеризуется единичным вектором – директором. Направление директора задается в результате взаимодействия молекул ЖК на границе раздела фаз с поверхностью, обладающей анизотропными свойствами. Выравнивание направления длинных осей молекул внутри слоя ЖК происходит в результате межмолекулярного взаимодействия молекул.

Способы ориентации жидких кристаллов можно разделить на две основные группы. К одной из них относятся способы, основанные на анизотропно-упругой деформации молекул ЖК на поверхности неорганических и органических материалов с искусственно созданной анизотропией ее текстуры. К другой группе относятся способы, основанные на межмолекулярном взаимодействии между молекулами ЖК и поверхностью органических полимерных материалов или молекулярных слоев в результате образования химических и водородных связей, а также диполь-дипольного взаимодействия. Направление ориентации директора в слое ЖК относительно границы раздела фаз может быть параллельным (гомогенная ориентация), наклонным или вертикальным (гомеотропная ориентация) и зависит от физико-химических свойств поверхности и жидкого кристалла, а также энергии сцепления на границе раздела фаз.

Полимерные ориентирующие слои могут быть получены в результате осаждения паров мономера или нанесения его из раствора с последующей его полимеризацией путем нагрева, а также испарением полимера в вакууме. Параллельную ориентацию ЖК обеспечивают длинноцепочечные молекулы полимера, образующиеся в результате

полимеризации паров мономеров, осажденных под малыми углами падения на поверхность пластин [135]. Ориентирующие слои могут быть получены химическим осаждением паров в плазме тлеющего разряда, т.е. с помощью CVD-технологии [136-139]. Плазменно-полимеризованные слои (ППС) обладают высокой термостойкостью и низкой растворимостью благодаря сильной разветвленности их структуры [140]. На поверхности этих слоев длинные оси молекул ЖК ориентируются перпендикулярно поверхности, формируя гомеотропно ориентированный слой. Параллельную ориентацию молекул с помощью ППС создают путем дополнительной обработки их поверхности плазмой тлеющего разряда [138] или путем механического ее натирания в одном направлении [139].

Способ механического натирания поверхности полимерных слоев в одном направлении, в результате которого она приобретает анизотропные свойства, имеет широко применение в технологии изготовления ЖК устройств. Однако при натирании поверхности диэлектрика возникает электростатический эффект, который может приводить к загрязнению ее посторонними примесями, что снижает качество ориентации. Даже слабое механическое натирание может вызывать локальные дефекты, которые обнаруживаются только на конечной стадии изготовления ЖК-дисплеев [124]. Поэтому в настоящее время уделяется большое внимание изучению бесконтактных способов создания анизотропии поверхности ориентирующих ЖК слоев с помощью ионных пучков и УФ излучения.

§ 4.3.1. Бесконтактные способы получения анизотропии поверхности

Обычно слои α -C:H и DLC осаждают CVD-технологией в плазме тлеющего разряда на подложки, расположенные параллельно электродам. Поэтому для создания однонаправленной ориентации молекул ЖК, так же как и в случае полимеров, необходима дополнительная обработка их поверхности. Особенностью оригинального способа получения ориентирующих слоев α -C:H в плазме тлеющего разряда на постоянном токе является непрерывное воздействие на поверхность растущей пленки положительных ионов под скользящими углами. Это достигается наклонным расположением подложек относительно вертикальной оси устройства и подачей на них отрицательного потенциала [141-142]. Такой слой обеспечивает формирование параллельной ориентации молекул ЖК без какой-либо дополнительной обработки его поверхности. Благодаря отрицательному потенциалу, подаваемому на держатель подложек, в формировании слоев α -C:H участвуют положительные ионы. Слои α -C:H, параллельно ориентирующие молекулы нематических жидких

кристаллов, были получены этим способом из паров бензола [143], толуола и октана [144], этилового спирта [145] и ацетона [146].

Структура и физические свойства DLC и a -C:H слоев, полученных CVD-технологией, зависят от соотношения нейтральных молекул углеводородов, адсорбируемых на подложках, и ионов, участвующих в процессе их осаждения. Соотношение нейтральных молекул и ионов, участвующих в процессе конденсации, можно варьировать, изменяя межэлектродное напряжение и давление паров в вакуумной камере. Чем ниже энергия ионизации углеводорода, используемого для получения слоев, тем больше ионов образуется в плазме при тех же параметрах тлеющего разряда.

Если на подложки в плазме не подается напряжение, и они находятся под плавающим потенциалом, эффективность воздействия положительных ионов на процесс конденсации слоев снижается в результате зарядки поверхности и образования вблизи нее объемного заряда с положительным потенциалом. Слои, полученные в таких условиях из паров n -октана, по своим свойствам были подобны ППС и обеспечивали стабильную гомеотропную ориентацию молекул ЖК-1282 (Изготовитель НИОПИК, Москва) с положительной диэлектрической анизотропией. В то время как, слои, осажденные из паров n -октана на подложки, находящиеся под отрицательным потенциалом, ориентировали молекулы ЖК параллельно поверхности [147].

В отличие от слоев неорганических материалов, полученных наклонным напылением в вакууме, текстура поверхности которых изменяется при вариации угла наклона подложек относительно вертикальной оси вакуумной камеры, поверхность слоев a -C:H оставалась гладкой и обеспечивала начальный угол наклона близкий к нулю [148, 149]. Осаждение слоя a -C:H на текстурированную поверхность с "пилообразным" рельефом приводило к сглаживанию рельефа слоя монооксида германия (GeO), наклонно напыленного в вакууме [150]. При этом наблюдалось уменьшение начального угла наклона директора ЖК (θ_p) от 24° до $12,5-19^\circ$ в зависимости от толщины слоя ЖК BL-037 (Фирма Merck) [151]. В то время как, осаждение на поверхность монооксида кремния тонкой пленки политетрафторэтилена толщиной $\sim 20 \text{ \AA}$ с помощью плазмы приводило, напротив, к увеличению угла наклона директора ЖК и формированию упорядоченной гомеотропной структуры с углом $\theta_p=87^\circ$ [152].

Высокая концентрация фтора в слое аморфного углерода способствует получению однородной вертикальной ориентации молекул с начальным углом $\theta_p=83,6-88^\circ$, который зависел от содержания CF_2 и CF_3 групп на гидрофобной поверхности. Обработка фторсодержащих слоев

в течение 1 минуты ускоренным пучком ионов Ag приводила к уменьшению угла наклона директора ЖК на их поверхности. При этом на поверхности пленок не образовывались микроканавки, а изменения угла наклона авторы [129] объяснили образованием химических связей с поверхностью и увеличением энергии сцепления. Смачиваемость поверхности a -C:F пленок изменялась в результате модификации их ионным пучком. Это приводило к изменению характера ориентации и переходу от гомеотропной к гомогенной ориентации жидкого кристалла [153]. Из приведенных примеров следует, что химический состав поверхности слоев аморфного углерода существенно влияет на ориентацию молекул ЖК.

Параллельная ориентация молекул ЖК была получена при обработке ионным пучком поверхности пленок DLC. С увеличением угла падения ионов относительно нормали к поверхности угол θ_p увеличивался. При этом на его изменение очень мало влияла вариация энергии ионов [133]. Направление ориентации молекул на поверхности ориентирующих DLC слоев можно изменять путем обработки их ионным пучком в другом направлении. При использовании маски можно создать ориентацию ЖК на отдельных пикселях в разных направлениях. В то время как ионное травление не позволяет контролировать угол закрутки в твистовых ЖК ячейках, влияющий на получение хорошего контраста между светлым и темным состояниями [124]. Было показано, что обработка поверхности DLC с помощью плазменного пучка в двух взаимно перпендикулярных направлениях улучшает однородность ориентации ЖК, по сравнению с аналогичным механическим натиранием поверхности слоев полиимида (ПИ). Кроме того, сканирование поверхности DLC позволяет «перезаписать» ориентации ЖК [154]. Явление «перезаписи» ориентации ЖК связано с удалением и обновлением оборванных связей на поверхности аморфного углерода. Сканирующий в одном направлении плазменный пучок создает оборванные углеродные связи, которые затем в воздушной среде формируют направление C–O связей, играющие роль, подобную канавкам, в формировании ориентации ЖК молекул на поверхности. Ориентирующие DLC слои, поверхность которых обработана пучком ионов, не уступают по свойствам ориентирующим ПИ-слоям [155].

Пленки a -C:H, полученные в ВЧ разряде из смеси C_2H_2 с He, обеспечивали стабильность времени отклика и по свойствам были подобны ПИ-слоям. С помощью пучка ионов с энергией 200 эВ формировалось направление ориентации молекул ЖК во время процесса осаждения a -C:H пленок. Угол падения пучка относительно направления электрического поля был равен 83° , а время обработки составляло 1-5 мин. Начальный угол наклона ЖК на поверхности этих пленок a -C:H зависел от мощности тлеющего разряда в процессе их осаждения. Повышение

мощности тлеющего разряда приводит к увеличению области отрицательного пространственного заряда на электроде держателе подложек. Это способствует увеличению энергии ионов, ускорению их электрическим полем и усилению бомбардировки поверхности растущей пленки. Полимероподобные a -C:H пленки, осажденные в ВЧ плазме мощностью 1 Вт, обеспечивали угол $\theta_p=11^\circ$. Меньшие углы наклона ЖК на поверхности DLC пленок были получены при мощности разряда, равной 30 и 60 Вт [157]. В ЖК ячейках с ориентирующими слоями a -C:H, осажденными в плазме тлеющего разряда на постоянном токе при мощности разряда 1,6–1,8 Вт, угол θ_p не превышал 2° (в интервале углов наклона подложек от 5° до 30°) [143, 147].

Увеличение времени обработки пленок ионным пучком приводило к их структурным изменениям, связанным с повышением содержания атомов углерода в sp^2 -состоянии. Это сопровождалось ростом поглощения в видимой области спектра и уменьшением угла наклона ЖК [156]. Как известно в структуре аморфных углеродных пленок присутствуют атомы углерода в разных состояниях гибридизации их электронных оболочек. Соотношение атомов углерода в sp^3 -состоянии, образующих тетраэдрические σ -связи с четырьмя соседними атомами, и атомов в sp^2 -состоянии, образующих σ -связи с тремя соседними атомами в плоскости и слабую π -связь перпендикулярно этой плоскости, определяет структуру и свойства аморфного углерода. СН группы в sp^3 валентном состоянии расположены по границам π -кластеров, состоящих из атомов в sp^2 -состоянии гибридизации. Ионная бомбардировка поверхности пленок аморфного углерода приводит, в первую очередь, к удалению слабосвязанного водорода в результате разрушения C–H связей, что способствует образованию двойных C=C связей и увеличению размера π -связанных кластеров. Поглощение в видимой области спектра связано с электронными π - π^* переходами в этих кластерах. Поэтому повышение поглощения косвенно подтверждает изменение их размера. Структурные изменения на поверхности ориентирующего слоя на основе аморфного углерода приводят к изменению силы сцепления на границе раздела фаз с ЖК, что сопровождается изменением угла наклона директора ЖК.

