

УДК 535-31; 539.216.2
PACS number(s): 81.15.Gh; 61.80.Ba

ВПЛИВ УФ-ВИПРОМІНЮВАННЯ НА СТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ АЛМАЗОПОДІБНИХ ПЛІВОК a-C:N

В. Турка, В. Варюхін, А. Прудніков, Р. Шалаєв

*Донецький Фізико-технічний інститут НАН України,
вул. Р. Люксембург, 72, 83114 Донецьк, Україна
e-mail: sharos@mail.ru, phone: +380623116801*

Запропоновано результати дослідження структури і властивостей шарів a-C:N, вирощених методом магнетронного розпилення графітної мішені в атмосфері азоту (N₂) на постійному струмі. Досліджено спектри оптичного пропускання плівок, отриманих на підкладках з покривного скла, кварцового скла, NaCl. Вивчено закономірності впливу УФ-випромінювання малої потужності на процеси зростання алмазоподібних нанокристалічних плівок нітриду вуглецю. Показано, що УФ-опромінювання ростової поверхні ефективно для зменшення росту в структурі плівок графітоподібного вуглецю та веде до зростання структурної однорідності одержуваних плівок.

Ключові слова: нітрид вуглецю, випромінювання, магнетрон, алмаз.

Властивості алмазоподібних a-C:N плівок, отриманих за різних технологічних умов, можуть істотно розрізнятися. Розвиток методів контролю напilenня таких плівок вважаємо важливим чинником, що дає змогу визначати їх придатність для практичного застосування і вносити необхідні зміни в процесі напilenня для корекції їхньої якості. Нанокристалічні плівки нітриду вуглецю – нового перспективного матеріалу, мають унікальні “алмазні властивості”, як, наприклад, зносостійкість, висока твердість, хімічна інертність, і з вигляду на це виявляються привабливим матеріалом для практичних застосувань і фізичних досліджень [1–4]. Властивості матеріалу, що містить різні фази (графітоподібна, алмазоподібна), значно залежать від технологічних умов його отримання.

Важливою умовою збільшення плівок нітриду вуглецю є контроль утворення у великих кількостях подвійних і потрійних зв'язків CN. Забезпечення достатньої мобільності атомів та радикалів на поверхні зростання, що веде до активної перебудови структури, що росте, і до підвищення ступеня кристалічності одержуваного матеріалу, є одним зі шляхів вирішення такої проблеми. У разі термічної активації поверхні, температури, що рекомендуються, повинні бути не менш як 800–900 К. Проте експериментально встановлено, що з підвищенням температури підкладки швидкість росту плівок нітриду вуглецю має тенденцію значно зменшуватися, і при температурах 900 К і вище досягає нуля. Альтернативним шляхом активації може бути фотоактивація ростової поверхні.

Дія електромагнітного випромінювання як на ростову поверхню, так і на газову фазу біля поверхні, значно впливає на протікання процесів зростання, і як наслідок, на характеристики одержуваних експериментальних зразків. Вплив малопотужного випромінювання на структуру алмазоподібних вуглецевих плівок безпосередньо в процесі їхнього зростання вивчений недостатньо [5–8]. Механізми впливу УФ-випромінювання на ростові процеси мають поза сумнівом іншу природу, ніж опромінювання поверхні вже сформованих плівок і кристалів [5, 8]. Подвійні $C=N$ і потрійні $C\equiv N$ зв'язки мають смуги поглинання в області електронної підсистеми (УФ і фіолетовий діапазон довжин хвиль). Тому опромінювання ростової поверхні УФ-випромінюванням веде до селективного збудження таких зв'язків, збільшує імовірність їх розриву і подальшого вбудовування в структуру плівки, що безперервно формується.

Оптична спектроскопія а-С:N плівок дає змогу з'ясувати зв'язок структури матеріалу з особливостями в оптичних спектрах, досліджувати вплив на структуру умов отримання матеріалу. Дослідження властивостей таких плівок, залежно від умов зростання, є важливим технологічним завданням.

