

Синтез новых углерод-азотных нанокластеров при термическом отжиге в атмосфере азота алмазоподобных пленок углерода

© И.А. Файзрахманов*, В.В. Базаров*, Н.В. Курбатова*, И.Б. Хайбуллин*, А.Л. Степанов*†¶

* Казанский физико-технический институт Российской академии наук, 420029 Казань, Россия

† Институт физики 1, Технический университет Аахена, D-52056 Аахен, Германия

(Получена 22 мая 2002 г. Принята к печати 3 июня 2002 г.)

Приведены сравнительные исследования влияния термического отжига (при 400°C) в вакууме и в атмосфере азота с примесью кислорода на оптические свойства и спектры комбинационного рассеяния углеродных пленок. Обнаружены их аномальные изменения при отжиге в атмосфере азота: коэффициент поглощения пленок в видимой области спектра уменьшается приблизительно на 2 порядка, а в спектрах комбинационного рассеяния исчезает характерная полоса от графеновых нанокластеров и появляются несколько новых — узкие полосы на частотах 928, 968 и 2324 см⁻¹ и широкая полоса в области 2200–2400 см⁻¹. Установлено, что эти изменения носят обратимый характер. Полученные результаты свидетельствуют о формировании нового типа углерод-азотных нанокластеров при определенных условиях термоотжига углеродных пленок.

1. Введение

Наноструктуры и нанокластерные системы по комплексу своих свойств существенно отличаются от массивных материалов. В последние годы интерес к ним значительно возрос с точки зрения их применения в нано- и оптоэлектронике, а исследования фундаментального характера привели к возникновению нового направления — физики наноструктур. Особое место в этих исследованиях занимают наноструктуры на основе углерода, к которым относятся и алмазоподобные пленки углерода [1]. В них в качестве наноразмерных частиц выступают графеновые нанокластеры размером от 0.5 до 5 нм, которые встроены в алмазоподобную аморфную матрицу. Размерное квантование приводит к возникновению щели в электронном спектре графеновых нанокластеров, что определяет край оптического поглощения этих материалов. Поэтому, управляя размерами и концентрацией нанокластеров, можно в широких пределах изменять электронные свойства углеродных пленок. Это можно реализовать либо путем изменения режимов осаждения пленок, либо используя последующие энергетические обработки. Характерным свойством этих материалов является их метастабильность. Термический отжиг при температурах ~ 300°C и выше приводит к графитизации алмазоподобной матрицы за счет роста графеновых нанокластеров, что вызывает уменьшение оптической щели, увеличение на несколько порядков электропроводности пленок, ведет к характерным изменениям спектров комбинационного рассеяния [2]. Аналогичный эффект наблюдается и при ионной имплантации алмазоподобных пленок [3]. Однако здесь может наблюдаться и обратный процесс при бомбардировке тяжелыми ионами, такими как ксенон [4]. Существенный вклад вносят радиационные дефекты. Например, оптическая щель E_{gT} , определенная

из зависимости Тауца, становится отрицательной, что связано с большим вкладом в оптическое поглощение электронных состояний внутри щели, обусловленных дефектами структуры нанокластеров [4].

Другая возможность состоит в управлении электронной структурой графеновых нанокластеров путем введения примесных атомов. Основная масса работ в этом направлении посвящена легированию алмазоподобных пленок азотом. При этом установлено, что введение азота приводит к уменьшению оптической щели и активированию рамановских колебательных мод в инфракрасном поглощении [5]. Аналогичный эффект наблюдается и при легировании углеродных пленок медью [6]. Однако в отличие от азота, который встраивается в структуру нанокластера, атомы меди взаимодействуют с нанокластерами по механизму интеркаляции. В результате переноса заряда от атома меди к нанокластеру происходит существенное перераспределение электронной плотности и нанокластеры приобретают свойства металла.

В ходе исследований алмазоподобных пленок нами было обнаружено аномальное поведение оптических свойств пленок при их термическом отжиге в атмосфере азота. В результате отжига коэффициент оптического поглощения пленок в видимой области спектра уменьшался на несколько порядков и пленки становились практически прозрачными. Поскольку при использованных температурах отжига ($T = 400^\circ\text{C}$ и ниже) азот практически инертен, то полученный результат был абсолютно непонятен, но интересен. В связи с этим возникла задача детального исследования этого нового эффекта.

2. Методика эксперимента

Алмазоподобные пленки *a*-C толщиной $d \approx 300$ нм осаждались методом ионно-лучевого распыления графита (рабочий газ — Хе, энергия ионов $E = 1$ кэВ) [7].