При обработке сканирующим пучком плазмы азота под углом 20° поверхности ультратонких пленок a -C:H толщиной 30 нм, полученных из смеси метана с водородом в ВЧ разряде, угол $\theta_p=1,5$ – 2° [133]. Использование для обработки поверхности ориентирующего слоя a -C:H низкотемпературного потока (струи) аргоновой плазмы при атмосферном давлении позволило получить однородную ориентацию нематического ЖК (ZLI-2293) с углом $\theta_p=2,32^\circ$ в твист ячейках. Эффект достигался в результате формирования на поверхности ориентирующего слоя C–O и

C=O связей. По сравнению с методами обработки поверхности пучками ионов или плазмы этот метод является более простым и обеспечивает непрерывный процесс создания ориентации ЖК [158].

Гомогенную ориентацию директора ЖК можно получить фотополимеризацией полимера при воздействии линейно поляризованного УФ излучения в результате формирования анизотропии поверхности, без дополнительной механической ее обработки [159]. Параллельная ориентация в слое ЖК была получена обработкой ПИ-слоев линейно поляризованным УФ излучением с длиной волны 266 нм и плотностью мощности 8 Дж/см². Средний угол наклона ЖК молекул относительно нормали к поверхности уменьшался с увеличением времени воздействия на поверхность ПИ-слоев УФ излучения [160]. Анизотропия поверхности ПИ-слоя, определяемая по спектрам поглощения поляризованного ИК излучения, увеличивалась в результате разложения ПИ-цепей во время облучения линейно поляризованным УФ и достигала максимальной величины при его плотности мощности, равной 105 Дж/см². Однако полученные значения были существенно меньше анизотропии, генерируемой натиранием ПИ-слоев. Причиной этого является незначительная разница между скоростями разложения ПИ-цепей, ориентированных параллельно и перпендикулярно направлению поляризации УФ света [161]. Исследование ИК спектров ПИ-слоев, толщиной 10 нм, в зависимости от времени экспозиции линейно поляризованным УФ светом показали, что наибольшая анизотропия наблюдается на начальной стадии их разложения [162].

Возможность ориентации ЖК на поверхности тонких пленок *a*-C:H с помощью УФ излучения была исследована в [134]. Воздействие УФ излучения на слои *a*-C:H, так же как в случае ПИ-слоев приводит к анизотропии свойств поверхности. Слои *a*-C:H, полученные из смеси C₂H₂ с He в CVD-процессе с помощью плазмы, после обработки их поверхности неполяризованным излучением ртутной лампы мощностью 1000 Вт и плотностью энергии 51,9 мВт/см² обеспечивали параллельную ориентацию молекул ЖК. Микрофотографии слоя ЖК, толщиной 60 мкм, ориентированного с помощью слоев *a*-C:H, толщиной 200 Å (*a*), и ПИ-слоя, толщиной 500 Å (*б*), обработанных неполяризованным УФ излучением, падающим под углом 45° к поверхности подложки, показаны на рис. 1. Воздействие в течение 30 минут УФ излучения способствовало однородной ориентации ЖК на поверхности слоя *a*-C:H, в то время как в ЖК ячейке с ПИ-слоем наблюдались дефекты (рис. 1б). Поверхность *a*-C:H, обработанная УФ излучением, обеспечивает термостабильную ориентацию ЖК. Воздействие поляризованного УФ излучения на слои *a*-C:H, независимо от угла его падения, приводило к параллельной ориентации ЖК с начальным углом наклона менее 1°. Однако воздействие

на слое a -C:H поляризованного излучения может вызывать появление дисклинаций в слое ЖК [11].

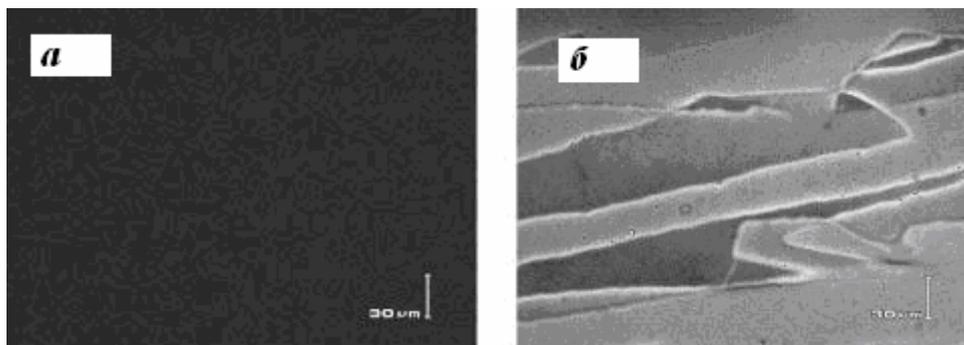


Рис. 33. Микрофотографии слоя ЖК, толщиной 60 мкм, ориентированного поверхностью слоев a -C:H, толщиной 200 Å (*a*), и полиимида, толщиной 500 Å (*б*), после их обработки неполяризованным УФ излучением под углом 45° к поверхности подложки в течение 30 минут.

§ 4.3.2. Физико-химическая природа ориентирующих свойств поверхности аморфного углерода

Исследование с помощью атомно-силовой микроскопии поверхности слоя DLC после обработки ионным пучком показали, что никаких изменений текстуры поверхности при этом не наблюдается. Это свидетельствует о том, что ориентирующие свойства поверхности DLC не связаны с образованием микроканалов, вызывающих анизотропно-упругую деформацию молекул ЖК. Экспериментально было показано, что после облучения поверхности аморфного DLC слоя направление σ -связей становится преимущественно параллельным направлению ионного пучка, а π -связи направлены перпендикулярно этому направлению [163].

На поверхности пленки аморфного углерода, как и в ее объеме, присутствуют кластеры атомов, π -электронные системы которых локализованы. Эти кластеры являются электрическими центрами кристаллизации островковых пленок серебра при декорировании поверхности слоев a -C:H. Исследования декорированной серебром поверхности a -C:H пленок с помощью КР спектроскопии показали, что полициклические группы, входящие в состав π -связанных углеводородных кластеров, вблизи поверхности ориентированы параллельно ей [164]. На рис. 34 приведена микрофотография декорированной поверхности слоя a -C:H, толщиной 70 нм, который был получен из паров толуола в плазме тлеющего разряда на постоянном токе. Толщина островковой пленки Ag составляла 50 нм. Исследования проводились с помощью электронной

микроскопии по методу реплик. Размер декорирующих частиц Ag на поверхности слоя a -C:H был равен 12 ± 3 нм, а их плотность соответствовала $1,9 \cdot 10^{11}$ см⁻² [50].

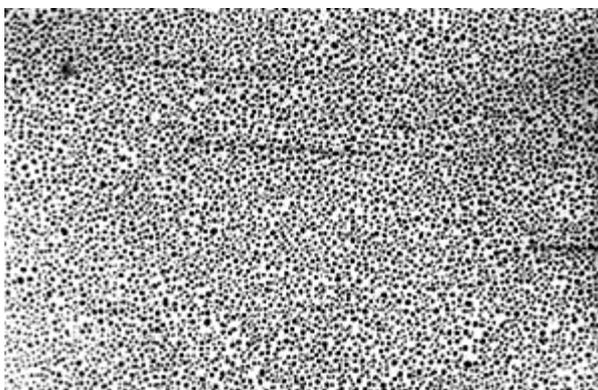


Рис. 34. Декорирование поверхности слоя a -C:H островковой пленкой Ag толщиной 50 нм. Кратность увеличения 50000.

Картина декорирования ориентирующих слоев a -C:H на рис. 34 не выявляет какое-либо одно направление в распределении углеводородных кластеров на поверхности [53]. Из чего можно заключить, что у ориентирующих слоев a -C:H, полученных из паров углеводородов CVD-технологией с помощью плазмы, анизотропия текстуры поверхности отсутствует. Вместе с тем, взаимодействие π -электронов углеводородных кластеров на поверхности a -C:H с π -электронами ароматических колец в молекулах ЖК должно способствовать сильному сцеплению на границе раздела фаз и параллельной ориентации молекул ЖК.

Рисунок 35 иллюстрирует изменение энергии сцепления и начального угла наклона директора ЖК θ_p на поверхности слоя DLC в зависимости от времени ее обработки ионным пучком. Ионная бомбардировка с большой долей вероятности должна разрушать поверхность вдоль направления пучка ионов. Этот процесс сопровождается удалением материала путем испарения. По мнению авторов [124], при этом увеличивается «беспорядок» структуры поверхности, что и приводит к уменьшению угла наклона.

Поверхностная энергия конденсированных сред включает в себя дисперсионную и полярную составляющие. Если первая определяется дипольными моментами молекул, то вторая обусловлена межмолекулярными силами, связанными с постоянным или индуцированным диполь-дипольным взаимодействием и водородными связями. Характер изменения энергии сцепления на рис. 3 можно объяснить изменением соотношения между полярной и дисперсионной составляющими поверхностной энергии DLC-слоя. Короткое время воздействия на поверхность этого слоя ионов приводит к росту полярной составляющей энергии в результате образования оборванных углеродных

связей. Это вызывает увеличение угла наклона ЖК, наблюдаемое на рис. 35. При более длительном воздействии на поверхность слоя ионов в ней происходят структурные изменения, связанные с укрупнением кластеров и уменьшением количества оборванных связей. Полярная составляющая поверхностной энергии уменьшается, а энергия сцепления возвращается к первоначальному значению, что сопровождается уменьшением угла наклона.