Алмазоподібні плівки нітриду вуглецю а-С:N були отримані методом реактивного магнетронного розпилення графітної мішені на постійному струмі в атмосфері азоту. Напилення експериментальних зразків здійснювалося на пристрої ВУП-5М з модифікованим нагрівачем магнетронної приставки. Цей нагрівач дає змогу опромінювати плівки електромагнітним випромінюванням у процесі зростання для дії на процеси формування плівки. Температуру підкладки в процесі зростання вимірювали за допомогою хромель-алюмелісової термопари варіювалася вона в межах 100–200°C. Потужність магнетрона не перевищувала 30 Вт. Час зростання плівок становив 30–60 хв. Тиск газу в робочому об'ємі досягав ~130 мТорр. Усі параметри контролювалися приладами вакуумного поста. Товщину плівок вимірювалася методом багатопрменевої інтерференції на металографічному мікроскопі МП-4.

У видимій області спектра пропускання плівок нітриду вуглецю (отримані на підкладках з кварцового скла) вимірювали в діапазоні довжин хвиль $\lambda = 220\text{--}1\ 000$ нм на УФ-спектрофотометрі М-200; в ІЧ-області спектра (плівки вирощувалися на склі NaCl) вимірювалося в діапазоні частот $\nu = 500\text{--}4000$ cm^{-1} на ІК-фур'є спектрофотометрі Nicolet-200. Усі підкладки з дзеркально-гладкою поверхнею безпосередньо перед процесом осадження відмивали в органічних розчинниках.

Було отримано декілька серій плівок алмазоподібного нанокристалічного нітриду вуглецю з варіацією умов осадження і опромінювання ростової поверхні. Ростова поверхня опромінювалася сфокусованим випромінюванням ртутної лампи ДРШ-250 з густиною потужності до 10 $\text{Вт}/\text{см}^2$, з використанням фільтру УФС-5 (250–440 нм).

На рис. 1 представлені спектри поглинання плівок а-С:N у видимій і ближній ІЧ-області спектра, отримані за різних умов опромінювання ростової поверхні плівок УФ-випромінюванням. Досліджувалися плівки неопромінені (К5), опромінені УФ-випромінюванням довжиною хвилі $\lambda \sim 250\text{--}440$ нм з густиною потужності випромінювання до $q=1$ $\text{Вт}/\text{см}^2$ (К4) і опромінені повним спектральним складом лампи (УФ, ІЧ, видимий) з густиною потужності випромінювання до $q=10$ $\text{Вт}/\text{см}^2$ (К1). Спектри плівок, вирощених без опромінювання, характерні для звичайних алмазоподібних аморфних вуглецевих плівок. Без використання

світлофільтрів підкладка опромінюється випромінюванням з довжинами хвиль в УФ-діапазоні спектра (250–440 нм), у видимому діапазоні спектра (540–580 нм) і в ближньому ІЧ-діапазоні (1 000–1 600 нм). Отримана плівка характеризується меншою прозорістю як в ІЧ-, так і у видимій області спектра, ніж неопромінена. У цьому випадку світловий потік додатково нагріває ростову поверхню (спільно з резистивним нагрівом), що веде до потемніння плівок унаслідок зростання переважно графітоподібних конденсатів. Під час опромінювання тільки УФ-складової спектра (з використанням світлофільтру УФС-5) плівка відрізняється підвищеною прозорістю у видимій області спектра і має характерний світло-коричневий (оранжевий) відтінок.

По вимірних спектрах поглинання була визначена ширина забороненої зони отриманих плівок. Було визначено, що опромінювання ростової поверхні

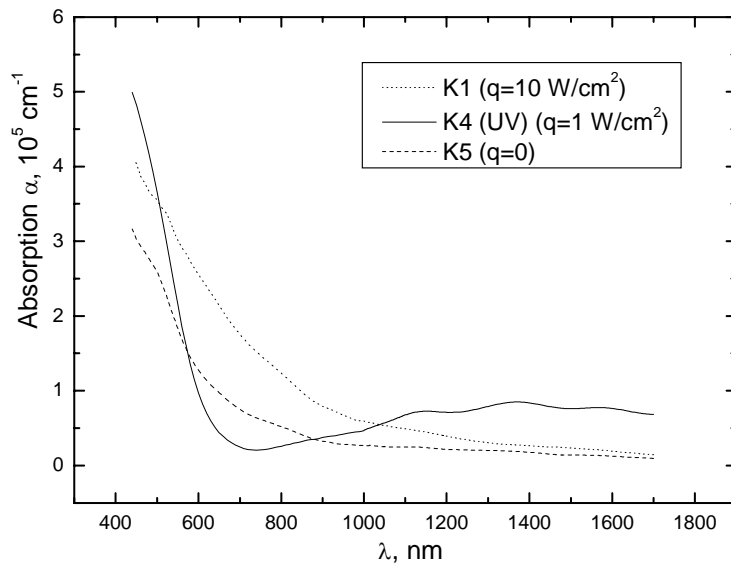


Рис. 1. Спектри поглинання алмазоподібних плівок a-C:N у видимій та ближній ІЧ-області

