

PACS: 81.15.Gh, 81.60.-j

Р.В. Шалаев¹, А.М. Прудников¹, В.Н. Варюхин¹, В.Н. Турка¹,
А.А. Яковец¹, И.В. Жихарев², Б.В. Беляев², В.А. Грицких²

ОСОБЕННОСТИ РОСТА ПЛЕНОК НИТРИДА УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ ТРАВЯЩИХ КОМПОНЕНТ В РОСТОВОЙ АТМОСФЕРЕ

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: sharos@mail.ru

²Луганский национальный педагогический университет им. Тараса Шевченко
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, 91011, Украина

Статья поступила в редакцию 14 ноября 2005 года

Представлены результаты исследований роста аморфных пленок нитрида углерода $a\text{-C:N}$ в условиях интенсивных процессов травления на ростовой поверхности. Обнаружены значительное изменение фазового состава получаемых пленок при различной концентрации травящих компонент в ростовой атмосфере и образование трех принципиально различных типов пленок $a\text{-C:N}$.

Введение

Алмазоподобные пленки нитрида углерода – нового перспективного материала – весьма популярны и активно изучаются в последние годы благодаря простоте своего получения и свойствам, близким к алмазным (высокой твердости, износостойкости, химической инертности, биосовместимости). На данный момент получают два вида таких материалов: сверхтвердое кристаллическое соединение типа $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ [1], предсказанное теоретически, и пленочные покрытия аморфного нитрида углерода $a\text{-C:N}$, обладающие сравнительно высокой твердостью и износостойкостью.

Внедрение азота может кардинально изменять оптические свойства таких пленок, что позволяет использовать их в качестве перспективных оптических покрытий. Данный материал представляет собой неоднородную метастабильную структуру, содержащую в аморфной среде элементы тетраэдрической структуры, сформированные атомами С и N в sp^3 -гибридизированном состоянии, а также кластеры трехкоординированных атомов С и N в sp^2 -состоянии [2]. От количества и соотношения этих двух структурных состав-

ляющих в значительной мере зависят физические свойства получаемых пленочных покрытий. Поэтому важными являются исследования фазового состава и свойств таких пленок в зависимости от условий их получения.

На данный момент определен ряд проблем в синтезе нитрида углерода. Одна из основных причин сложности его получения состоит в том, что существует значительный активационный барьер для внедрения азота в структуру пленок. Такой барьер достаточно высок, чтобы можно было преодолеть его с использованием обычных методов получения пленок из источников углерода (метан, графит и др.) и азота (N_2 , аммиак и др.). Например, в случае молекулярного N_2 большая (~ 945 kJ/mol) величина энергии диссоциации объясняет малую вероятность внедрения атомов азота в структуру пленки [3]. Азот в структуре алмазоподобных пленок может занимать как sp^3 -, так sp^2 - и sp -гибридизированные положения и имеет тенденцию к возникновению кратных связей с углеродными атомами. Вхождение азотных атомов в структуру пленок преимущественно в sp^2 -форме ведет к укрупнению графитоподобных кластеров и, как результат, образованию более мягких и рыхлых структур с нарушенной пространственной однородностью аморфной матрицы.

Кроме того, обнаружены эффекты термической газификации в азотной атмосфере получаемого материала при повышении температуры подложки в процессе роста выше $500\text{--}600^\circ\text{C}$ с образованием газообразного цианогена C_2N_2 [4,5]. Совокупность этих факторов приводит к синтезу материала со сложной структурой связей – смесей различных фаз CN_x .

Роль газофазного травления в процессах роста алмазоподобных пленок изучена в настоящее время в недостаточной мере. Не вызывает сомнения тот факт, что травление играет столь же важную роль при росте структуры, как и сами процессы осаждения. В настоящей работе исследовалось влияние примеси кислорода в газовой смеси на рост алмазоподобных аморфных пленок нитрида углерода.

