

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ДОНЕЦКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. А.А.ГАЛКИНА

ШАЛАЕВ Ростислав Валериевич



УДК 535.21; 538.958

**ФОТОСТИМУЛИРОВАННАЯ МОДИФИКАЦИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ПЛЕНОК АЛМАЗОПОДОБНОГО УГЛЕРОДА**

01.04.07. – Физика твердого тела

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Донецк – 2007

Диссертацией является рукопись.

Работа выполнена в Донецком физико-техническом институте им. А.А. Галкина Национальной академии наук Украины.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор **Варюхин Виктор Николаевич**, директор Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина НАН Украины.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор, член-корреспондент НАН Украины **Литовченко Владимир Григорьевич**, Институт полупроводников им. В.Е.Лашкарева НАН Украины, заведующий отделом физических основ интегральной микроэлектроники;

доктор физико-математических наук, профессор **Токий Валентин Владимирович**, Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, старший научный сотрудник.

Защита состоится «___» _____ 2007 г. в 14⁰⁰ часов на заседании специализированного ученого совета Д 11.184.01 при Донецком физико-техническом институте им. А.А. Галкина НАН Украины (83114, г. Донецк, ул. Р.Люксембург, 72).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина НАН Украины (83114, г. Донецк, ул. Р.Люксембург, 72).

Автореферат разослан «___» _____ 2007 г.

Ученый секретарь специализированного ученого совета Д 11.184.01, кандидат физико-математических наук



Т.Н. Тарасенко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Метастабильность алмаза в условиях его синтеза из газовой фазы при давлениях ниже атмосферного накладывает определенные ограничения на простоту и доступность этого метода получения алмазных и алмазоподобных пленок. Совыделение на ростовой поверхности пленки термодинамически более предпочтительного графита ведет к необходимости постоянного присутствия в газовой фазе высокой концентрации травящего компонента – атомарного водорода. Однако в низкотемпературной плазме концентрация атомарного водорода часто бывает недостаточной для эффективного травления. Также важным фактором является температурный режим ростовой поверхности пленки. От него зависит подвижность ростовых радикалов, интенсивность их миграции по поверхности, вероятность и частота образования зародышей роста, активность перестройки растущей структуры. Все это в конечном итоге влияет на морфологию и структуру получаемых пленок, определяет степень совершенства кристаллической структуры и дефектность. Известно, что термическая активация ростовой поверхности ограничена графитизацией алмазных слоев при температурах выше 1000°C . В случае синтеза пленок нитрида углерода CN_x при температурах подложки выше 500°C наблюдается разложение получаемого материала в азотной атмосфере с выделением газообразного цианогена. Следовательно, возникает вопрос поиска альтернативных путей активации ростовой поверхности, а также обеспечения достаточной концентрации травящего компонента в плазме.

Вариантом решения данных проблем может быть облучение ростовой поверхности пленки электромагнитным излучением, которое является одним из наиболее тонких инструментов воздействия на свойства твердого тела. Активное фотонное воздействие на поверхность роста и газовую фазу вблизи поверхности может оказывать исключительно большое влияние на ростовые процессы и качество получаемых материалов. Основными действующими факторами здесь являются образование свободных атомов и радикалов в плазме, частиц в возбужденных метастабильных состояниях в плазме и на поверхности роста, а также поверхностного заряда.

Влияние видимого и ультрафиолетового (УФ) излучения на рост алмазных и алмазоподобных пленок на данный момент изучено недостаточно. Актуальность темы диссертации заключается в выявлении закономерностей фотостимулированных изменений в процессе роста алмазоподобных пленок и возможностей управления ростом, фазовым составом и свойствами (в частности оптическими) таких пленок при облучении ростовой поверхности электромагнитным излучением.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Работа выполнена в рамках госбюджетных тем «Формування структури гетерогенних твердих тіл і управління їх властивостями в різних напружено-деформованих станах» (1997-2000), № госрегистрации 0197U008908, «Закономірності

формування та еволюції наноструктурного стану твердих тіл» (2000-2003), № госрегистрации 0100U003850 и «Фізика нових станів конденсованих систем, сформованих в умовах високого тиску» (2002-2006), № госрегистрации 0102U003201.

Цель и задачи исследования: целью работы является установление закономерностей воздействия излучения видимого и УФ-диапазонов на процессы роста и оптические свойства алмазоподобных углеродных пленок. Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

- создание и модернизация экспериментальных установок, а также поиск оптимальных параметров для получения алмазоподобных пленок в условиях электромагнитного облучения ростовой поверхности;
- определение механизмов влияния излучения видимого и УФ-диапазонов на процессы роста, свойства и структуру алмазоподобных плёнок;
- численные расчеты скорости роста пленок с учетом фактора электромагнитного облучения ростовой поверхности в известных моделях газофазного роста алмазоподобного углерода, объясняющие наблюдаемые закономерности процесса роста и механизмы воздействия излучения.