зумовлює до збільшення ширини забороненої зони одержуваних плівок. Підвищення ж температури підкладок або опромінювання випромінюванням видимого та ІЧ-діапазонів, навпаки, значною мірою зменшує величину забороненої зони (до 0,7–0,8 еВ) унаслідок домінування росту в структурі плівок термодинамічно більш вигідної графітоподібної фази. Також знайдено зміну швидкості росту одержуваних зразків під впливом електромагнітного випромінювання. Швидкість росту плівок, опромінюваних УФ-випромінюванням, значною мірою (в 1,5–2 рази) зменшується. Це пов'язано з інтенсифікацією процесів травлення на поверхні плівки, індукованих УФ-опромінюванням.

ІЧ-спектроскопія дає підстави досліджувати так звані коливальні спектри молекул, які несуть інформацію про структуру і типи зв'язків у досліджуваному

твердому тілі. ІЧ-спектри отриманих плівок нітриду вуглецю a-C:N виявляють основні відмінні особливості характерні для такого матеріалу, і вже досліджені раніше у відомих працях [1, 2]. Весь спектральний діапазон умовно можна поділити на п'ять піддіапазонів: 1 000–1 500 cm^{-1} ; 1 500–2 000 cm^{-1} ; 2 100–2 300 cm^{-1} ; 2 800–3 000 cm^{-1} і 3 000–3 700 cm^{-1} у кожному з яких простежено смуги поглинання, характерні для різних типів зв'язків атомів азоту і вуглецю (рис. 2).

У спектрах отриманих плівок у першій області спостерігається смуга поглинання з максимумом $\sim 1\,350\text{ cm}^{-1}$, що відповідає одинарному C-N зв'язку, який є основою емпірично передбаченої структури $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$. (Як відомо, коливальна частота C-C зв'язку в алмазі становить $\sim 1\,330\text{ cm}^{-1}$ за довжини зв'язку 1,54 Å. Оскільки передбачена довжина C-N зв'язку становить приблизно 1,47 Å, то частоти коливань такого зв'язку повинні бути в області більш високих частот, імовірно $\sim 1\,350\text{--}1\,360\text{ cm}^{-1}$, відповідно до залежності $\sim 1/d^3$ для частоти коливань зв'язку довжиною d). Отже, наявність такої смуги поглинання в ІЧ-спектрах одержуваних плівок є критерієм присутності в матеріалі одинарних C-N зв'язків, що асоціюються з наявністю певної кількості фази C_3N_4 .

В області 1 500–2 000 cm^{-1} також виявляються дві смуги поглинання з максимумами $\sim 1\,550$ і $1\,610\text{ cm}^{-1}$. Перша відповідає подвійному C=N зв'язку, тоді як друга характерна для sp^2 -гібридизованого C=C зв'язку в графітоподібній структурі і свідчить про наявність в одержуваних плівках значної кількості графіту. Три згадані смуги виявляються у всіх плівках, вирощених в азотній атмосфері; інтенсивність смуг поглинання зростає з підвищенням концентрації азоту в газовому середовищі і максимальна при 100% N_2 . Усі три смуги розширено і перекриваються у вигляді однієї широкої смуги поглинання $\sim 1\,200\text{--}1\,700\text{ cm}^{-1}$. Це свідчить про складний неоднорідний багатофазний склад в одержуваних плівках, відсутність точної стехіометрії. У плівках, опромінених під час зростання УФ-випромінюванням (в ділянці смуг електронного поглинання подвійних і потрійних азотних зв'язків) простежуємо звуження всіх вищезазначених трьох смуг поглинання в коливальних спектрах, а також зменшення інтенсивності C=N смуги поглинання. Вужчі смуги поглинання в коливальних спектрах можуть свідчити про зростання більш однорідної структури плівок під час опромінювання, унаслідок селективного збудження й інтенсифікації травлення подвійних і потрійних азотних зв'язків.