Методики эксперимента

Пленки $a\text{-C:N}$ получали методом магнетронного распыления графитной мишени в азот-кислородной атмосфере на подложках из кварцевого стекла, покровного стекла и монокристаллического NaCl. Подложки предварительно очищали в смеси растворителей. Температуру подложек варьировали в пределах $80\text{--}450^\circ\text{C}$. Плазму создавали 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. Концентрацию кислорода в газовой смеси варьировали в пределах от 0 до 7 at.%. Время роста пленок не превышало 120 min. В работе были получены несколько серий пленок при различных концентрациях кислорода в ростовой атмосфере и различных температурах подложки.

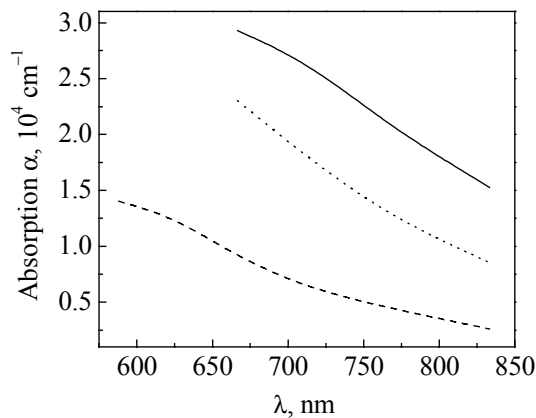


Рис. 1. Спектры поглощения пленок $a\text{-C:N}$, выращенных при различных температурах подложки T , °C: --- – 80; – 175; — – 380

а также о степени влияния внешних ростовых факторов на процессы получения таких пленок. В видимом и ближнем ИК-диапазоне спектроскопические измерения пленок $a\text{-C:N}$ (выращенных на покровном и кварцевом стеклах) производили на спектрофотометре Specord UV-Vis. Исследуемые спектры поглощения позволяют оценить ряд важных параметров аморфного материала и содержат ценную информацию об электронной структуре получаемых пленок. Коэффициент поглощения пленок α рассчитывали в соответствии с законом Ламберта–Бера. На рис. 1 приведены типичные спектры поглощения пленок, полученных при различных температурах подложки. Край поглощения исследуемых пленок, подобно другим аморфным полупроводникам, удовлетворительно описывается уравнением Тауца [6], поэтому ширину оптической щели E_g материала определяли экстраполяцией зависимости $(\alpha E)^{1/2}$ от энергии E .

Толщину пленок измеряли интерференционным методом (микродифрактометр МИИ-4) и варьировали в пределах от 0.3 до 2.3 μm в зависимости от условий роста. Исследования образцов проводили также методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. На рентгенограммах пленок выявлены диффузные максимумы – гало. Появление гало в виде основного дифракционного элемента свидетельствует, что пленки имеют преимущественно аморфную структуру. Электронная микроскопия в целом показывает, что пленки обладают гладкой поверхностью с наличием отдельных глобулярных включений.

Результаты и обсуждение

Известно, что адсорбционный слой над поверхностью растущей пленки состоит из различных углеродных комплексов с переменным числом атомов С и N, которые образуются в плазме магнетронного разряда и осаждаются на поверхности подложки, формируя слои растущей пленки (рис. 2).

Спектроскопические исследования пленок $a\text{-C:N}$ в среднем ИК-диапазоне спектра (пленки выращивали на сколах монокристаллического NaCl) проводились на ИК-фурье-спектрофотометре Nicolet 300 (диапазон 440–4000 cm^{-1}). Колебательная ИК-спектроскопия несет информацию о типах химических связей, образующихся в твердом теле, позволяет давать сравнительные качественные и количественные оценки наличия в материале той или иной структурной составляющей и судить о структурных изменениях в получаемых пленках,

