

05;07;11;12

Влияние электромагнитного облучения на фазовый состав кластеризованных пленок CN_x

© З.А. Самойленко, Е.И. Пушенко, Н.Н. Ивахненко, В.Н. Варюхин, А.М. Прудников, Р.В. Шалаев

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины,
83114 Донецк, Украина

(Поступило в Редакцию 26 июня 2007 г.)

Методами рентгеноструктурного анализа и спектроскопии видимого диапазона исследовано влияние электромагнитного облучения белым и ультрафиолетовым (УФ) светом на фазовый состав аморфных пленок CN_x . Пленки имели разномасштабный атомный порядок в виде аморфных (30 \AA) кластеров графитовой фазы, кристаллических кластеров $50\text{--}100 \text{ \AA}$ графитовой, алмазной и карбонитридной фаз и межкластерной среды с ближним атомным порядком $1\text{--}2 \text{ \AA}$.

Показано, что облучение растущей поверхности пленок белым светом стимулирует рост мелких кластеров графитовой фазы. Облучение УФ светом подавляет развитие кластеров графитовой и карбонитридной фаз, стимулируя преимущественный рост (1.5%) алмазной фазы.

Показано, что изменение мезоскопического фазового состава пленок CN_x вызывает изменение ширины запрещенной зоны для видимой области спектра от $E_g = 0.75 \text{ eV}$ для пленок, облученных белым светом до $E_g = 1.75 \text{ eV}$ при облучении слоев УФ-светом.

PACS: 81.40.Tv, 78.67.-h, 42.70.Gi

Введение

Алмазоподобные пленки нитрида углерода являются одними из наиболее перспективных материалов благодаря простоте получения [1–3]. Внедрение азота в углеродные пленки позволяет получать сверхтвердое кристаллическое соединение $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ [4] и пленочные покрытия аморфного нитрида углерода CN_x , обладающие сравнительно высокой твердостью и износостойкостью. Внедрение азота в углеродные пленки позволяет кардинально изменять оптические свойства таких пленок [5], что перспективно для использования их в качестве оптических покрытий. Известно, что структура аморфных пленок CN_x может содержать как группировки С- и N-атомов в sp^3 -гибридизированном состоянии, так и кластеры трехкоординированных атомов С и N в sp^2 -состоянии [6]. При этом sp^2 -связи преобладают в прочной алмазной структуре углеродных соединений, а sp^2 — в более мягких и рыхлых графитоподобных структурах.

Проведенные ранее исследования аморфных CN_x -пленок показали [7], что важную роль в разупорядоченной матричной среде играют структурные неоднородности, приводящие к образованию наноразмерных кластеров в виде графитовой, алмазной и карбонитридной фаз. Кластеры различаются размерами и величинами длины межатомной связи [8].

В предлагаемой работе будет рассмотрено влияние электромагнитного облучения поверхности растущих слоев белым светом, ультрафиолетовым излучением или без облучения на изменение атомного порядка в кластеризованной структуре аморфных пленок с целью инициирования фазового и оптического разнообразия получаемых структур.

Методика эксперимента

Пленки CN_x получались методом магнетронного распыления графитовой мишени в азотной атмосфере на подложках из кварцевого стекла. Подложки предварительно очищались в смеси растворителей. Температура подложек поддерживалась на уровне 200°C . Плазма создавалась при помощи магнетрона планарной конструкции с плоским катодом и кольцевым анодом. Мощность разряда магнетрона не превышала 20 W . Давление газа в камере составляло 20 Pa . Время роста пленок не превышало 120 min . В работе были получены серии пленок при различных условиях облучения ростовой поверхности: белым светом, с плотностью энергии $q = 10 \text{ W/cm}^2$, излучением в ультрафиолетовом диапазоне с $q = 1 \text{ W/cm}^2$ и без облучения ($q = 0$).

Толщина пленок измерялась микроинтерфертометром МИИ-4, она оставалась $0.3\text{--}1.3 \mu\text{m}$ в зависимости от условий роста. Скорость роста пленок при УФ-облучении была в 2–3 раза меньше по сравнению с необлученными пленками вследствие интенсификации процессов травления на ростовой поверхности при использовании УФ-воздействия.