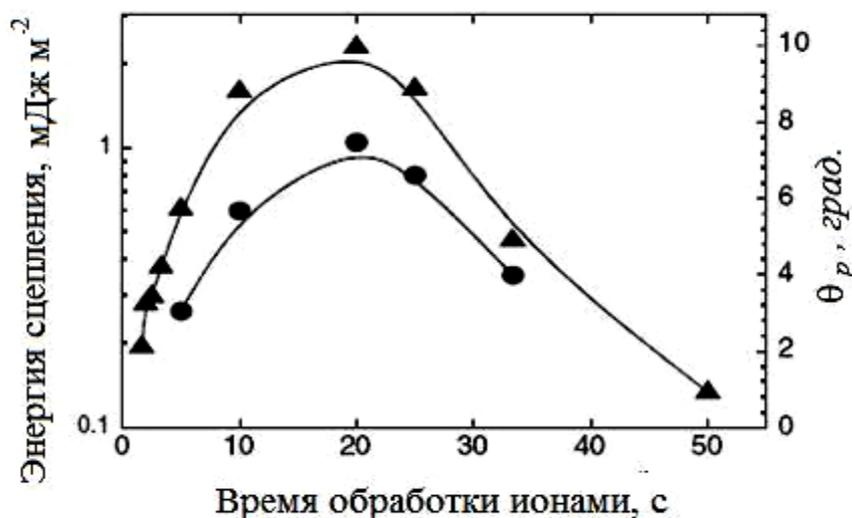


Рис. 35. Изменение энергии сцепления (●) и начального угла наклона директора ЖК θ_p (▲) в зависимости от времени обработки ионным пучком поверхности DLC- слоя.

Эти выводы подтверждают исследования смачиваемости поверхности слоев a -C:H, параллельно ориентирующих ЖК, рядом жидкостей. Расчет поверхностной энергии по краевому углу смачивания показал, что она определяется дисперсионной составляющей поверхностной энергии. Воздействие плазмы тлеющего разряда кислорода на поверхность ориентирующего слоя a -C:H вызывало резкое увеличение угла θ_p от 0° до 90° (рис. 36). Эти изменения сопровождалось увеличением в 2,5 раза полярной составляющей поверхностной энергии по отношению к ее дисперсионной составляющей (рис. 37) [165] и уменьшением толщины слоя [142].

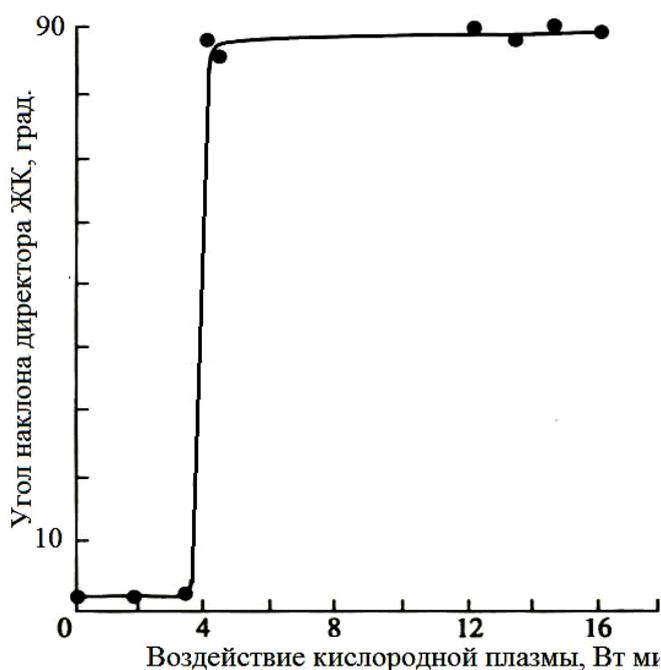


Рис. 36. Изменение начального угла наклона θ_p в результате воздействия плазмы кислорода на ориентирующие слои α -C:H.

Отношение полярной и дисперсионной составляющих, %

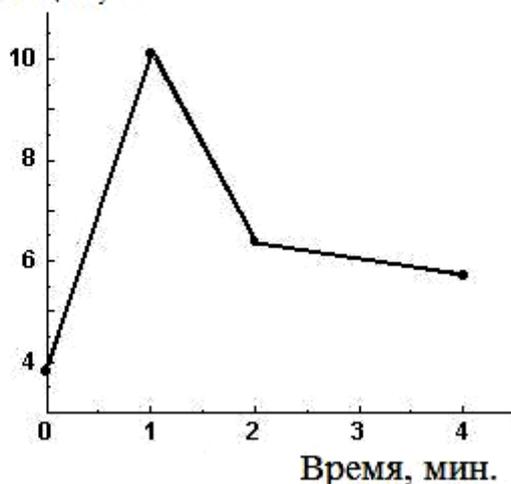


Рис. 37. Изменение отношения полярной и дисперсионной составляющих поверхностной энергии слоя α -C:H при увеличении времени его обработки в плазме кислорода.

Повышение поверхностной энергии твердого тела способствует увеличению энергии сцепления на границе раздела фаз с ЖК на основе цианобифенильных молекул (ЖК-1282), как видно на рис. 38. Наименьшее значение энергии сцепления наблюдалось для полированной поверхности стеклянной подложки, хаотически ориентирующей эти молекулы. В случае вертикальной ориентации молекул ЖК на поверхности слоя плазменно-полимеризованного октана (ППО) энергия соответствовала $6,4 \text{ мДж/м}^2$.

У слоя a -C:H, ориентирующего молекулы ЖК параллельно, она была значительно больше и составила $16,7 \text{ мДж/м}^2$ [166]. Сравнение поверхностной энергии ориентирующих слоев (ППО, a -C:H и ПВС - поливиниловый спирт) и слоев на основе окислов неорганических материалов (индия и олова – ITO и гафния HfO) показало, что наиболее высокой энергией сцепления с ЖК обладает слой a -C:H. Полировка поликристаллической поверхности электродного слоя ITO приводит к снижению энергии сцепления (ITO_{пол}) в результате уменьшения поверхностной энергии (рис. 38).

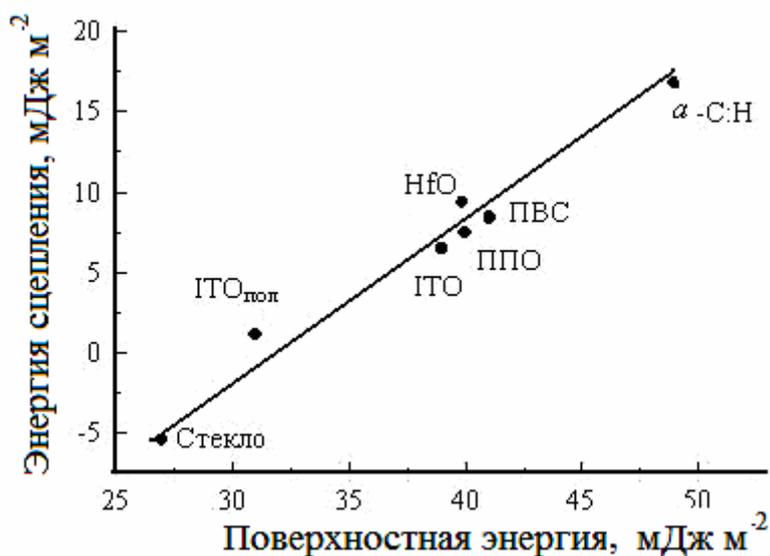


Рис. 38 Энергия сцепления нематического ЖК-1282 в зависимости от поверхностной энергии: полированного стекла, ориентирующих a -C:H, ППО и ПВС слоев, а также окислов индия и олова (ITO) и гафния HfO.

Концентрация водорода в DLC-слоях является также одним из важных факторов, влияющих на их свойства, такие как начальный угол наклона, пропускание, электрическое сопротивление и другие [155]. Пленки a -C:H с большим содержанием водорода по данным, полученным с помощью рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (X-ray photoemission spectroscopy-XPS), содержат до 10% кислорода на поверхности [167]. Для таких пленок характерна большая концентрация полимерных цепей на поверхности и в объеме, образующихся в процессе осаждения в плазме, а также свободных радикалов, которые могут вступать в реакцию с атмосферным кислородом. Обработка их поверхности ионами вызывает разрыв C–C связей и способствует последующему образованию направленных C–O связей, обуславливающих ориентацию молекул ЖК. По данным XPS и спектроскопии КР пассивация поверхности a -C:H путем обработки ее

плазмой водорода ограничивает формирование С–О связей в результате образования С–Н связей. Увеличение времени пассивации поверхности способствует уменьшению начального угла наклона директора ЖК [167].

Химическую активность поверхности a -С:Н пленок, полученных CVD-технологией в плазме, подтверждают результаты их исследования с помощью ИК спектроскопии МНПВО. Характерной особенностью ИК спектров ориентирующих слоев a -С:Н является присутствие в них полос поглощения около 3400 см^{-1} и 1720 см^{-1} , обусловленных колебаниями гидроксильной и карбонильной групп (рис. 39). Появление этих полос связано с хемосорбцией воды и кислорода поверхностью пленок при контакте с атмосферным воздухом. Интенсивность полос поглощения ОН- и СО-групп в ИК спектрах повышается после выдерживания образцов в лабораторных условиях (рис. 39, кривая b), а также термостатирования их в воздушной среде при температуре 130°C (рис. 39, кривая c) [168].

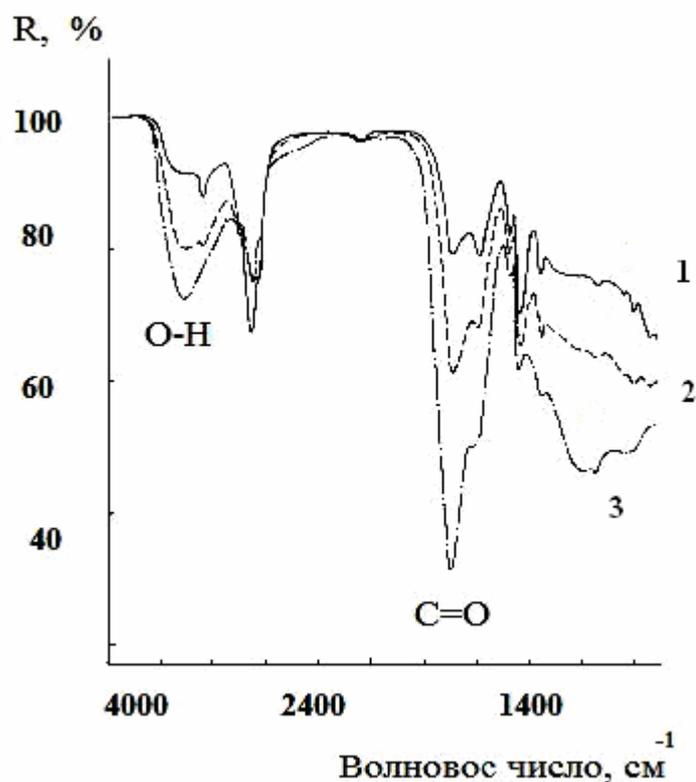


Рис. 39. ИК спектры МНПВО слоя a -С:Н: 1 – исходное состояние; 2 – после выдерживания в течение 7 суток в комнатных условиях; 3 – после термостатирования при температуре 130°C в течение 3 часов в воздушной атмосфере.