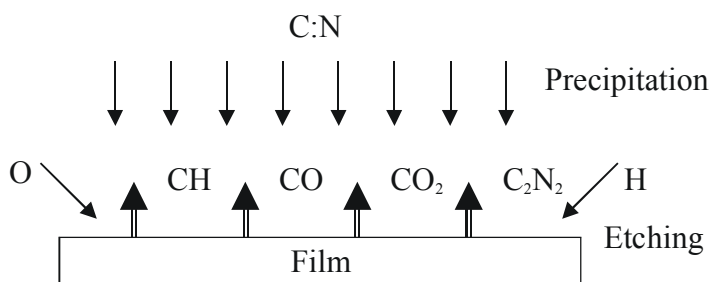


Рис. 2. Схема процесса роста пленок α-C:N из газовой фазы

Также в приповерхностном слое присутствуют в небольших количествах атомы Н и О. Они обладают, как известно, значительными травящими способностями и активно взаимодействуют с уже осажденным сформированным слоем на подложке, приводя к его газификации с образованием различных газофазных молекул и радикалов: CH, CO, CO₂, CN, C₂N₂ и др. Наличие одновременно идущих процессов осаждения и травления материала приводит к интенсивной структурной перестройке пленок непосредственно в процессе их роста. Таким образом, на поверхности идут непрерывные конкурирующие процессы осаждения и травления, с помощью которых можно в значительной мере управлять ростом получаемого материала.

Результаты измерений толщины образцов показывают, что при повышении концентрации O₂ в ростовой атмосфере до 6–7 at.% скорость роста пленок нитрида углерода кардинально уменьшается (рис. 3) и наблюдается фактически полное отсутствие роста материала при концентрации кислорода свыше 7%. Подобный эффект также наблюдается при повышении температуры подложки. На рис. 3 приведены зависимости скорости роста пленок α-C:N от концентрации кислорода при различных температурах подложки. Видно, что при повышении температуры скорости роста пленок, выращенных при одинаковой концентрации травящего компонента, могут значительно

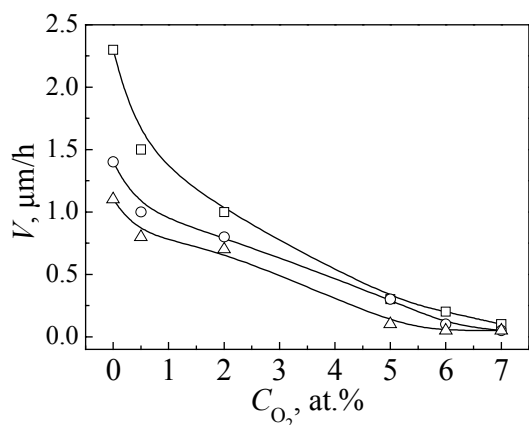


Рис. 3. Зависимости скорости роста пленок нитрида углерода от концентрации O₂ в ростовой атмосфере при различных температурах подложки $T, ^\circ\text{C}$: –□– – 80; –○– – 175; –Δ– – 380

уменьшаться. Как уже было указано выше, такой эффект объясняется возможностью газификации твердой фазы материала нитрида углерода в области высоких температур в азотной атмосфере с появлением различных газообразных CN-радикалов, в частности цианогена C₂N₂. Это приводит к тому, что при температурах подложки выше 500–600°C наблюдается полное отсутствие роста пленок α-C:N.

Таким образом, обнаружено, что под действием различных факторов – температуры и присутствия травящего компонента – наблюда-

ется интенсификация процессов стравливания осажденного материала с поверхности подложки. Как следствие, экспериментально была уточнена область отсутствия роста на ростовой диаграмме пленок $a\text{-C:N}$ (см. рис. 6).

Согласно кластерной модели структуры аморфного углерода, развитой Робертсоном [2], аморфные углеродные пленки состоят из двух встроенных друг в друга фаз: алмазо- и графитоподобной. Алмазоподобная характеризуется sp^3 -гибридизацией атомов углерода с тетраэдрической структурой и большой (до 4–5 eV) запрещенной зоной. Графитоподобная фаза состоит из фрагментов графитовых плоскостей и искаженных шестигранных колец. Последняя фаза характеризуется sp^2 -гибридизацией углерода, наличием слабых π -связей, сравнительно высокой электропроводностью и запрещенной зоной, которая невелика или вообще отсутствует в зависимости от размеров кластера. Такие графитоподобные атомные кластеры распределены внутри алмазоподобной связанной матрицы.

В электронной структуре аморфного углерода σ - и σ^* -состояния алмазо- и графитоподобной фаз образуют валентную зону и зону проводимости, в то время как π - и π^* -состояния, лежащие внутри σ – σ^* -щели, формируют край полосы поглощения и контролируют ширину оптической щели. Ее величина в соответствии с кластерной моделью зависит от размеров графитоподобных кластеров и уменьшается при увеличении их фракции [2].