С помощью анализа диффузного рассеяния рентгеновских лучей были проведены исследования структуры пленок CN_x . Использовалось длинноволновое $\text{CrK}\alpha$ -излучение с V-фильтром и фотометод, чувствительный к регистрации диффузного рассеяния рентгеновских лучей слабой интенсивности, с последующим микрофотометрированием. Съемка проводилась по методу шлифа. Образец устанавливался под углами 25° и 155° . Рентгенограммы фотометрировались с шагом 0.1° (рис. 1).

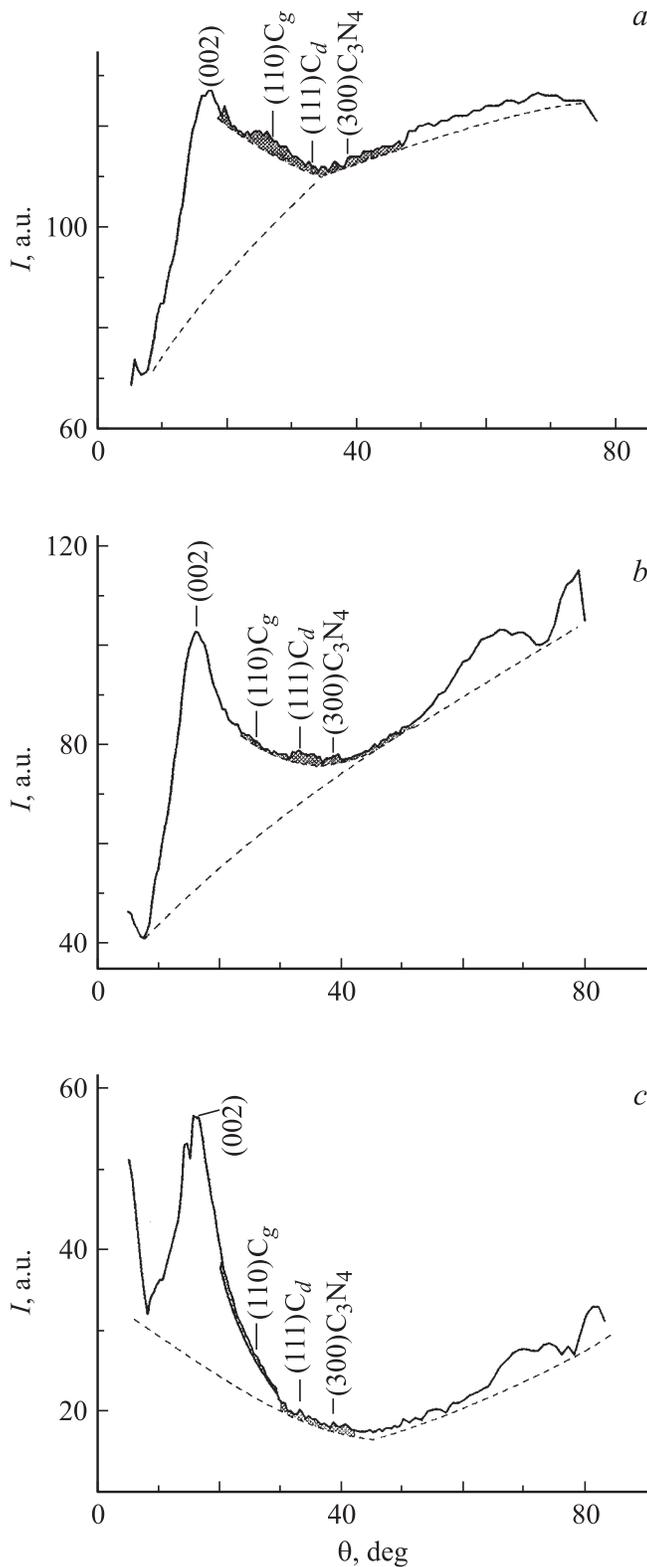


Рис. 1. Дифракционные картины пленок CN_x , различающихся плотностью энергии электромагнитного облучения ростовой поверхности: *a* — без облучения, $q = 0$; *b* — облучение УФ светом $q = 1 \text{ W/cm}^2$; *c* — облучение белым светом, $q = 10 \text{ W/cm}^2$. На дифракционных картинах показаны основные фазы: $(110)C_g$ — графитовая фаза, $(111)C_d$ — алмазоподобная фаза, $(300)C_3N_4$ — карбонитридная фаза.