По данным поляризационной ИК спектроскопии МНПВО наибольшие дихроичные отношения для слоя ЖК-1282, параллельно ориентированного на поверхности α -С:Н, были получены для колебаний связей $C\equiv N$ (2220 см^{-1}) и $C-C$ в фенильных (1610 см^{-1} и 1500 см^{-1}) и бифенильных кольцах (1240 см^{-1}), которые составили 4,3–5,3. Это свидетельствует о том, что молекулы ЖК расположены параллельно ориентирующей поверхности. При этом параметр ориентационного порядка молекул ЖК на поверхности α -С:Н был равен 0,63–0,68 [168].

§ 4.3.3. Электрооптические свойства ЖК устройств

На рис. 40 приведены зависимости фазовой задержки от переменного напряжения, приложенного к ячейкам с частотой 1 кГц. Толщина слоя ЖК VL-037 (фирмы Merck) была около 15,5 мкм. Для получения максимального пропускания света ячейки располагались между поляризатором и скрещенным с ним анализатором таким образом, чтобы угол между директором ЖК и вектором поляризации составлял 45° [146].

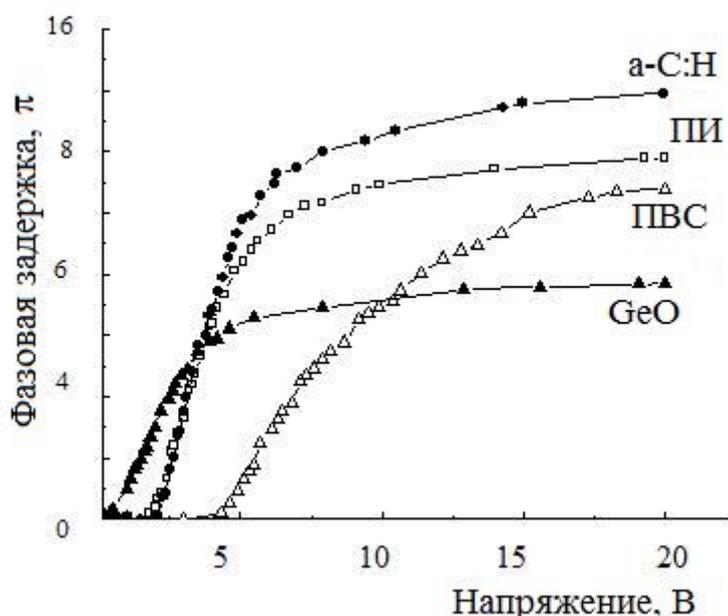


Рис. 40. Изменение фазовой задержки излучения с длиной волны 633 нм в слое ЖК VL-037, толщиной около 15,5 мкм, в зависимости от переменного напряжения, подаваемого с частотой 1 кГц, на ЖК ячейки с ориентирующими слоями: α -С:Н, ПВА, ПИ и GeO.

Сравнение кривых, приведенных на рис 40, для ЖК ячеек с разными ориентирующими слоями показало, что наибольшая фазовая задержка соответствует ячейке с ориентирующим слоем α -С:Н и углом $\theta_p=3^\circ$. Это

вызвано более сильной энергией сцепления ЖК с поверхностью *a*-С:Н, по сравнению с наклонно напыленными слоями монооксида германия и с натертыми полимерами ПИ и ПВС.

Для *a*-С:Н и DLC ориентирующих слоев характерно высокое электрическое сопротивление. Оно может приводить к эффекту экранирования напряжения, приложенного к ЖК устройству, уменьшая падение напряжения на слое жидкого кристалла. Отношение между эффективным напряжением на слое ЖК U_{LC} и напряжением U , приложенным к ячейке описывается формулой

$$U_{LC} = \frac{U}{\left(1 + \frac{2\varepsilon_{LC}d_{AL}}{\varepsilon_{AL}d_{LC}}\right)} \quad (4.9)$$

где – ε_{LC} (liquid crystal) эффективная диэлектрическая постоянная для ЖК слоя и ε_{AL} (alignment layer) диэлектрическая постоянная ориентирующего слоя при данном напряжении; d_{AL} и d_{LC} – толщины этих слоев, соответственно. Из выражения (4.9) следует, что напряжение на слое ЖК будет меньше, чем напряжение, приложенное к ЖК-ячейке, из-за экранирования его ориентирующим слоем. Для толстых слоев ЖК, когда $d_{AL} < d_{LC}$, $U_{LC} \rightarrow U$, влияние экранирующего эффекта, в отличие от более тонких слоев, менее существенно [169]. Чем тоньше слой ЖК, тем сильнее влияние экранирующего эффекта, что вызывает повышение порогового напряжения электрооптического эффекта.

Результаты экспериментальных исследований оптических электроуправляемых ЖК модуляторов с ориентирующим *a*-С:Н слоем приведены в таблице 8. Пороговое напряжение электрооптического эффекта U_{th} в ЖК ячейках при толщине ориентирующего слоя *a*-С:Н около 130 нм и удельном сопротивлении, равном 10^{13} Ом см, увеличивалось от 4 В до 6 В (образцы S-1 и S-2 в табл. 8) с уменьшением толщины от 18 мкм до 8 мкм слоя двухчастотного нематического жидкого кристалла ЖК-1001 (Изготовитель НИОПИК, Москва). Уменьшив толщину слоя *a*-С:Н в четыре раза (табл. S-3), удалось снизить влияние экранирующего эффекта. При этом пороговое напряжения уменьшилось до 1 В, а угол наклона θ_p увеличился от 17,5 до 44° [170].

Таблица. 8. Характеристики оптических электроуправляемых ЖК модуляторов с ориентирующим слоем a -C:H

№ образца	Ориентирующая поверхность	d , мкм	$\Delta\Phi_{\max}/\pi$	U_{th} , В	θ_p , град.
S-1	a -C:H	18	8,5	4	36,5
S-2	a -C:H	8	5,3	6	17,5
S-3	a -C:H	8	3,1	1	44
S-4	GeO/ a -C:H	7	3,6	1	37

Время отклика ЖК ячейки, соответствующее фазовой задержке на 2π (длина волны 0,86 мкм) на прямоугольный импульс напряжения, составило 2,5 мс. Время релаксации при подаче переменного напряжения с частотой 30 кГц было равно 9 мс. При использовании комбинированного ориентирующего слоя, состоящего из GeO с анизотропной текстурой и тонкого слоя a -C:H, удалось снизить время отклика и релаксации до 0,5 мс и 2,5 мс, соответственно, в ячейке при тех же толщине слоя ЖК и пороговом напряжении. Эти результаты свидетельствует о влиянии рельефа поверхности, предшествующей слою a -C:H, не только на угол θ_p , но и на быстродействие ЖК ячейки. Приложение к такой ячейке переменного электрического поля с частотой 1 кГц, которое должно способствовать уменьшению экранирующего эффекта, значительно увеличило время отклика до 100 мс [170].

Использование для управления переориентацией молекул постоянного электрического поля приводит к разделению зарядов в слое ЖК. К моменту начала продольной деформации параллельно ориентированному слою ЖК вблизи границы раздела фаз генерируется остаточный потенциал в результате адсорбции и десорбции ионных зарядов [171]. Медленное стекание заряда с поверхности диэлектрика при этом вызывает увеличение начального угла наклона директора, и в результате этого уменьшается фазовая задержка в слое ЖК. Поэтому при выборе режимов управления переключением оптического сигнала в ЖК устройствах с ориентирующим слоем a -C:H следует учитывать влияние не только экранирующего эффекта, но и возможности генерации остаточного потенциала.

В таблице 9 для сравнения приведены результаты исследования времени отклика, спада, а также реакции, равной сумме этих времен, ЖК-

дисплеев с ориентирующими DLC слоями, обработанными ионным пучком в течение 1 минуты, и ЖК-дисплеев на основе натертых ПИ-слоев. Приведенные в таблице 9 данные свидетельствуют о том, что сравниваемые динамические характеристики близки по величине. Кроме того, для ЖК-дисплеев на DLC могут быть получены хорошие характеристики угла обзора [155].

Таблица. 9. Сравнение времени отклика ЖК-дисплеев на основе ориентирующих слоев a -C:H, обработанных ионным пучком, и слоев натертого полиимида.

Ориентирующий слой	a -C:H			ПИ		
	5 дней	1 месяц	2 месяца	5 дней	1 месяц	2 месяца
Период испытаний	5 дней	1 месяц	2 месяца	5 дней	1 месяц	2 месяца
Время отклика, мс	13,49	15,85	15,73	13,49	13,82	13,04
Время спада, мс	21,50	21,25	20,70	12,54	13,51	13,53
Время реакции, мс	34,99	37,10	36,43	26,03	27,33	26,57

Развитие альтернативных технологий получения ориентирующих ЖК слоев и бесконтактных способов обработки их поверхности для создания ее анизотропии представляет научный и практический интерес. Применение a -C:H и DLC, приготовленных ионно-плазменными методами для получения гомогенной ориентации ЖК, открывает большие возможности физико-химической модификации свойств поверхности и вариации начального угла наклона директора ЖК.

Бесконтактные методы обработки поверхности ориентирующих слоев ионными пучками или УФ излучением являются альтернативой известному и широко применяемому методу механического натирания поверхности. При обработке аморфных углеродных слоев плазмой кислорода, азота или ионными пучками инертного газа происходит разрушение поверхности ориентирующего слоя, сопровождающееся разрывом углерод – углеродных связей, что повышает химическую активность поверхности и приводит к хемосорбции воды и кислорода из атмосферы с образованием ОН- и СО-групп. Такая модификация свойств поверхности аморфного углерода вызывает изменение энергии сцепления на границе раздела фаз с ЖК и приводит к изменению начального угла наклона директора. Снизить адсорбционную активность ориентирующих слоев аморфного углерода можно пассивацией

оборванных связей в результате обработки поверхности в плазме водорода. Полученные результаты исследования ориентирующих свойств аморфного углерода служат развитию технологии ориентации жидких кристаллов. Проведение дальнейших исследований электрооптических характеристик ЖК устройств с ориентирующими слоями на основе аморфного углерода будет способствовать повышению их конкурентоспособности и эффективности использования.