Пленки $a\text{-C:N}$ обычно характеризуются меньшей шириной запрещенной зоны, чем безазотные пленки $a\text{-C}$ и $a\text{-C:H}$. В рамках кластерной модели это объясняется тем, что атомы азота играют роль соединительных звеньев (мостов) между соседними графитоподобными кластерами, увеличивают, таким образом, их общие размеры и уменьшают ширину запрещенной зоны.

Измерение ширины оптической щели пленок $a\text{-C:N}$, выращенных при различных температурах подложки, демонстрирует уменьшение данной величины почти в 2 раза с ростом температуры подложки от 80 до 380°C.

Величину оптической щели определяли графическим путем из спектральных зависимостей коэффициента поглощения пленок (см. рис. 1), перестроенных в координатах Тауца. На рис. 4 приведены зависимости ширины оптической щели пленок от концентрации кислорода при различных температурах подложки. Видно, что при повышении температуры величина оптической щели пленок, выращенных при одинаковой концентрации кислорода, значительно

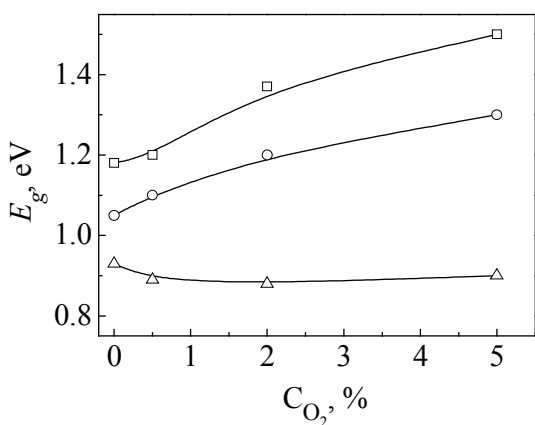


Рис. 4. Зависимость ширины запрещенной зоны пленок $a\text{-C:N}$ от концентрации O_2 в ростовой атмосфере при различных температурах подложки T , °C: –□– – 80; –○– – 175; –△– – 380

уменьшается. При повышении концентрации кислорода в ростовой атмосфере до 5% включительно ширина оптической щели, наоборот, имеет тенденцию к увеличению. Данный факт свидетельствует об изменении фазового состава получаемых образцов (в частности, об увеличении в пленках размеров и количества кластеров углерода в sp^2 -состоянии при повышении температуры подложки) и об усилении стравливания таких графитоподобных кластеров с ростом концентрации кислорода в атмосфере.

Спектры ИК-поглощения (рис. 5) полученных пленок a -C:N демонстрируют присутствие полос, характерных для азотных связей [7]: C–N, C=N, C≡N, N–H, а также связей C=C, C–H. Необходимо отметить наличие как одинарных, так и кратных CN-связей, а также присутствие водорода (объясняется наличием некоторого натекания в вакуумный объем атмосферного воздуха в процессе роста пленок). Следует обратить внимание на наличие полосы поглощения одинарной C–N-связи ($\nu \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$), составляющей основу тетраэдрической структуры материала C_3N_4 , а также полос поглощения C=N- и C=C-связей ($\nu \sim 1550$ и