Результаты и обсуждение

На дифракционных картинах для всех образцов явно выражены три фрагмента: яркий диффузный максимум — гало под углом рассеяния $\vartheta = 16^\circ$; интенсивный фон, усиливающийся пропорционально $\sin^2 \theta$, и диффузные максимумы слабой интенсивности в интервале углов $\vartheta = 20\text{--}70^\circ$ (рис. 1). Само появление гало в виде основного дифракционного элемента означает, что пленки CN_x имеют аморфную структуру, представляющую собой суперпозицию мелких ($< 50 \text{ \AA}$) группировок атомов мезоскопического масштаба с намечающимся дальним порядком в расположении (аморфных кластеров) и разупорядоченно расположенных атомов, сохраняющих лишь ближний порядок ($\sim 3 \text{ \AA}$) и формирующих фон [9]. Интерференционные максимумы диффузной формы и слабой интенсивности, наблюдающиеся на дифракционной картине в основном в средних углах, являются результатом когерентного рассеяния рентгеновских лучей более крупными ($\sim 100 \text{ \AA}$) группировками атомов, с явно выраженным кристаллографическим порядком строения отдельных семейств плоскостей (кристаллических кластеров). Анализ пиков проводился в соответствии с законом Вульфа–Брэггов $2d \sin \theta = n\lambda$.

Согласно анализу фазовой принадлежности кристаллических кластеров на дифракционной картине, обнаружены три основные фракции структурных состояний: графитная (C_g); алмазная (C_d) и карбонитридная ($\alpha\text{-}C_3N_4$) (рис. 1). Следует заметить, что в зависимости от условий роста пленок дифракционные картины (рис. 1), имея подобие в виде основных фрагментов, существенно различаются деталями диффузных областей, представленных кристаллическими кластерами, что свидетельствует о разнообразии их долевого соотношения (проявляется в различиях интенсивностей) и размеров (видно по ширине диффузных максимумов).

Исследуя параметры, рассмотрев изменения в зависимости от плотности энергии электромагнитного облучения ростовой поверхности: без облучения ($q = 0$) \rightarrow УФ ($q = 1 \text{ W/cm}^2$) \rightarrow белым светом ($q = 10 \text{ W/cm}^2$).

Аморфные кластеры

Анализ отношений интегральных интенсивностей (рис. 2, *a*) гало (когерентного рассеяния упорядоченно расположенными атомами — мелкими аморфными кластерами графитовой фазы из семейств плоскостей (002)) и фона (некогерентного рассеяния разупорядоченными атомами — межкластерной средой) к суммарной интенсивности позволяет количественно оценить концентрацию кластеров и разупорядоченной структуры в пленках. Как следует из рис. 2, *a*, облучение растущих слоев светом способствует увеличению концентрации аморфных кластеров в структуре пленок, особенно сильное, четырехкратное увеличение их доли проявляется при использовании белого света ($q = 10 \text{ W/cm}^2$).

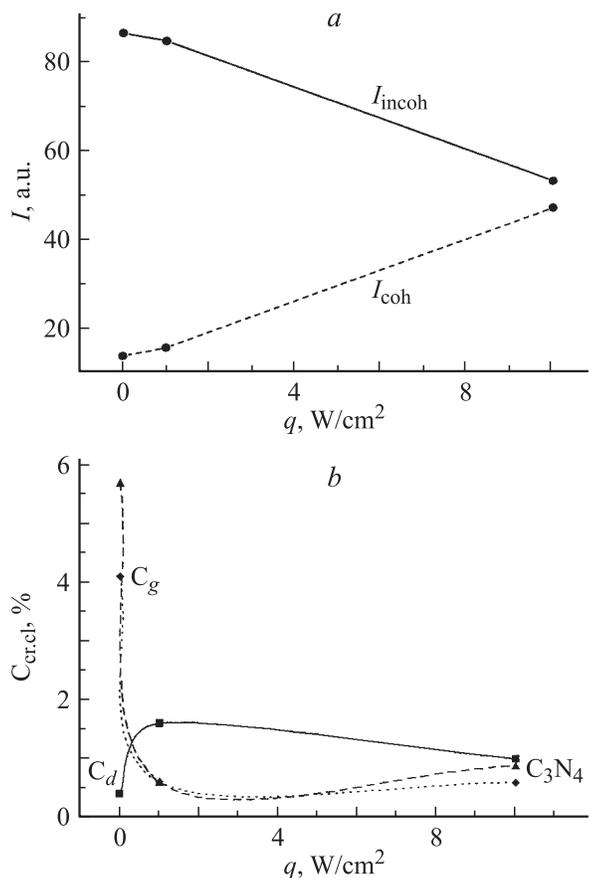


Рис. 2. Зависимости интегральных параметров от плотности энергии электромагнитного облучения: *a* — интегральных интенсивностей; *b* — концентрации кристаллических кластеров углеродных фаз.