Ионно-плазменная технология и CVD-технология с помощью плазмы не требует сложного технологического вакуумного оборудования и допускает увеличение размеров вакуумной камеры для получения ориентирующих слоев. Сырьем для получения таких ориентирующих слоев служат жидкие и газообразные углеводороды, которые являются относительно дешевым сырьем. Отсутствие стадии нагревания при получении a -C:H и DLC ориентирующих слоев является еще одним их преимуществом по сравнению с традиционно применяемыми для этих целей ПИ-слоями, которое позволяет наносить их на подложки из пластика, а так же снижает энергоемкость процесса. Слои DLC, обработанные с помощью низкоэнергетического ионного пучка, были использованы в производстве ЖК-дисплеев [124].

ЛИТЕРАТУРА

1. Мельниченко В.М. Структура полимерного углерода / Сладков А.М., Никулин Ю.Н. // Успехи химии. –1982. – Т. 51. – С. 736–762.
2. Disler B. Bonding in hydrogenated hard carbon studied by optical spectroscopy / Bubenzer A., Koidl P. // Sol. Stat. Comm. – 1983. – V. 48. – N 2. – P. 105-108.
3. McKenzie D.R. Analysis of films prepared by plasma polymerization of acetylene in D.C. magnetron / McPhedran R.C., Savvides N., Cockayne D.J.H. // Thin Solid Films. –1983. – V. 108. – N 3. – P. 247-256.
4. Robertson J. Amorphous carbon. // Adv. Phys. – 1986. – V. 35. – P. 317–374.
5. Robertson J. Electronic and atomic structure of amorphous carbon / O'Reilly E.P. // Phys. Rev. B. – 1987. – V. 35. – P. 2946–2957.
6. Robertson J. Properties of diamond-like carbon // Surf. and Coat. Tech. – 1992 – V. 50. – P. 185–203.
7. Robertson J. Electronic structure of diamond-like carbon // D&RM. – 1997. – V.6. – P. 212–218.
8. Коншина Е.А. Структурные особенности углеродных пленок, полученных в ацетиленовой плазме // ОМП. – 1987. – № 2. – С. 15–18.
9. Anderson I.P. Properties and coating rates of diamond-like carbon films produced de R.F. glow discharge of hydrocarbon / Berg S., Norstrom H. e. a. // Thin Solid Films. –1979. –V. 63. –P. 155–157.
10. Ojha S.M. The growth kinetics and properties of hard and insulating carbonaceous films grown in an R.F. discharge / Norstrom H. Meluluch D. // Thin Solid Films. –1979. – V. 60. – P. 213–225.
11. Fink J. Structure and bonding of hydrocarbon plasma generated carbon films: An electron energy loss study / Müller-Heinzerling T., Pflüger J., Bubenzer A., Koidl P., Creelius G. // Sol. St. Comm. –1983. – V. 47. – P. 687–691.
12. Zelez J. Diamond-like carbon films // RCA. Rewiew. – 1982. V. – 43. – P. 665–673.
13. Miller D.J. Electron spin resonance study of amorphous hydrogenated carbon films / Mckenzi D.R. // Thin Solid Films. – 1983. – V. 108. – P. 257–264.
14. Bubenzer A. Role of hard carbon in the field of infrared coating materials / Disler B., Brandt G. Koidl P. // J. Appl. Phys. – 1983. – V.54. – No. 8. – P. 4590–4595.
15. Graig S. Structure, optical properties and decomposition kinetics of sputtered hydrogenated carbon / Harding G. // Thin Sol. Films. –1982. – V. 97. – No. 4. – P. 345–361.

16. Robertson J. Hard amorphous (diamond-like) carbons // *Progr. Sol. St. Chem.* – 1991. – V. 21. – P. 199–333.
17. Jones D.I. Properties of hydrogenated amorphous carbon films and the effects of doping / Stewart A.D. // *Phil. Mag. B.* – 1982. – V. 45. – No 5. – P. 432–434.
18. Enke K. Frictional properties of hard and insulating carbonaceous films grown in an R.F. discharge / Dimigen H., Hubach H. // *Appl. Phys. Lett.* – 1980. – V. 36. – No. 4. – P. 291–292.
19. Watanabe I. Photoluminescence of hydrogenated amorphous carbon films / Hasegawa S., Kurata Y. // *Jap. J. Appl. Phys.* – 1982. – V. 21. – No. 6. – P. 856–859.
20. Pellicori S.F. Transparent carbon films: Comparison of properties between ion- and plasma-deposition processes / Peterson C.M., Henson T.P. // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 1986. – V. 4. – P. 2350–2355.
21. Zhang F. IR and ESR studies of the structural properties of hydrogenated amorphous carbon films / Chen G., Zhang Y., Yu G. // *Phys. Stat. Sol. (a)* – 1988. – V. 109. – K39–K44.
22. Klibanov L. Diamond-like carbon thin films as antireflective and protective coatings of GaAs elements and devices / Croitoru N.I., Seidman A., Gilo V., Dahan R. // *Opt. Eng.* – 2000. – V.39. – P. 989–992.
23. Романенко Е.А. Инфракрасные спектры и строение тонких полидиметилсилоксановых пленок / Ткачук Б.В // *ЖПС.* – 1973. – Т. 18. – С. 251–256.
24. Nadler M.P. Thermal annealing study of carbon films formed by the plasma decomposition of hydrocarbons / Donovan T.M., Green A.K. // *Thin Sol. Films.* – 1984. – V. 116. – P. 241–247.
25. Caudere P. Structure and physical properties of plasma-grown amorphous hydrogenated carbon films. / Caudere P., Catherine Y. // *Thin Sol. Films.* – 1987. – V. 146. – N 1. – P. 93–107.
26. Enke K. Hard carbon layer for wear protection and the antireflection purposes of infrared devices // *Appl. Optics.* – 1985. – V. 24. – P. 508–512.
27. Memming R. Properties of a-C:H layers made by CVD // *Thin Sol. Films.* – 1986. – V. 143. – P. 279–289.
28. Rodil S.E. Infrared spectra of amorphous carbon based materials // *Diamond & Related Materials.* – 2005. – V. 14. – P. 1262 – 1269.
29. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир, – 1970. – с. 335.
30. Коншина Е.А. Колебательные спектры углеродных пленок, полученных из ацетиленовой плазмы / Баранов А.В., Яковлев В.Б. // *ЖПС.* – 1988. – Т. 48. – С. 957–962.

31. Коншина Е.А. Особенности колебательных спектров алмазоподобных и полимероподобных пленок а-С:Н / Вангонен А.И. // ФТП. – 2005. – Т.39. – В.5. – С. 616–621.
32. Касаточкин В.И. Инфракрасные спектры полиинов / Сладков А.М., Асеев Ю.Г. и др. // Докл. АН СССР. – 1963. – Т. 153. – № 2. – С. 346–349.
33. Коршак В.В. Карбиновая аллотропная форма углерода / Кудрявцев Ю.П., Сладков А.М. // Вестник АН СССР – 1978. – №1. – С. 70-78.
34. Levis W.F. Modeling vibration modes in diacetylene polymers / Batchelder D.N. // Chem. Phys. Lett. –1979. – V. 60. –No. 2. – P. 232–237.
35. Баранов А.В. Резонансное КР углеводородных пленок, осажденных из ацетиленовой плазмы / Коншина Е.А. // Опт. и спектр. – 1988. – Т. 65. – С. 856–860.
36. Tolmachev V.A. Ellipsometric study of a-C:H films / Konshina E.A. / Diamond & Related Materials. –1996. – Vol. 5. – No. 12. – P. 1397–1401.
37. Вангонен А.И. Адсорбционные свойства слоев веществ, ориентирующих жидкие кристаллы / Коншина Е.А., Толмачев В.А. // ЖФХ. – 1997. – Т. 71. – С. 1102–1103.
38. Jungnickel G. Structural properties of amorphous carbon. IV. A molecular-dynamics investigation and comparison to experiments / Frainheim Th., Porezag D., Blaudeck P., Stephan U., Newport R.J. // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 50. – P. 6709–6716.
39. Ramsteiner M. Resonant Ramon scattering of hydrogenated amorphous carbon: Evidence for π -bonded carbon clusters / Wagner J. // Appl. Phys. Lett. – 1987. – V. 51. – P. 1355–1357.
40. Yoshikawa M. Resonant Raman scattering of diamondlike amorphous carbon films / Katagiri G., Ishida, A. Ishitani H., Akamatsu T. // Appl. Phys. Lett. – 1988. – V. 52. – P. 1639–1641.
41. Tamor M.A. Correlation of the optical gaps and Raman spectra of hydrogenated amorphous carbon films / Haire J.A., Wu C.H., Hass K.C. // Appl. Phys. Lett. – 1989. – V. 54. – No. 2. – P. 123–125.
42. Баранов А.В. Интерпретация некоторых особенностей в спектрах комбинационного рассеяния графита и стеклоуглерода / Бехтерев А.Н., Бобович Я.С., Петров В.И. // Опт. и спектр. – 1987. – Т. 62. – В. 5. – С. 1036–1042.
43. Баранов А.В. Проявление резонансных и размерных эффектов в спектрах комбинационного рассеяния стеклоуглерода / Бобович Я.С., Петров В.И. // Опт. и спектр. – 1987. – Т. 63. – в.5. – С. 1026–1029.