¶ E-mail: stepanov@physik.rwth-aachen.de

В качестве подложек использовались плавленый кварц и пластины монокристаллического кремния. Оптическая щель для исходных образцов составляла ~ 0.8 эВ, показатель преломления $n \approx 1.95$. Исследовались оптические свойства и спектры комбинационного рассеяния (длина волны возбуждения $\lambda = 488$ нм) исходных образцов и образцов, подвергнутых термическому отжигу при температуре $T = 400^\circ\text{C}$ в условиях вакуума (остаточное давление $\sim 10^{-3}$ Па) и в потоке азота. Поток азота создавался путем испарения жидкого азота, который содержит кислород в концентрации $\sim 1\text{--}2\%$. Толщина пленок определялась методом эллипсометрии. По спектрам отражения и пропускания пленок определялась спектральная зависимость коэффициента поглощения пленок в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра. С использованием этих данных строилась зависимость Тауца

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

где α — коэффициент поглощения пленки, E — энергия фотона, E_{gT} — оптическая щель Тауца, которая определяется средним размером графеновых нанокластеров в пленке; B — параметр зависимости Тауца, пропорциональный концентрации графеновых нанокластеров в образце [3].

Спектры комбинационного рассеяния (КР) углеродных пленок имеют характерные полосы: G (graphitic, 1575 cm^{-1}) и D (disordered, 1360 cm^{-1}). Обе полосы связаны с колебательными модами атомов углерода графеновых нанокластеров. Отношение интенсивностей этих полос определяется размером нанокластера. Благодаря этому метод спектроскопии КР позволяет определять средний размер графеновых нанокластеров.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости Тауца для пленок углерода, подвергнутых термическому отжигу при различных условиях. Отжиг пленок в вакууме приводит к известным изменениям оптического поглощения (уменьшение оптической щели E_{gT} — рис. 1, зависимость 2), что связано с увеличением размеров нанокластеров. Этот вывод подтверждается данными спектроскопии комбинационного рассеяния. На рис. 2 приведены спектры КР исходного образца (кривая 1) и образца после термического отжига в вакууме (кривая 2). Видно, что в исходных образцах наблюдается характерный для алмазоподобных пленок спектр. Отжиг пленок в условиях вакуума ведет к увеличению отношения интенсивностей пиков D и G , что также свидетельствует об увеличении размеров нанокластеров. Как показали эллипсометрические измерения, толщина пленок не изменяется, а показатель преломления слегка возрастает ($n \approx 2.1$ на длине волны $\lambda = 632.8$ нм).

Отжиг в атмосфере азота проходит по крайней мере в два этапа. На первом этапе формируется нанопористая пленка. Об этом свидетельствует существенное уменьшение показателя преломления пленок (от 1.92 до 1.5). При этом уменьшается и толщина пленки (от 300 до 210 нм). Причина заключается в химическом взаимодействии кислорода, который содержится в виде примеси в атмосфере отжига, с углеродом с образованием углекислого газа, что и является причиной уменьшения толщины и плотности пленки. На этом

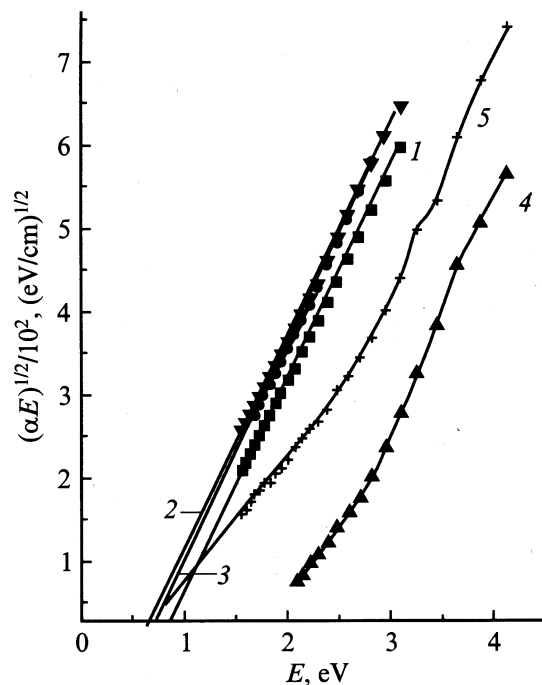


Рис. 1. Зависимость Тауца для пленок $a\text{-C}$ при различных условиях отжига при $T = 400^\circ\text{C}$: 1 — исходный образец; 2 — отжиг в вакууме, 1 ч; 3 — отжиг в атмосфере N_2 , 10 мин; 4 — отжиг в атмосфере N_2 , 35 мин; 5 — (отжиг в атмосфере N_2 , 35 мин) + (отжиг в вакууме, 1 ч.)