Кристаллические кластеры

Принимая суммарную интенсивность когерентного рассеяния (галло и флуктуационных максимумов над фоном) за 100%, проведена количественная оценка концентрации кластеров различных углеродных фаз: графитовой, алмазной и карбонитридной, различающихся величинами интенсивности и шириной диффузных максимумов, как это видно из рис. 2, *b*. При этом можно отметить, что для пленок, выращенных без электромагнитного облучения, диффузные максимумы присутствуют в большом интервале углов $\theta = 15-65^\circ$ и представляют практически все возможные семейства плоскостей карбонитридной (α - C_3N_4) фазы (рис. 1, *a*). Для образцов, полученных с облучением растущих слоев УФ (рис. 1, *b*) или белым светом (рис. 1, *c*), характерно присутствие только самых сильных отражений всех трех фаз. Количественное сравнение фазового состава структуры кристаллических кластеров в исследуемых пленках (рис. 2, *b*) показывает, что при увеличении плотности энергии электромагнитного облучения имеет место фазовый переход от преимущественного развития кластеров графитовой и карбонитридной фазы при

($q = 0$) к преимущественному развитию кластеров алмазной фазы при $q = 1 W/cm^2$ с последующим равновесным ростом всех трех фаз при $q = 10 W/cm^2$.

Из этого результата следуют две закономерности. Во-первых, показана важная роль избирательности спектра, согласно которой для стимулирующего роста кластеров алмазной фазы имеет значение не сам факт дополнительного энергетического воздействия, а дискретный спектральный интервал, именно коротковолнового ультрафиолетового диапазона ($\lambda = 300-400 nm$), в отличие от полного спектра ($\lambda = 300-1600 nm$) или в случае его отсутствия ($q = 0$). Во-вторых, выявлена конкурирующая форма кластерообразования (рис. 1 и 2), когда без светового воздействия растущей поверхности виден интенсивный рост кристаллических кластеров графитовой и карбонитридной фаз при облучении УФ- и белым светом подавляется развитие карбонитридной фазы, однако только облучение УФ-светом стимулирует рост кристаллических кластеров преимущественно алмазной фазы, что проявляется в доминирующей интенсивности соответствующего диффузного максимума интенсивности (111) C_d по сравнению со слабыми максимумами графитовой (110) C_g и карбонитридной (300) C_3N_4 фаз.

Размеры кластеров

На экспериментальных дифракционных кривых с использованием значений полуширины диффузных максимумов и их углов по методике Л.И. Китайгородского [10] были рассчитаны размеры кристаллических кластеров всех трех фаз для пленок, различающихся условиями облучения в процессе роста. Из результатов, представленных на рис. 3, можно видеть, что наибольшие изменения размеров кластеров происходят в структурах, облучаемых УФ-лучами ($W = 1 W/cm^2$). При УФ-облучении для алмазной фазы (C_d) характерно развитие наиболее мелких кластеров, тогда как для графитовой (C_g) и особенно карбонитридной (C_3N_4)

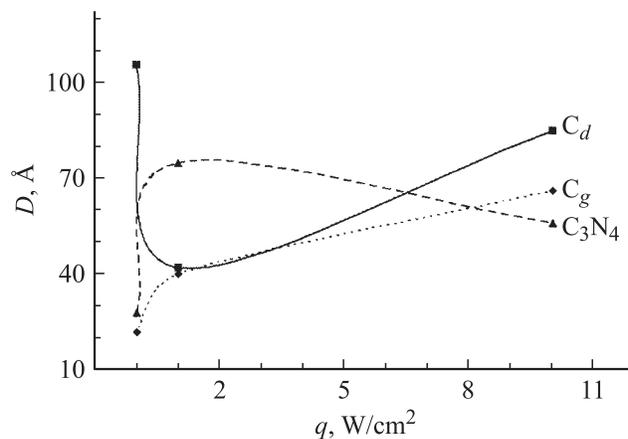


Рис. 3. Зависимость размеров кристаллических кластеров от плотности энергии электромагнитного облучения ростовой поверхности.