44. Mernagh T.P. Raman spectra of Graphon carbon black / Cooney R.P., Johsson R.A. // *Carbon*. – 1984. – V. 22. – No 1. – P. 39–42.
45. Vidano R.P. Observation of Ramon band shifting with exaltation wave length for carbon and graphites / Fischbach D.B., Willis L.J., Lochr T.H. // *Sol. St. Comm.* – 1981. – V. 39. – N 2. – P. 341–344.
46. Schugerl F.B. Optical modes of *trans*-polyacetylene / Kuzmany H. // *J. Chem. Phys.* – 1981. – V. 74. – N 2. – P. 953–958.
47. Nemanich R.J. First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite / Solin S.A. // *Phys. Rev. B.* – 1979. – V. 20. – No 2. – P. 392–401.
48. Shad M.L. Raman photoselection and conjugation-length dispersion in conjugated polymer solutions / Chance R.R., Lefosttollec M., Schott M. // *Phys. Rev. B.* – 1982. – V. 25. – N 7. – P. 4431–4436.
49. Nakamizo M. Laser Raman studies on carbons / Kammereck R., Walker P.L. // *Carbon*. – 1974. – V. 12. – P. 259–267.
50. Shirakawa H. Raman Scattering and Electronic Spectra of Poly(acetylene) / Ito I., Ikeda S. // *Polym. J.* – 1973. – V. 4. – No. 4. – P. 460–462.
51. Kezmahy H. Resonance Raman Scattering from Neutral and Doped Polyacetylene. // *Phys. Stat. Sol. B.* – 1980. – V. 97. – P. 521–531.
52. Matsunuma S. Theoretical simulation of resonance Raman bands of amorphous carbon // *Thin Solid Films.* – 1997. – V. 306. – P. 17–22.
53. Коншина Е.А. Исследование микроструктуры поверхности тонких слоев а-С:Н, ориентирующих жидкие кристаллы / Туровская Т.С. // *ЖТФ.* – 1998. – Т.68. – № 1. – С. 106–108.
54. Коншина Е.А. К вопросу о структуре углеродных пленок / Баранов А.В. // *Поверхность.* – 1989. – Т. 4. – С. 53–58.
55. Shirakawa H. Raman Scattering and Electronic Spectra of Poly(acetylene) / Ito I., Ikeda S. // *Polym. J.* – 1973. – V. 4. – No. 4. – P. 460–462.
56. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. Л., Химия, – 1985. – гл. 5, – с. 121.
57. Коншина Е.А. Поглощение и ширина оптической щели пленок а-С:Н, полученных из ацетиленовой плазмы // *ФТП.* – 1999. – Т. 33. – В. 3. – С. 469–475.
58. Коншина Е.А. Корреляция оптической щели и особенности структуры аморфных гидрогенизированных углеродных пленок // *ФТТ.* – 1995. – Т. 37. – С.1120 –1125.
59. Tauc J. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium / Grigorovici R., Vancu A. // *Phys. Stat. Sol. (b)* –1966. – V. 15. – P. 627 –637.
60. Tamor M.A. Correlation of the optical gaps and Raman spectra of hydrogenated amorphous carbon films / Haire J.A., Wu C.H., Hass K.C. // *Appl. Phys. Lett.* – 1989. – V. 54. – No. 2. – P. 123–125.

61. Serra C. Plasma deposition of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) under a wide bias potential range / Pascual E., Maass F., Esteve J. // *Surf. Coat. Tech.* – 1991. – V. 247. – P. 89–97.
62. Yamamoto K. Relationship between Plasma Parameters and Carbon Atom Coordination in a-C:H Films Prepared by RF Glow Discharge Decomposition / Ichikawa Y., Nakayama T., Tawada Y. // *Jap. J. Appl. Phys.* – 1988. – V. 27. – P. 1415–1421.
63. Rohwer K. Electrical and optical properties of plasma-deposited amorphous hydrocarbon films / Hammer P., Thiele J-U., Gissler W. // *J. Non-Cryst. Sol.* – 1991. – V. 137&138. – P. 843–846.
64. Dasgupta D. π bands and gap states from optical absorption and electron-spin-resonance studies on amorphous carbon and amorphous hydrogenated carbon films / Demichelis F., Pirri C.F., Tagliaferro A. // *Phys. Rev. B.* – 1991. – V. 43. – P. 2131–2135.
65. Dasgupta D. The role of π and π^* gaussian-like density-of-states bands in the interpretation of the physical properties of a-C and a-C:H films / Martino C.De., Demichelis F., Tagliaferro A. // *J. Non-Cryst. Sol.* – 1993. – V. 164–166. – P. 1147–1150.
66. Jungnickel G. Structural properties of amorphous carbon. IV. A molecular-dynamics investigation and comparison to experiments / Frainheim Th., Porezag D., Blaudeck P., Stephan U., Newport R.J. // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 50. – P. 6709–6716.
67. Xu S. Influence of substrate bias on the properties of a-C:H films prepared by plasma CVD / Hundhausen M., Ristein J., Xan B., Le L. // *J. Non-Cryst. Sol.* – 1993. – V. 164–166. – P. 1127–1130.
68. Азам Р., Эллипсометрия и поляризованный свет./ Башаран Н. М.: Мир. – 1981. – 582 с.
69. Коншина Е.А. Влияние кинетики процесса конденсации на оптические постоянные аморфных гидрогенизированных углеродных пленок / Толмачев В.А. // *ЖТФ.* – 1995. – Т. 65. – № 1. – С. 175–178.
70. Swith F.W. Optical constant of a hydrogenated amorphous carbon films // *J. Appl. Phys.* – 1984. – V. 55. – No. 3. – P. 764–771.
71. Tolmachev V.A. Ellipsometric study of a-C:H films / Konshina E.A. / *Diamond & Related Materials.* – 1996. – V. 5. – No. 12. – P. 1397–1401.
72. Fujii R. Properties of carbon films by dc plasma deposition/ Shohota N., Mikami M., Yonezawa M. // *Appl. Phys. Lett.* – 1985. – V. 47. – No. 4. P. 370–372.
73. Locher.R. Direct ion-beam deposition of amorphous hydrogenated carbon films / Wild C. Koidl P. // *Surf. and Coat. Tech.* – 1991. – V. 47. – P. 426–432.

74. Яковлев В.Б. Определение оптических характеристик аморфных углеродных пленок / Васильева Л.К., Веремей В.В., Коншина Е.А. // ЖПС. – 1990. – Т. 53. – С. 863–865.
75. Robertson J. Amorphous carbon cathodes for field emission display // Thin Solid Films. – 1997. – V. 296. – P. 61–65.
76. Коншина Е.А. Корреляция электрических и оптических свойств пленок а-С:Н // ЖТФ. – 2000. – Т. 70. – В. 3. – С. 87–89.
77. Konshina E.A. Properties of a-C:H light-blocking layer used for optical isolation of a-Si:C:H photosensor in reflective liquid crystal spatial light modulator / Feoktistov N.A. // J. Phys. D. Appl. Phys. – 2001. – V. 34. – P. 1131–1136.
78. Коншина Е.А. Применение поглощающих пленок а-С:Н в жидкокристаллических модуляторах света отражательного типа / Онохов А.П. // ЖТФ. – 1999. – Т. 69. – В. 3. – С. 80–81.
79. Бонч-Бруевич А.М. Низкопороговый оптический пробой газов вблизи поверхности (Обзор экспериментальных и теоретических работ). / Диденко И.А., Капорский Л.Н Минск: АН БССР, – 1985. – С. 60.
80. Балаков А.В. Защита медных зеркал покрытиями из i-углерода / Коншина Е.А., Песков О.Г., Шорохов О.А. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. Оптика лазеров. Л., – 1981. – С. 365.
81. Балаков А.В. Исследование оптических свойств защитных углеродных./ Коншина Е.А., Юдинцев Е.М. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. Оптика лазеров. Л., – 1983. – С. 337.
82. Конов В.И. Плазмообразование на металлических зеркалах CO₂-лазеров – Т. 48. – № 8. – С. 1591–1599.
83. Коншина Е.А. Взаимодействие интенсивного лазерного ИК излучения с защитными покрытиями а-С:Н // ЖТФ. – 1998. – Т. 68. – В. 9. – С. 59–66.
84. Балаков А.В. Старение углеродных покрытий / Коншина Е.А., Калугина Т.И. // ОМП. – 1986. – № 12. – С. 37–38.
85. Карпман И.М., Либенсон М.Н., Яковлев Е.Б. Лазерная термолитография в производстве интегральных схем. Л.: –1981. – С. 412.
86. Реди Дж.Ф. Действие мощного лазерного излучения. М.: Мир, – 1974. – С. 89–92.
87. Бонч-Бруевич А.М. Нерезонансная лазеротермия в процессах взаимодействия интенсивного излучения с веществом / Либенсон М.И. // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1982. – Т. 46. – № 6. – С. 1104–1118.
88. Семенович В.А. Термохимические свойства углерода, осажденного в газовом разряде / Шегурский Л.А., Огородник Б.В., Пугач Э.А. // Сверхтвердые материалы. – 1984. – № 6. – С. 17–18.

89. Балаков А.В. Спектроскопическое и масс-спектрометрическое исследование поверхности медных зеркал / Гравель Л.А., Коншина Е.А., Моричев И.Е., Савинов В.П., Семенов Е.П. // ОМП. – 1979. – №3. – С. 4–6.
90. Васильев А.А. Пространственные модуляторы света / Касасент Д. Компанец И.Н., Парфенов А.В. М.: Радио и связь. – 1987. – 320 с.
91. Perennes F. New reflective layer technologies for fast ferroelectric liquid crystal optically addressed spatial light modulators / Crossland W A, Kozłowski D, and Wu Z Y // *Ferroelectrics*. – 1996. – V. 181. – P. 129–137.
92. Abdulhalim I. Optically addressed electroclinic liquid crystal spatial light modulator with an a-Si:H photodiode / Moddel G, Jonson K M, Walker C M // *J. Non.-Cryst. Sol.* – 1989. – V. 115. – P. 162–164.
93. Yim L.W.K. Operating characteristics of pixelated gray-scale optically addressed spatial light modulators incorporating the twisted smectic-C* liquid crystal effect / Davey A.B., Travis A.R.L. // *Opt. Eng.* – 1998. – V. 37. – P. 2387–2394.
94. Efron U. The silicon liquid-crystal light valve / Grinberg J., Braatz P.O., Little M.J., Reif P.G., Schwartz R.N. // *Appl. Phys.* – 1985. – V. 57. – P. 1356–1368.
95. Moddel G. Ferroelectric liquid crystal spatial light modulators, Ch .6 in *Spatial light modulator technology: materials, devices, and applications*, U. Efron, ed. Marcel Dekker, NY – 1995. – P. 287–359.
96. Ashley P.R. Amorphous silicon photoconductor in a liquid crystal spatial light modulator / Davis J.H. // *Appl. Opt.* – 1987. – V. 26, –P. 241–246.
97. Ashley P R. Liquid crystal spatial light modulator with a transmissive amorphous silicon photoconductor / Davis J.H., Oh T.N. // *Appl. Opt.* – 1988. – V. 27. – P. 1797–1802.
98. Abdulhalim I. High-speed analog spatial light modulator using an a-Si:H photosensor and an electroclinic liquid crystal / Moddel G, Jonson K.M. // *Appl. Phys. Lett.* – 1989. – V. 55. – P. 1603–1605.
99. Rice R.A. A three terminal spatial light modulator optically addressed by an a-Si:H photosensor / Moddel G., Abdulhalim I., Walker C.M. // *J. Non-Cryst. Sol.* – 1989. – V. 115. – P. 96–98.
100. Barbier P.R. Hydrogenated amorphous silicon photodiodes for optical addressing of spatial light modulators / Moddel G. // *Appl. Opt.* – 1992. – V. 31. – P. 3898–3907.
101. Barbier P.R. Thin-film photosensor design for liquid crystal spatial light modulators / Wang L., and Moddel G. // *Opt. Eng.* – 1994. – V. 33. – P. 1322–1329.