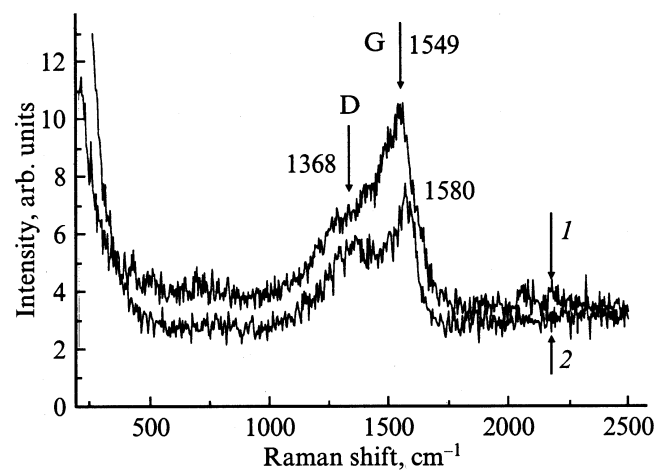


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния от исходного образца (1) и после отжига в вакууме в течение 1 ч (2).

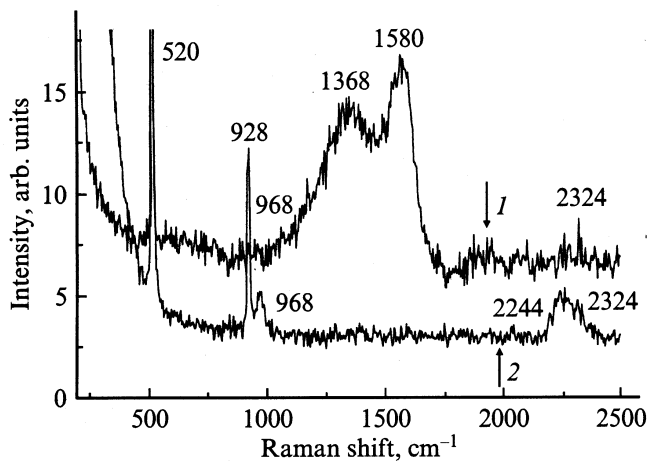


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния от образцов после отжига в N_2 . Продолжительность отжига, мин: 1 — 10, 2 — 35.

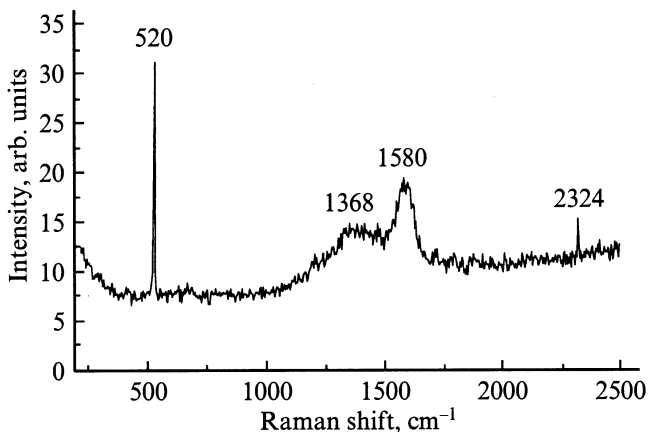


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния от образца после отжига в N_2 в течение 35 мин и последующего отжига в вакууме в течение 1 ч.

этапе отжиг приводит также к увеличению размеров нанокластеров, о чем свидетельствуют данные оптических измерений (рис. 1, зависимость 3) и спектр КР (рис. 3, спектр 1), и в этом отношении ничем не отличается от отжига в вакууме. Небольшое отличие состоит в том, что в спектре КР появляется пик на частоте 520 см^{-1} от кремниевой подложки, что связано с уменьшением показателя преломления и толщины углеродной пленки.

На втором этапе происходит просветление пленки (рис. 1, зависимость 4) и значительное изменение спектра КР (рис. 3, спектр 2): полосы G и D исчезают, но появляются несколько новых, в том числе и от молекул азота. При этом спектральная зависимость коэффициента поглощения уже не описывается зависимостью Тауца, что свидетельствует о существенном изменении электронной структуры нанокластеров. Эллипсометрические измерения показали, что толщина пленки далее