У діапазоні спектра 2 100–2 300 cm^{-1} в плівках простежують смуги поглинання, відповідні до різних типів потрійних C \equiv N зв'язків. Такий тип зв'язків дуже часто виявляється в структурі плівок a-C:N і відрізняється тим, що такий зв'язок слабший ніж C-C, C=C, C-N і C=N (або навіть N-N) через наявність значної кількості π -електронів. Крім того, такі потрійні зв'язки обривають просторову структуру сітки зв'язків CN, що спричинює зростання більш м'яких і рихлих плівок. У наших зразках у цій області спостерігаються дві смуги поглинання з максимумом $\sim 2\,160$ і $2\,215\text{ cm}^{-1}$, що перекриваються, відповідні структурі ізонітрилу -N \equiv C і нітрилу -C \equiv N. Інтенсивність цих смуг спадає завдяки зменшенню вмісту азоту в ростовій атмосфері. У безазотних плівках дані смуги

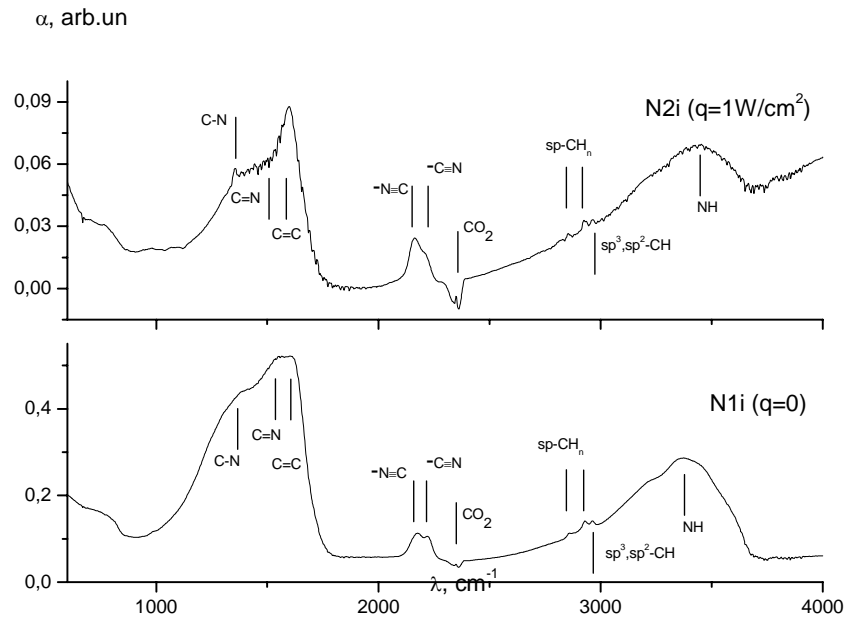


Рис. 2. Спектри ІЧ-поглинання алмазоподібних плівок a-C:N за різних умов опромінювання

не простежені взагалі. В опромінених плівках інтенсивність смуги нітрилу $-C\equiv N$ зменшується, в деяких випадках ця смуга зникає зовсім. Це також свідчить про зростання в процесі опромінювання більш структурно однорідного матеріалу.

Дублет на частоті $2\,300\text{ cm}^{-1}$ відповідає поглинанню атмосферного CO_2 при знятті спектрів і до плівок відношення не має.

В області частот $2\,800\text{--}3\,000\text{ cm}^{-1}$ наявні головні коливання СН-груп. Присутність водню в плівках пояснюють наявністю залишкової кількості водяної пари в робочому об'ємі. У всіх отриманих плівках простежують смуги поглинання на довжинах хвиль $\sim 2\,855$, $2\,920$ і $2\,960\text{ cm}^{-1}$ (групи $sp\text{-CH}_n$ і sp^3 , $sp^2\text{-CH}$) інтенсивність яких слабо залежить від умов опромінювання і концентрації азоту в газовому середовищі.

У діапазоні частот $3\,000\text{--}3\,700\text{ cm}^{-1}$ знаходяться смуги коливальних частот груп NH_2 і NH – на частоті $3\,220$ і $3\,420\text{ cm}^{-1}$. Інтенсивність цих смуг першочергово залежить від концентрації азоту в ростовому середовищі, а також зменшується за опромінювання ростової поверхні плівок УФ-випроміненням.