102. Cohen G.B. Spatial light modulator based on a deformed-helix ferroelectric liquid crystal and a thin a-Si:H amorphous photoconductor / Pogreb R., Vinokur K., Davidov D. // *Appl. Opt.* – 1997. – V. 36. – P. 455–459.
103. Fukushima S. Bistable spatial light modulator using a ferroelectric liquid crystal / Kurokawa T., Matsuo S., Kozawaguchi H. // *Opt. Lett.* – 1990. – V. 15. – P. 285–287.
104. Fukushima S. Real-time hologram construction and reconstruction using a high-resolution spatial light modulator / Kurokawa T., Ohno M. // *Appl. Phys. Lett.* – 1991. – V. 58. – P. 787–789.
105. Исаев М.В. Оптически управляемые модуляторы света отражательного типа на смектических жидких кристаллах / Коншина Е.А., Онохов А.П., Федоров М.А., Феоктистов Н.А., Чайка А.Н. // *Опт. журн.* – 2001. – Т. 68. – № 9. – С. 66–72.
106. Bleha W.P. AC liquid crystal light valve / Lipton L.P., Wiener E. // *Opt. Eng.* – 1978. – V. 1. – P. 371–384.
107. Liquid Crystal light valve and associated bonding structure. US Patent –4799773 – 1989.
108. Liquid crystal light valve having a SiO₂/TiO₂ dielectric mirror and a Si/SiO₂ light blocking layer. US Patent –5272554 – 1993.
109. Light addressed liquid crystal light valve incorporating electrically insulating light blocking material of a SiGe:H. US Patent – 5084777 – 1992.
110. Takizawa K. Reflection mode polymer-dispersed liquid crystal light valve / Kikuchi H., Fujikake H., Namikawa Y. // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1994. – V. 33. – P. 1346–1351.
111. Takizawa K. Spatial light modulators for projection displays / Fujii T, Kawakita M., Kikuchi H., Fujikake H., Yokozawa M., Murata A., Kishi K. // *Appl. Opt.* – 1997. – V. 36. – P. 5732–5747.
112. Takizawa K. Spatial light modulators for high-brightness projection displays / Fujii T., Kawakita M., Kikuchi H., Fujikake H., Yokozawa M., Murata A., Kishi K. // *Appl. Opt.* – 1999. – V. 38. – P. 5646–5655.
113. Singh B. Use of diamond-like carbon films as a contrast enhancement layer for liquid-crystal displays / McClelland S., Tams F., Halon B., Mesker O., Furst D. // *Appl. Phys. Lett.* – 1990. – V. 57. – P. 2288–2290.
114. Dultz W. Process for applying a light-blocking layer between a photoconducting layer and a mirror when manufacturing an optically addressable spatial light modulator / Haase W., Beresnev L., Konshina E., Onokhov A. US Pat. –6 338 882. –2002.

115. Коншина Е.А. Осаждение пленок а-С:Н в тлеющем разряде на постоянном токе с областью магнетронной плазмы, локализованной вблизи анода // ЖТФ. – 2002. – Т. 72. – В. 6. – С. 35–40.
116. Ivanova N.L. Optically addressed spatial light modulator with highly sensitive of amorphous hydrogenated silicon carbide/ Feoktistov N. A., Chaika A.N., Onokhov A.P., Pevtsov A.B. // Mol. Cryst.& Liq. Cryst. – 1996. – V. 282. – P. 315–322.
117. Onokhov A.P. Reflective type FLC optically addressed spatial light modulators with pixelated metal mirror and light-blocking layer / Konshina E.A., Feoktistov N.A., Beresnev L.A., Haase W. // Ferroelectrics. – 2000. – V. 246. – P. 259–268.
118. Berenberg V.A. Phase reflective OA LC SLM with clear aperture up 50 mm for recording dynamic holographic grating with high-diffraction efficiency / Ivanova N.L., Isaev M.V., Konshina E.A., Onokhov A.P., Fedorov M.A., Chaika A.N., Feoktistov N.A. // Proc. SPIE. – 2002. – V. 4825. – P. 198–206.
119. Berenberg V.A. Large-aperture optically addressed spatial light modulator development / Ivanova N.L., Isaev M.V., Konshina E.A., Onokhov A.P., Fedorov M.A., Chaika A.N., Feoktistov N.A. // Proc. SPIE. – 2005. – V. 5777 (PART II), – P. 711–715.
120. Beresnev L.A. Development of the optically addressed spatial light modulators for dynamical holography applications using deformed helix ferroelectric liquid crystals / Weyrauch T., Haase W., Onokhov A.P., Isaev M.V., Ivanova N.L., Konshina E.A., Berenberg V.A. // Proc. SPIE. – 1998. – V. 3432. – P. 151–162.
121. Berenberg V.A. Orientation dependencies of diffraction efficiency of the dynamic holographic corrector, recorded in optically addressed spatial light modulator with the ferroelectric liquid crystal / Chaika A.N., Gruneisen M.T., Onokhov A.P., Vasilev M.V. // Proc. SPIE. – 1999. – V. 3760. – P. 181–190.
122. Feoktistov N.A. Multilayer systems based on a-Si:C:H films as dielectric and conducting optical mirrors and filters / Morozova L.E. // Tech. Phys. Lett. – 1994. – V. 20. – P. 180–181.
123. Feoktistov N.A. Optically addressed spatial light modulator (oaslm) with dielectric mirror comprising layers of amorphous hydrogenated carbon / Onokhov A. P., Konshina E. A. / US7092046 (B2)– Aug.15. 2006.
124. Doyle J.P. Ion beam alignment for liquid crystal display fabrication / Chaudhari P., Lacey J.L., Galligan E.A., Lien S.C., Callegari A.C., Lang N.D., Lu M., Nakagawa Y., Nakano H., Okazaki N., Odahara S., Katoh Y., Saitoh Y., Sakai K., Satoh H., Shiota Y. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2003. – V. – 206. – P. 467-471.

125. Lee Ch.-Y. Argon plasma beam scanning processes on polyimide films for liquid crystal alignment / Kuen Y.W., Chen M.-Y., Hwang J.-Ch. // Jap. J. of Appl. Phys. –2008. – V. 47. – № 1. – P. 226-230.
126. Nakagawa Y. Novel LC Alignment Method using Diamond Like Carbon Film and Ion Beam Alignment / Kato Y., Saitoh Y., Sakai K., Satoh H., Wako K., Odahara S., Toshifumi N., Nakagaki J., Nakano H., Chaudhari P., Lacey J., Doyle J., Galligan E., Lien S.-C. A., Callegari A., Hougham G., Andry P.S., John R., Lu M., Cai C., Purushothman J. S. S., Ritsko J., Samant M., Stohr J. //SID Symposium Digest of Technical. – 2001. – V. 32. – P. 1346-1349.
127. Song, K.M. Postgrowth irradiation of hydrogenated amorphous carbon thin films by low-energy ion beam / Rho, S.J., Ahn, H.J., Kim K.C, Baik H.K., Hwang J.-Y., Jo Y.-M., Seo D.-S. Lee S.J. // Jap. J. of Appl. Phys. Part 1: – 2004. – V. 43. 4 A. – P. 1577-1580.
128. Jo Y.-M., Liquid crystal aligning capabilities and eo characteristics of the TN-LCD with ion-beam exposure on a new diamond-like carbon thin film layer / Hwang J.-Y., Seo D.-S., Rho S.-J., Baik H.-K. // Mol. Cryst. & Liq. Cryst. – 2004. – V. 410. – P. 319-327.
129. Ahn H.J. Ion-beam induced liquid crystal alignment on diamond-like carbon and fluorinated diamond-like carbon thin films / Rho S.J., Kim K.C., Kim J.B., Hwang B.H., Park C.J., Baik H.K. // Jap. J. of Appl. Phys. Part 1. – 2005. – V. 44. – No 6A. – P. 4092-4097.
130. Dvorak B.J. Diamond-like-carbon LC-alignment layers for application in LCOS microdisplays / Arena D. // J. of the Society for Information Display. – 2005. – V. 13. – Is. 4. – P. 281-287.
131. Park C.J. Liquid crystal alignment effects and electro optical performances of twisted nematic-liquid crystal display using ion-beam alignment method on nitrogen-doped diamond like carbon thin film layer / Hwang J.Y., Kang H.K., Seo D.-S., Ahn H.-J., Kim J.-B., Kim K.-C., Baik H.-K. // Jap. J. of Appl. Phys. – 2005. – V. 44. – No 3. – P. 1352-1355.
132. Wu K.Y. Passivation effect on the liquid crystal alignment on a-C:H films: A two step treatment by argon and hydrogen plasma beam scanning / Chang S.J., Hwang J., Lee C.-Y., Tang H.-C., Chen C.-W., Liu C. H., Wei H.K. Kou C.S., Lee C.-D. // J. of Appl. Phys. – 2007. – V. 101. – Is. 2. – P. 023531-023531-5.
133. Wu K. Y., Liquid-crystal alignment on *a*-C:H films by nitrogen plasma beam scanning / Chen C.-H., Yeh C.-M., Hwang J., Liu P.-C., Lee C.-Y., Chen C.-W., Wei H.K., Kou C.S., Lee C.-D. //J. of Appl.Phys. – 2005. – V. 98. – P. 083518-1-5.