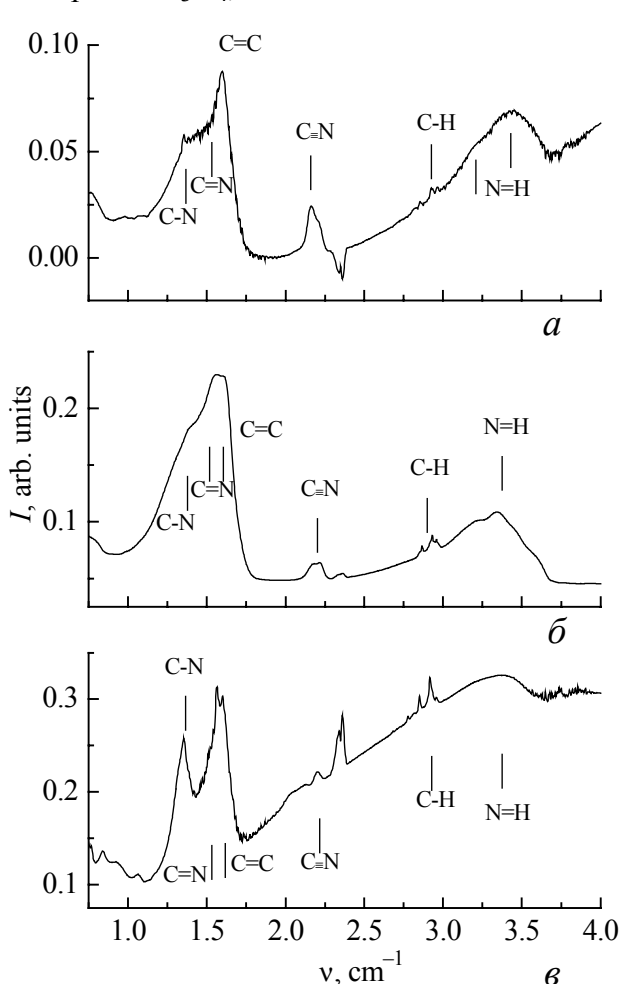


Рис. 5. Спектры ИК-поглощения трех различных типов пленок a -C:N: *a* – графито-; *б* – алмазо-; *в* – полимероподобные

1620 cm^{-1}), относящихся к графитоподобным структурным элементам. По интенсивности и форме полос ИК-поглощения мы можем судить о фазовом составе и структурных изменениях в пленках, полученных при различных условиях роста. В целом видно, что пленки имеют сложный фазовый состав, отличающийся наличием как алмазо-, так и графитоподобных структурных элементов, и вполне соответствуют кластерной модели Робертсона [2].

Как показали исследования, фазовый состав пленок нитрида углерода в значительной степени определяется вышеуказанными условиями роста, а именно температурой ростовой поверхности и эффективностью процессов травления. При вариации этих параметров в работе были получены три принципиально разных типа пленок (рис. 5).

1. Пленки с большим количеством графитоподобного углерода, получаемые при низкой интенсивности процессов травления, характеризуются высокими скоростью роста и электропроводностью, низкой твердостью, малой шириной запрещенной зоны, невысокой адгезионной способностью. Для их ИК-спектров характерны плавный рост фонового поглощения в области частот выше 3000 cm^{-1} (рис. 5,а) и интенсивная полоса поглощения C=C-связи в области $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$. Ширина запрещенной зоны, оцененная по спектрам поглощения, обычно не превышает 1 eV.

2. Алмазоподобные пленки нитрида углерода представляют собой смесь sp^2 - и sp^3 -гибридизированных углеродных атомов с достаточно большой долей последних. Подобные пленки образуются при более высокой энергии осаждаемых частиц, а также при более интенсивных процессах травления, характеризуются высокой твердостью, большей шириной запрещенной зоны (до 1.5–1.6 eV), чем первый тип пленок, хорошей адгезией, высоким показателем преломления. Для ИК-спектров (рис. 5,б) характерны уширенные, перекрывающиеся полосы, свидетельствующие о неоднородной структуре пленок и наличии структурных элементов с неодинаковыми длинами связей.

3. При высокой концентрации травящего компонента в ростовой атмосфере, умеренных температурах осаждения и наличии водорода в газовой смеси существует вероятность получения полимероподобных пленок. Они отличаются невысокой твердостью, низкой электропроводностью, высокой концентрацией водорода в своей структуре. В ИК-спектрах (рис. 5,в) для них характерны узкие интенсивные линии поглощения, которые свидетельствуют о более однородном структурном составе этих образцов. Также присутствуют интенсивные полосы поглощения C–H в области 2800 cm^{-1} , что подтверждает наличие значительного количества водорода в структуре пленок.