фаз, напротив, имеет место укрупнение кластеров по сравнению с необлученными образцами, а для C_3N_4 — и по сравнению с облученными белым светом (рис. 3). В расчет заложена модель [6], в которой размер кластера в плоскости (D) и его толщина (h) соотносятся в виде $D : h = 3 : 1$.

Число ячеек в кластере

Для одного слоя кластера квадратной формы можно подсчитать, какое количество элементарных ячеек (шестиугольников), объединены в нем:

$$N = \frac{D^2}{6 \frac{1}{2} d^2 \sin 60^\circ},$$

где d — длина межатомной связи, равная расстоянию, многократно повторяющемуся в структуре и проявляющемуся в дифракционной картине в виде интерференционного максимума, а поэтому может быть рассчитана по формуле Вульфа–Брэггов для используемого рентгеновского излучения.

На рис. 4 представлены результаты проведенного расчета количества экспериментальных ячеек, объединенных в кластеры графитовой, алмазной и карбонитридной фаз. Слабые изменения наклона кривой $N(C_g)$ указывают на незначительное влияние вида электромагнитного освещения растущих слоев на количество элементарных ячеек, объединяющихся в виде кристаллических кластеров, принадлежащих графитовой фазе. Кластеры алмазной фазы резко различаются между собой количеством объединенных ячеек в зависимости от используемой методики облучения. То же можно отметить и в свойствах кластеров фазы (C_3N_4), заметив, что зависимости $N(q)$ для алмазной (C_d) и карбонитридной (C_3N_4) фаз имеют зеркальный характер (рис. 4), как и размеры кластеров (рис. 3). Количество экспериментальных ячеек, объединенных в виде кластера, для фазы C_d варьирует от 1000 (без облучения) до 160 (УФ-облучение). Этот результат указывает на преобладание

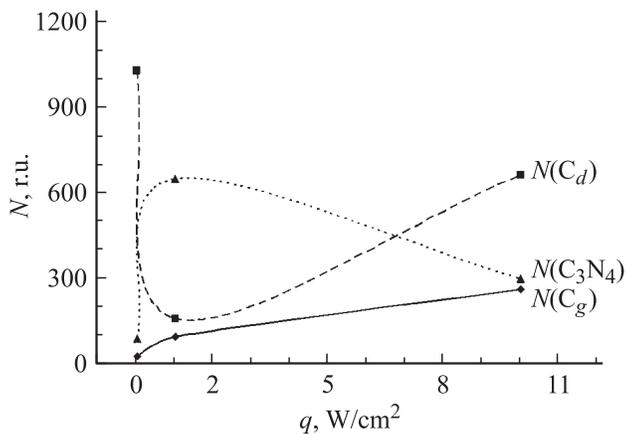


Рис. 4. Зависимость количества ячеек от плотности энергии электромагнитного облучения ростовой поверхности.

процесса зародышеобразования (рис. 2, *b*) над процессом роста (рис. 3, 4) при развитии кластеров алмазной C_d фазы при действии ультрафиолетового $q = 1 W/cm^2$ облучения на ростовую поверхность углеродных пленок. При этих же условиях карбонитридная фаза имеет предпочтение процесса роста кластеров над процессом зародышеобразования. Учитывая доминирующую концентрацию кластеров алмазной фазы (C_d) в пленках с УФ-облучением ($q = 1 W/cm^2$) (рис. 2) и результаты зависимостей $D(q)$ и $N(q)$ (рис. 3, 4) доказывают, что при УФ-облучении происходит лавинообразный процесс зародышеобразования кластеров алмазной фазы, подавляющий развитие конкурирующих графитовой (C_g) и даже карбонитридной (C_3N_4) фаз.

Спектры видимого поглощения

Согласно двухфазной модели структуры аморфного углерода Робертсона [6], алмазоподобная фаза характеризуется тетраэдрической структурой, sp^2 -гибридизацией атомов углерода и большой (до 4–5 eV) запрещенной зоной. Графитоподобная фаза состоит из фрагментов графитовых плоскостей и искаженных шестигранных колец, она характеризуется sp^2 -гибридизацией углерода, наличием слабых π -связей, сравнительно высокой электропроводностью. Запрещенная зона графитовой фазы невелика или вообще отсутствует.