не изменяется ($d \approx 210\text{ нм}$), а показатель преломления уменьшается до $n \approx 1.4$. Отсутствие полос G и D и существенное изменение оптических свойств пленок свидетельствуют в пользу того, что графеновые нанокластеры пропадают. Однако это не так. Если провести повторный отжиг при той же температуре, но в условиях вакуума, то происходит частичное восстановление спектра оптического поглощения (рис. 1, зависимость 5) и спектра КР (рис. 4). Обращает на себя внимание то, что спектральная зависимость коэффициента поглощения снова описывается зависимостью Тауца, а оптическая щель становится такой же, что и после отжига в N_2 в течение 10 мин (первый этап отжига). Однако наклон зависимости оказывается заметно меньше. Это свидетельствует о том, что не у всех нанокластеров (приблизительно у 2/3) полностью восстанавливается электронная структура. Оптические свойства восстанавливаются, если повторный отжиг в вакууме проводить при температуре $\sim 500^\circ\text{C}$. Энергия активации этого процесса составляет $\sim 0.064\text{ эВ}$.

Низкотемпературный и обратимый характер наблюдаемых изменений электронной и колебательной структуры нанокластеров с низкой энергией активации процесса восстановления указывают на то, что они связаны с адсорбцией молекул азота на графеновых нанокластерах. Для этого необходимо обеспечить доставку молекул азота к поверхности нанокластеров, что достигается за счет образования на первом этапе отжига нанопор, по которым азот проникает в глубь образца. Поэтому присутствие в потоке азота примесного кислорода является необходимым условием.

Молекулярный азот, как уже отмечалось, химически инертен при использованных температурах отжига и не может образовывать химическую связь с атомами углерода. Поэтому взаимодействие молекулярного азота с нанокластером должно идти по интеркаляционному механизму путем переноса электрона на кластер или, напротив, от кластера. Направление переноса электрона определяется относительным положением основных и возбужденных уровней нанокластера и адсорбированной молекулы, как в случае адсорбции, например, молекул NO_2 и NH_3 на поверхности алмазных пленок [8]. Основное состояние нанокластера находится ниже уровня вакуума приблизительно на $1.5\text{--}2\text{ эВ}$ [9]. Энергия ионизации и энергия возбуждения молекулы азота составляют 15.5 и 6.1 эВ соответственно, т.е. первое возбужденное состояние находится ниже уровня вакуума на 9.4 эВ . Поэтому можно предположить, что электронные системы нанокластера и адсорбированной молекулы азота приходят в равновесие за счет переноса электрона от нанокластера к молекуле азота. В результате оптическая щель нанокластера существенно увеличивается.

Для изменения электронной структуры нанокластера достаточно одной адсорбированной молекулы азота, как в случае интеркаляции атомами меди [6]. Когда таких молекул становится много, т.е. кластер покрывается „шубой“ из молекулярного азота, изменяется его ко-

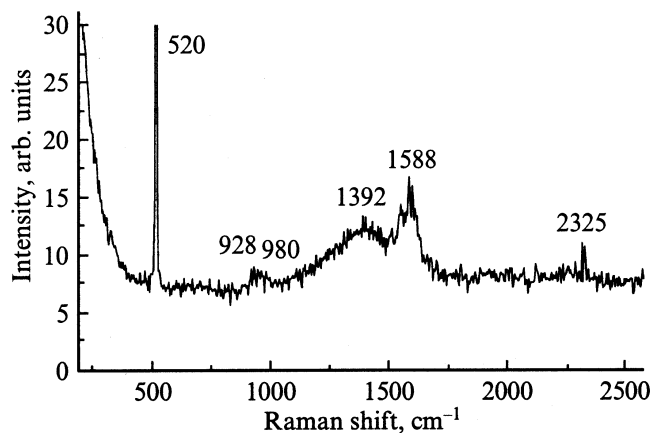


Рис. 5. Спектр комбинационного рассеяния от образца после отжига в N_2 в течение 35 мин и последующего отжига в вакууме в течение 5 мин.

лебательный спектр — он сдвигается в высокочастотную область (полоса в области $2100\text{--}2300\text{ см}^{-1}$) и появляется дополнительная колебательная мода (полоса $900\text{--}1000\text{ см}^{-1}$) за счет слабой связи молекул азота с нанокластером. Коренное изменение колебательного спектра свидетельствует о формировании нового типа углерод-азотных нанокластеров. Основываясь на этой модели, присутствие двух хорошо разрешенных пиков в области $900\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ можно объяснить наличием двух типов нанокластеров, скорее всего это нанокластеры с четным и нечетным количеством атомов углерода.