Методами оптичної спектроскопії знайдено збільшення ширини забороненої зони під час опромінювання плівок, що ростуть, випроміненням в смугі поглинання подвійних і потрійних зв'язків CN. Цей факт свідчить про зменшення розмірів і кількості sp^2 -кластерів у структурі плівок, зменшенні кількості слабких π -зв'язків і підвищенні співвідношення sp^3/sp^2 координуваних атомів C в одержуваних плівках, унаслідок підвищення мобільності адсорбованих на поверхні атомів і радикалів під впливом селективного опромінювання ростової

поверхні. Така фотоактивація поверхні сприяє активнішої перебудови структури плівки в процесі зростання.

Звуження смуг поглинання в коливальних ІЧ-спектрах плівок a-C:N також свідчить про інтенсифікацію процесів перебудови структури та зростання більш впорядкованих і однорідних плівок за селективного опромінювання ростової поверхні. Знайдено інтенсивну смугу поглинання в області $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$, відповідну одинарному C-N зв'язку, що асоціюється з наявністю $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ структури у плівках.

Під впливом опромінювання відшукано зменшення інтенсивності смуг поглинання зв'язків C=N та $\text{-C}\equiv\text{N}$, що свідчить про посилення процесів розпаду таких зв'язків, які порушують безперервність просторової структури сітки зв'язків CN.

-
1. *Muhl S., Mendez J.M.* A review of the preparation of carbon nitride films // *Diamond and Related Materials*. 1999. Vol. 8. P. 1809–1830.
 2. *Ferrari A.C., Rodil S.E., Robertson J.* Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides // *Phys. Rev. B*. 2003. Vol. 67. P. 155306-1–155306-20.
 3. *Иванов-Омский В.И., Толмачев А.В., Ястребов С.Г.* Оптические свойства пленок аморфного углерода, выращенного при магнетронном распылении графита // *Физика и техника полупроводников*. 2001. Т. 35. Вып. 2. С. 227–232.
 4. *Ястребов С.Г., Ален Т., Иванов-Омский В.И.* и др. Оптические свойства пленок аморфного гидрированного углерода, осажденных из плазмы тлеющего разряда // *Письма в журнал теор. физики*. 2003. Т. 29. Вып. 20. С. 49–57.
 5. *Аверьянов В.Л., Звонарева Т.К., Чернышев А.В.* и др. УФ-стимулированные изменения оптических свойств и толщины аморфного гидрогенизированного углерода // *Физика тв. тела*. 1991. Т. 33. № 11. С. 3410–3412.
 6. *Гуро Г.М., Калюжная Г.А., Мамедов Т.М.* и др. Об управлении ростом кристаллов с помощью электромагнитного излучения // *Журн. эксперим. и теор. физики*. 1979. Т. 77. № 6 (12). С. 2366–2374.
 7. *Varyukhin V.N., Shalaev R.V., Yu S.-C. et al.* Selective Effect of Laser Irradiation on Diamond-Like Film Growth // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2002. Vol. 41. P. 1393–1395.
 8. *Zhang M., Nakayama Y.* Effect of ultraviolet light irradiation on amorphous carbon nitride films // *J. Appl. Phys.* 1997. Vol. 82(10). P. 4912-4915.

INFLUENCE OF THE UV IRRADIATION ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF DIAMONDLIKE FILMS a-C:N**V. Turka, V. Varyukhin, A. Prudnikov, R. Shalaev**

*Donetsk Phys.&Tech. Institute of NASU,
R. Luxembourg str., 72, 83114 Donetsk, Ukraine
e-mail: sharos@mail.ru, phone: +380623116801*

Results of research of structure and properties of a-C:N layers, grown by a method of magnetron sputtering of graphite target in an nitrogen atmosphere on a direct current are presented. Optical transmission spectra of the films grown on substrates from a glass, a quartz glass and NaCl were investigated. Mechanisms of influence of the low power UV-radiation on processes of growth diamondlike nanocrystalline carbon nitride films were studied. It is shown, that UV-irradiation of growth surfaces is effective for suppression of graphitelike carbon formation in the films structure; lead to the growth of structural uniformity of obtained films.

Key words: carbon nitride, radiation, magnetron, diamond.

Стаття надійшла до редколегії 17.10.2005
Прийнята до друку 26.02.2007