134. Hwang J.-Y. Liquid crystal alignment capability by the UV alignment method in a-C:H thin films / Jo Y.-M., Seo D.-S. Jang J. // *Jap. J. of Appl. Phys. Part 2: Letters.* –2003. –V. 42. –No 2A. –L114–L116.
135. Лукьянченко Е.С. Ориентации нематических жидких кристаллов / Козунов В.А., Григос В.И. // *Успехи химии.* – 1985. – Т. 54. – С. 214-238.
136. Dubois J.C. Plasma-polymerized films as orientating layers for liquid crystals / Gazard M., Zann A. // *Appl.Phys. Lett.* –1974. – V. 24. – No. 7. – P. 297-300.
137. Dubois J.C. Liquid-crystal orientation induced by polymeric surfaces / Gazard M., Zann A. // *J. Appl. Phys.* – 1976. – V. 47. – No. 4. – P. 1270-1274.
138. Watanabe R. Plasma-polymerized films as orientating layers for LCs / Nakamo T., Satoh T., Hatoh H., Onki Y. // *Jap. J. Appl. Phys.* – 1987. – V. 26. – No. 3. – P. 373-376.
139. Sporkel G.J. Liquid crystal alignment produced by RF plasma deposited film / Gibson R.M. // *J. Electrochem. Soc.* – 1977. – V. 124. – No. 4. – P. 557-561.
140. Ясуда Х. Полимеризация в плазме. М.: Мир, 1988. с. 375.
141. Konshina E.A. Alignment of nematic LCs on the surface of amorphous hydrogenated carbon. // *Proc. SPIE* – 1995. – V. 2731. – P. 20-24.
142. Коншина Е.А. Взаимодействие между нематическим жидким кристаллом и аморфными углеводородными ориентирующими слоями. // *Кристаллография.* – 1995. – Т. 40. – №6. – С. 1074–1076.
143. Vangonen A.I. ATR-IR spectroscopy study of NLC orientation at the plasma-polymerized layers surface / Konshina E.A. // *Mol. Cryst.& Liq. Cryst.* – 1997. –V. 304. –P. 507-512.
144. Konshina E.A. Novel alignment layers produced by CVD technique from hydrocarbon plasma / Tolmachiev V.A., Vangonen A.I., Onokhov A.P. // *Procc. SPIE.* –1997. –V. 3015. –P. 52-60.
145. Коншина Е. А. Влияние граничных условий на фазовую модуляцию света в случае s - эффекта нематика / Федоров М.А. // *Письма в ЖТФ.* – 2006. –Т. 32. – В. 22. –С. 15-21.
146. Коншина Е.А. Аномальное пропускание света нематическими жидкокристаллическими ячейками / Федоров М.А., Иванова Н.Л., Амосова Л.П. // *Письма в ЖТФ.* – 2008. –Т. 34. – В. 2. –С. 39-45.
147. Коншина Е.А. Исследование свойств плазменно-полимеризованных слоев и влияния их на ориентацию нематических жидких кристаллов / Толмачев В.М., Вангонен А.И., Фаткулина Л.А. // *Опт журн.* –1997. –Т. 64. –№ 5. –С. 88-95.

148. Isaev M.V. Influence of relief geometry on the surface of condensed layers on the alignment of LCs / Konshina E.A., Onokhov A.P., Turovskaya T.S. // Proc. SPIE. – 1995. –V. 2731. – P. 25-27.
149. Исаев М.В. Влияние структуры поверхности конденсированных слоев на ориентацию жидких кристаллов / Коншина Е.А., Онохов А.П., Туровская Т.С. // ЖТФ. – 1995. – Т. 65. – №10. – С. 175-180.
150. Коншина Е.А. Влияние поверхности на фазовую модуляцию света в слое нематического жидкого кристалла / Федоров М.А., Амосова Л.П., Воронин Ю.М. // ЖТФ. – 2008. – Т. 78. – В. 2. – С. 71-76.
151. Коншина Е.А. Определение угла наклона директора и фазовой задержки жидкокристаллических ячеек оптическими методами / Федоров М.А., Амосова Л.П. // Опт. журн. –2006. –Т. 73. –В.12. – С. 9-13.
152. Rousille L. Liquid crystal quasihomotropic orientation induced by a polymer deposited on a SiO surface / Robert J. // J. Appl. Phys. –1979. –V. 50. –P. 3975-3977.
153. Ahn H.J. Liquid crystal pretilt angle control using adjustable wetting properties of alignment layers/ Kim J.B., Kim K.C., Hwang B.H., Kim J.T., Baik H.K. // Appl. Phys. Lett. –2007. –V. 90. –P. 253505 1-3.
154. Wu K.Y. Liquid crystal alignment on the two-directionally processed substrates. Comparison of mechanical rubbing and plasma beam alignment / Hwang J., Lee C.-Y., Tang H.-C., Liu Y.-L., Liu C.H., Wei H.K., Kou C.S. //Thin Solid Films. –2008. –V. 517. –P. 905–908.
155. Kim J.B. Appropriate hydrogen-incorporated diamond-like carbon film for application to liquid crystal display / Kim K.C., Ahn H.J., Hwang B.H., Hyun D.C., Kim J.T., Lee S.J., Baik H.K. //Thin Solid Films. –2008. –V. 517. –Is. 2. –P. 905-908.
156. Hwang J.-Y. Electro-optical characteristic of ion-beam-aligned FFS-LCDs on diamond-like-carbon thin film / Park C.-J., Seo D.-S., Jeong Y.-H, Kim K.-C., Ahn H.-J., Baik H.-K. // J. of SID. –2005. –V.13/3. –P. 227-231.
157. Hwang J.-Y. Liquid crystal alignment effects using a-C:H thin films deposited at RF bias condition / Park C.-J., Seo D.-S., Rho S.-J., Baik H.-K. //Ferroelectrics. –2004. –V. 310. –P. 63-72.
158. Wei H.K. Liquid crystal alignment on a-C:H films by an argon plasma jet at atmospheric pressure / Kou C.S., Wu K.Y., Hwang J. // Diamond and Related Materials. –2008. –V. 17. –Is. 7-10. –P. 1639-1642.
159. Schadt M. Surface-induced parallel alignment of liquid crystals by linearly polymerized photopolymers / Schmitt K., Kozinkov V., Chigrinov V. // Jap. J. of Appl. Phys. –1992. –V. 31. –Is. 7. –P. 2155-2164.

160. Kumagai K. Molecular orientation of liquid crystal monolayers on polyimide films exposed to linearly polarized UV light / Sakamoto K., Usami K., Arafune R., Nakabayashi Y., Ushioda S. // *Jap. J. of Appl. Phys.* –1999. –V. 38. –№ 6A. –P. 3615-3618.
161. Sakamoto K. Pretilt angle of liquid crystals on polyimide films photo-aligned by single oblique angle irradiation with un-polarized light / Usami K., Sasaki T., Uehara Y., Ushioda S. // *Jap. J. of Appl. Phys.* –2006. –V. 45. –№ 14. –P. 2705-2707.
162. Usami, K. Influence of molecular structure on anisotropic photoinduced decomposition of polyimide molecules / Sakamoto, K., Ushioda, S. // *J. of Appl. Phys.* –2001. –V. 89. –Is. 10. –P. 5339-5342.
163. Stohr J. Liquid Crystal Alignment on carbonaceous surfaces with orientational order / Samant M.G, Luning J., Callegari A.C., Chaudhari P., Doyle J.P., Lacey J.A., Lien S.A., Purushothoman S., Speidell J.L. // *Science.* –2001. –V. 292. –P. 2299-2302.
164. Баранов А.В. Гиганское комбинационное рассеяние гидрогенизированными пленками аморфного углерода a-C:H / Бобович Я.С., Коншина Е.А., Туровская Т.С. // *Опт. и спектр.* –1989. –Т. 67. –В. 2. –С. 456-458.
165. Коншина Е.А. Краевые углы и поверхностная энергия слоев аморфного гидрогенизированного углерода / Толмачев В. А. // *Коллоид. журн.* –1996. –Т. 58. –№4. –С. 491–493.
166. Толмачев В.А. Оценка энергии взаимодействия на границе раздела фаз твердое тело – жидкий кристалл / Коншина Е.А. // *Опт. журн.* –1998. –Т. 65. –№ 7. –С. 39-41.
167. Silinskas M. Low energy post-growth irradiation of amorphous hydrogenated carbon (a-C:H) films / Grigonis A. // *Diamond and Related Materials.* –2002. –V. 11. –P.1026-1030.
168. Коншина Е.А. Исследование ориентации тонких пленок нематика методом ИК спектроскопии многократно нарушенного полного внутреннего отражения / Вангонен А.И. // *Опт. журн.* –1998. –Т. 65. –№7. –С. 34-38.
169. Jiao M. Alignment layer effects on thin liquid crystal cells / Ge Z., Song Q., Wu S.-T.. // *Appl. Phys. Lett.* –2008. –V. 92. –P. 061102 -1-3.
170. Васильев В.Н. Влияние ориентирующей поверхности и толщины слоя жидкого кристалла на характеристики электроуправляемых оптических модуляторов/ Коншина Е.А., Костомаров Д.С., Федоров М.А., Амосова Л.П., Гавриш Е.О. // *Письма в ЖТФ.* –2009. –Т.79. –В. 11. –С.111-116.

171. Mizusaki M. Generation mechanism of residual direct current voltage in a liquid crystal display and its evaluation parameters related to liquid crystal and alignment layer materials / Miyashita T., Uchida T., Yamada Y., Ishii Y., Mizushima S.J. // J. Appl. Phys. –2007. –V. 102. –P. 014904-1-6.



В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, которым присвоена категория «Национальный исследовательский университет». Министерством образования и науки Российской Федерации была утверждена Программа развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики» на 2009–2018 годы.

ЦЕНТР «ИНФОРМАЦИОННЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ»

Центр «Информационные оптические технологии» (ЦИОТ) основан в 2006 г. на базе научных подразделений Государственного оптического института им. С.И. Вавилова. В состав Центра входят лаборатории: «Фотофизика поверхности», «Оптика квантовых наноструктур» и «Нелинейная оптика конденсированных сред». ЦИОТ входит в состав Научно-исследовательского центра «Оптические нанотехнологии и материалы» СПб НИУ ИТМО. Директором этих Центров является доктор физ.-мат наук А.В. Федоров. В настоящее время в ЦИОТ работают доктора физ. мат наук: А.В. Баранов, Т.А. Вартамян, Н.В. Маслов, Е.Ю. Перлин, В.В.Хромов, Т.К. Разумова, Е.А. Коншина и др.

Коншина Елена Анатольевна

Аморфный гидрогенизированный углерод и
применение его в оптических устройствах

В авторской редакции

Заведующая РИО

Н.Ф. Гусарова

Редакционно-издательский отдел Санкт-Петербургского государственного
университета информационных технологий, механики и оптики

Лицензия ИД № 00408 от 05.11.99 Отпечатано на ризографе. Тираж 100
экз. Заказ №

Подписано в печать