Наконец, на рис. 5 приведен „промежуточный“ спектр КР, который наблюдается от образцов, подвергнутых кратковременному (~ 5 мин) повторному отжигу в вакууме. Видно, что на этих спектрах присутствуют характерные полосы от графеновых и углерод-азотных нанокластеров. Подобные спектры наблюдались ранее, по крайней мере в двух работах [10,11]. В первой работе алмазоподобные пленки (DLC), легированные азотом, были получены с использованием плазменного источника ионов (plasma beam source, PBS). Было обнаружено аномальное поведение оптических, электрических свойств пленок с увеличением концентрации примесного азота. Авторы сделали вывод, что пленки, осаждаемые с использованием техники PBS, содержат существенно меньше графеновых нанокластеров. Полученные в данной работе результаты показывают, что это не так. Причина состоит в том, что электронная структура по крайней мере части нанокластеров существенно модифицирована вследствие интеркаляции молекулярным азотом. Во второй работе подобный спектр КР наблюдался от DLC-пленок, полученных методом VA (filtered vacuum cathodic arc evaporation method), и полоса в области 950 см^{-1} была приписана спектру КР 2-го порядка от кремниевой подложки.

4. Заключение

Обнаружены аномальные изменения колебательного спектра и оптических свойств углеродных пленок при термическом отжиге ($T = 400^\circ\text{C}$) в атмосфере азота с примесью кислорода. Эти изменения носят обратимый характер. Установлено, что модификация пленок происходит в два этапа. На первом этапе формируется нанопористая углеродная пленка. На втором этапе происходит диффузия молекул азота в нанопоры. Предложена качественная модель, объясняющая наблюдаемые изменения взаимодействием молекул азота с графеновыми нанокластерами по интеркаляционному механизму с формированием нового типа углерод-азотных нанокластеров.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ „Ведущие научные школы“ (№ 00-15-96615).

Список литературы

- [1] J. Robertson. *Adv. Phys.*, **35**, 317 (1986).
- [2] R.O. Dillon, John A. Woollam, V. Katkanant. *Phys. Rev. B*, **29**, 3482 (1984).
- [3] И.А. Файзрахманов, В.В. Базаров, В.А. Жихарев, И.Б. Хайбуллин. *ФТП*, **35**, 612 (2001).
- [4] I.A. Faizrahmanov, V.V. Bazarov, V.A. Zhikharev, A.L. Stepanov, I.B. Khaibullin. *Vacuum*, **62**, 15 (2001).
- [5] J.H. Kaufman, S. Metin, D.D. Saperstein. *Phys. Rev. B*, **39**, 13053 (1989).
- [6] В.И. Иванов-Омский, Э.А. Сморгонская. *ФТП*, **32**, 931 (1998).
- [7] И.А. Файзрахманов, И.Б. Хайбуллин. *Поверхность*, **5**, 88 (1996).
- [8] Ri Sung Gi, K. Tashiro, S. Tanaka, T. Fujisawa, H. Kimura, T. Kurosu, M. Iida. *Jap. J. Appl. Phys.*, **38**, 3492 (1999).
- [9] K. Lmimouni, C. Legrand, C. Dufour, A. Chapoton, C. Belouet. *Appl. Phys. Lett.*, **78** (17), 2437 (2001).
- [10] J. Schwan, V. Batori, S. Ulrich, H. Ehrhardt, S.R.P. Silva. *J. Appl. Phys.*, **84**, 2071 (1998).
- [11] J. Ullmann. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **127/128**, 910 (1997).

Редактор Л.В. Шаронова

Formation of new carbon-nitrogen nanoclusters due to annealing the DLC films in nitrogen

*I.A. Faizrahmanov**, *V.V. Bazarov**, *N.V. Kurbatova**,
*I.B. Khaibullin**, *A.L. Stepanov*†*

* Kazan Physical-Technical Institute,
Russian Academy of Sciences,
420029 Kazan, Russia

† Physikalisches Institut IA der RWTH,
52056 Aachen, Germany

Abstract Diamond-like carbon films were prepared by ion-beam sputtering graphite target, and annealed at temperature 400°C in vacuum and nitrogen gas with oxygen impurity (about 1–2%). Raman spectra (200–2500 cm⁻¹) and optical absorption spectra (300–1000 nm) of this films were investigated. An anomalous behavior of DLC films annealed in nitrogen atmosphere was found. The optical absorption coefficient in the visible range decreased by two orders of magnitude, *D*- and *G*-lines disappeared from Raman spectra while new narrow lines at the 928, 968, 2324 cm⁻¹ and broad line at 2200–240 cm⁻¹ appeared. It was observed, that these alterations have a reversible character. Subsequent annealing of the films in vacuum (400°C) leads to restoration of the optical properties and Raman spectra. Results obtained show formation of new carbon-nitrogen nanoclusters during annealing of DLC films in nitrogen with oxygen impurity.