В электронной структуре аморфного углерода σ - и σ^* -состояния алмаза и графитоподобной фаз образуют валентную зону и зону проводимости, тогда как π - и π^* -состояния, лежащие внутри щели σ – σ^* , формируют край полосы поглощения и контролируют ширину оптической щели. Ее величина уменьшается при росте концентрации графитоподобной фракции. Учитывая работу [6], проанализируем особенности электронной структуры исследуемых пленок с помощью спектров видимого поглощения (рис. 5). В спектральном интервале ($\lambda = 600$ – 1050 nm) наибольшее поглощение проявляют образцы, полученные при облучении белым светом, $q = 10 W/cm^2$. Эти пленки оптически более плотные и темные. Структура этих пленок содержит в разупорядоченной матрице наибольшую ($\sim 50\%$) концентрацию мелких аморфных кластеров с упорядоченной малоразмерной (~ 30 Å) кластеризованной структурой (рис. 2, *a*). При равной концентрации кристаллических кластеров алмазной, графитовой и карбонитридной фаз (рис. 2, *b*) именно аморфные кластеры являются причиной наблюдаемого повышенного поглощения. Пленки без облучения ($q = 0$) имеют спектр, подобный описанному для образцов, выращенных при облучении белым светом, но с несколько меньшими значениями коэффициента поглощения. Пленки, выращенные при УФ-облучении ($q = 1 W/cm^2$) в спектральном интервале 580–900 nm, соответствующем видимой области спектра, имеют коэффициент поглощения, умень-

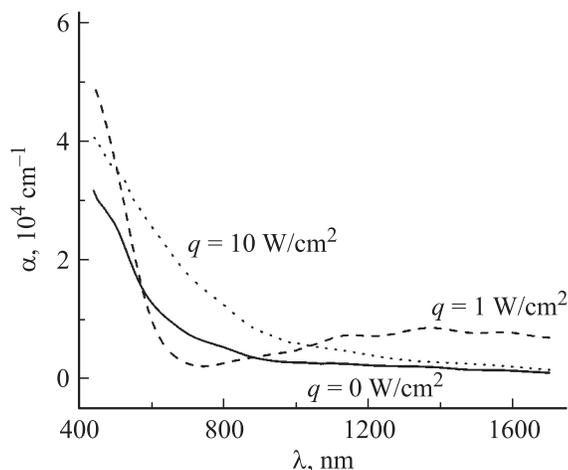


Рис. 5. Спектры поглощения пленок CN_x , различающихся плотностью энергии электромагнитного облучения ростовой поверхности в процессе роста.

шающийся наиболее значительно, достигая минимума ($\alpha \approx 0.2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$) в области $\lambda = 700 \text{ nm}$.

В то же время за пределами указанного спектрального интервала при $\lambda < 580$ и 900 nm именно пленки с УФ-облучением проявляют наибольшую поглощательную способность (рис. 5). Эти пленки имеют наиболее высокую концентрацию (1.5%) кристаллических кластеров алмазной фазы (рис. 2, b).

Ширина запрещенной зоны

Оптические спектры, построенные в виде зависимости $(\alpha E)^{1/2} = f(E)$, позволяют при экстраполяции прямолинейного участка линией до пересечения с осью X по отсечке определить ширину запрещенной зоны E_g (рис. 6). Как и следовало ожидать, она минимальна $E_g = 0.5 \text{ eV}$ для пленок, облученных белым светом ($q = 10 \text{ W/cm}^2$),

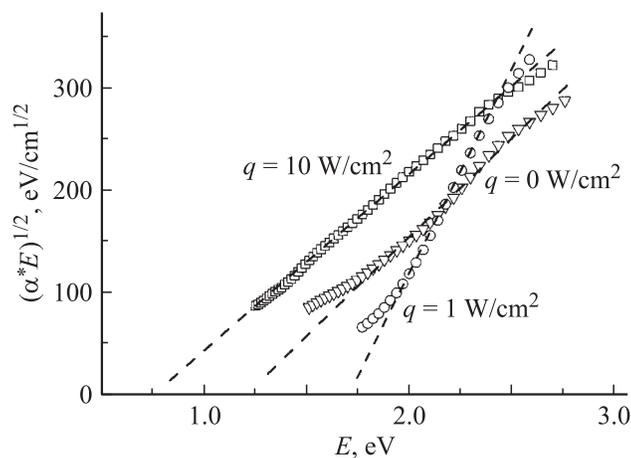


Рис. 6. Спектры поглощения пленок CN_x , построенные в зависимости $(\alpha E)^{1/2} = f(E)$.