Полученные экспериментальные данные дали возможность построить экспериментальную ростовую фазовую диаграмму пленок a-C:N в координатах концентрация кислорода–температура (рис. 6). Из нее видно, что рост пленок с большим количеством графитоподобного углерода преобладает при низкой интенсивности процессов травления – низкой концентрации кислорода в ростовой атмосфере (нижняя часть диаграммы). Полимероподобные пленки, наоборот, могут быть получены лишь в условиях интенсивных процессов травления на ростовой поверхности и при умеренных температурах подложки (верхняя часть фазовой диаграммы).

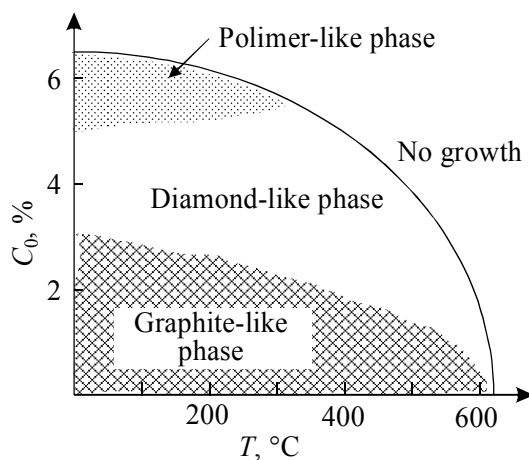


Рис. 6. Фазовая диаграмма роста пленок a-C:N

Область получения алмазоподобных пленок достаточ-

но обширна и лежит между этими двумя областями. Оценены критические условия роста пленок a -C:N в области как высокой (свыше 6–7%) концентрации травящего компонента, так и высоких (выше 400–500°C) температур.

Заключение

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о важности процессов травления и активации ростовой поверхности при изготовлении алмазоподобных пленок нитрида углерода. На основе экспериментальных результатов построена фазовая диаграмма роста пленок a -C:N, позволяющая уточнить технологические параметры синтеза аморфного нитрида углерода в условиях интенсивных процессов осаждения и травления углерод-азотных комплексов.

1. *A.Y. Liu, M.L. Cohen*, Science **245**, 841 (1989).
2. *J. Robertson, E.P. O'Reilly*, Phys. Rev. **B35**, 2946 (1987).
3. *T.R. Lu, L.C. Chen, K.H. Chen et al.*, Thin Solid Films **332**, 74 (1998).
4. *S. Muhl, J.M. Mendez*, Diamond Relat. Mater. **8**, 1809 (1999).
5. *O. Durand-Drouhin, M. Lejeune, M. Clin, D. Ballutaud, M. Benlahsen*, Solid State Commun. **118**, 179 (2001).
6. *J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vanacu*, Phys. Status Solidi **15**, 627 (1966).
7. *A.C. Ferrari, S.E. Rodil, J. Robertson*, Phys. Rev. **B67**, 155306-1 (2003).

R.V. Shalaev, A.M. Prudnikov, V.N. Varyukhin, V.N. Turka, A.A. Yakovec, I.V. Zhikharev, B.V. Belyayev, V.A. Gritskikh

FEATURES OF CARBON NITRIDE FILMS GROWTH AT PRESENCE OF ETCHING COMPONENT IN THE GROWTH ATMOSPHERE

Results of researches of the carbon nitride films a -C:N growth in conditions of intensive etching processes on the growth surface are presented. Significant change in phase structure of obtained films at various etching component concentrations in the growth atmosphere and formation of three essentially various types of a -C:N films are revealed.

Fig. 1. Absorption spectrum of the a -C:N films grown at different substrate temperatures T , °C: --- – 80; – 175; — – 380

Fig. 2. The scheme of the a -C:N films growth process from the gas phase

Fig. 3. Dependences of growth rate of the carbon nitride films on O₂ concentration in the growth atmosphere at different substrate temperatures T , °C: –□– – 80; –○– – 175; –Δ– – 380

Fig. 4. Dependences of width of the a -C:N films forbidden band gap on O₂ concentration in the growth atmosphere at different substrate temperatures T , °C: –□– – 80; –○– – 175; –Δ– – 380

Fig. 5. IR absorption spectrum of three different types of a -C:N films: a – graphite-like; b – diamond-like; c – polymer-like

Fig. 6. Phase diagram of a -C:N films growth