с высокой концентрацией мелких аморфных кластеров графитовой фазы и примерно одинаковой ($\sim 0.8\%$) концентрацией кристаллических кластеров алмазной, карбонитридной и графитовой фаз. В случае высокой концентрации (4–6%) кристаллических кластеров графитовой и карбонитридной фаз и малой (1.5%) концентрации алмазной фазы (рис. 2, b), в пленках без облучения ($q = 0$) величина запрещенной зоны имеет промежуточное значение $E_g = 1.25 \text{ eV}$ (рис. 6). Для углеродных пленок, выращенных при УФ-облучении $q = 1 \text{ W/cm}^2$ и имеющих в своей структуре наибольшую концентрацию (1.5%) кристаллических кластеров алмазной фазы (рис. 2, b) $N(C_d) = 160$, характерна наибольшая ширина запрещенной зоны $E_g(\text{УФ}) = 1.75 \text{ eV}$ (рис. 6).

Выводы

В результате рентгеноструктурных и спектрометрических исследований пленок CN_x , выращенных в условиях облучения ростовой поверхности белым светом, ультрафиолетовым излучением или без облучения были выявлены следующие закономерности.

1. Все пленки были аморфными и представляли собой разномасштабную структуру в виде трех фракций, различающихся размером упорядоченных областей: 1) мелких аморфных кластеров ($\sim 30 \text{ \AA}$) графитовой фазы; 2) средних размеров ($50 \sim 100 \text{ \AA}$) кристаллических кластеров графитовой, алмазной и карбонитридной фаз; 3) межкластерной среды с разупорядоченной структурой, с ближним атомным порядком ($1\text{--}2 \text{ \AA}$).

2. Показано, что облучение растущих слоев пленки белым или УФ-светом способствует избирательному развитию одной или двух указанных наноразмерных фаз. При этом выявлены следующие закономерности: 1) без облучения предпочтительно развиваются кристаллические кластеры графитовой и карбонитридной фаз; 2) облучение белым светом стимулирует рост мелких кластеров аморфной графитовой фазы за счет уменьшения разупорядоченных областей, при этом концентрации кристаллических кластеров графитовой, алмазной и карбонитридной фаз близки между собой и составляют 0.6–1%; облучение УФ-светом подавляет развитие кластеров графитовой и карбонитридной фаз, стимулируя преимущественный рост (1.5%) алмазной фазы.

3. Показано, что изменение мезоскопического фазового состава углеродных пленок сопровождается различием их оптических характеристик, а именно шириной запрещенной зоны для видимой области оптического спектра, которая имеет наименьшее значение $E_g = 0.75 \text{ eV}$ для пленок, облученных белым светом; $E_g = 1.25 \text{ eV}$ — для необлученных пленок; наибольшее — $E_g = 1.75 \text{ eV}$ для пленок, облученных УФ-светом.

Список литературы

- [1] Белошенко В.А., Варюхин В.Н., Шкуратов Б.Е. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 7. С. 131–134.
- [2] Li D., Chung Y., Worn M.J. // Appl. Phys. 1993. Vol. 74. P. 219–223.
- [3] Sjostrom H., Stafstrom S. // Phys. Rev. Lett. 1994. Vol. 49. № 7. P. 1336–1341.
- [4] Liu A., Cohen M. // Science. 1989. Vol. 245. P. 841–842.
- [5] Shalaev R.V., Varykhin V.N., Prudnikov A.M. // Functional Materials. 2004. Vol. 11. N 3. P. 617–619.
- [6] Robertson J., Reilly E.P. // Phys. Rev. 1987. Vol. 35. N 6. P. 2946–2957.
- [7] Самойленко З.А., Пушенко Е.И., Ивахненко Н.Н. и др. // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 8. С. 132–135.
- [8] Самойленко З.А., Пушенко Е.И., Ивахненко Н.Н. и др. // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 5. С. 96–102.
- [9] Кривоглаз М.А. Электронная теория гетерогенных состояний в твердых телах. Электронная структура и электронные свойства металлов и сплавов. М.: Наука, 1988. С. 3–39.
- [10] Китайгородский Л.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.: Наука, 1952. 588 с.