Объект исследования: процессы воздействия электромагнитного излучения на рост и оптические свойства алмазоподобных пленок C:H и CN_x.

Предмет исследования: закономерности и механизмы влияния электромагнитного излучения на процессы роста, оптические свойства алмазоподобных углеродных пленок.

Методы исследования: использовались газофазные методы получения алмазоподобных пленок при низких давлениях. Полученные образцы исследовались методами электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, оптической спектроскопии УФ-, ИК- и видимого диапазонов спектра. Численные расчеты скорости роста пленок проводились на основе диффузионно-кинетической модели роста алмазоподобного углерода в CVD-реакторе (Chemical Vapour Deposition).

Основная часть исследований проведена на специальном оборудовании в Донецком физико-техническом институте им. А.А. Галкина Национальной академии наук Украины.

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем.

1. Установлено, что облучение ростовой поверхности алмазоподобных пленок лазерным излучением приводит к значительному росту концентрации атомарного водорода в приповерхностном газофазном слое вследствие фотосенсибилизированных процессов передачи энергии на возбужденной ростовой поверхности.
2. Показано, что облучение растущей алмазоподобной пленки излучением УФ- и видимого диапазонов ведет к структурным изменениям в получаемых образцах, а именно, подавляет образование в пленках графитоподобного углерода. Выявлено, что воздействие излучения носит характер электронного возбуждения, а не термического нагрева, и заключается в возбуждении

приповерхностного ростового слоя и фотофрагментации неалмазных фаз.

3. Установлено, что УФ-облучение ростовой поверхности уменьшает энергетический барьер, снижающий реакционную активность молекулярного азота, и повышает эффективность внедрения атомов азота в структуру аморфных пленок CN_x .

Практическое значение полученных результатов. В результате проведенных исследований автором были установлены закономерности воздействия электромагнитного излучения на процессы роста алмазоподобного углерода, что позволяет использовать излучение в качестве эффективного инструмента управления синтезом таких материалов. Создание CVD-установки с замкнутым циклом для получения алмазоподобных пленок позволило решить проблемы перегрева газового разряда и неэкономичного расхода газовой смеси. Результаты численных расчетов скорости роста пленок дают возможность более ясно представить поверхностные процессы при росте алмазной структуры, а также уточнить влияние внешних факторов (таких как излучение) на формирование структуры пленок. Алмазоподобные пленки благодаря своим экстремальным прочностным свойствам используются в качестве защитных и пассивирующих покрытий. Кроме того, такие материалы отличаются биосовместимостью, активно применяются в медицине, имеют огромный потенциал использования в микро- и нанoeлектронике, водородной энергетике.

Личный вклад соискателя заключается в непосредственном участии в постановке задач и определении способов их решения. Автор участвовал в модернизации установок и получении алмазоподобных пленок в условиях электромагнитного облучения [1,3-5,8,10,11] и интенсивных процессов газофазного травления [6,14]. Им было разработано программное обеспечение для получения спектров поглощения [1,4,7,9], проводились спектроскопические и оптические исследования полученных образцов, анализ полученных данных [2,4,6,11-13,15]. Автором были выполнены численные расчеты скорости роста алмазоподобных пленок C:H в условиях электромагнитного облучения [1,3].

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы обсуждались на научно-технических и научно-практических конференциях, школах, семинарах. В их числе: Харьковская нанотехнологическая Ассамблея-2007, 23-27 апреля 2007, Харьков, Украина; 6-й Научно-практический симпозиум «Функциональные покрытия для повышения качества поверхностей изделий машиностроения», 24-28 апреля 2006, Харьков, Украина; IX International Conference “Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials”, September 5-11, 2005, Sevastopol, Ukraine; XV Международное совещание “Радиационная физика твердого тела”, 4-9 июля 2005, Севастополь, Украина; Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної й експериментальної фізики “Еврика”, 24-26 травня 2005, Львів, Україна; X Международный семинар “Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов - 2005”, 18-22 апреля 2005, Екатеринбург, Россия; XIV Международное совещание “Радиационная физика твердого тела”, 5-10 июля

2004, Севастополь, Украина; Международная конференция “НАНСИС 2004”, 12-14 октября 2004, Киев, Украина; International conference “Functional Materials”, October 1-5, 2001, Partenit, Crimea, Ukraine; VII International Conference “Hydrogen materials science and chemistry of metal hydrides”, September 16-22, 2001, Alushta, Crimea, Ukraine; 12-й международный симпозиум “Тонкие пленки в электронике”, 23-27 апреля 2001, Харьков, Украина; Международная конференция “Материалы и покрытия в экстремальных условиях”, 18-22 сентября 2000, п.Кацивели, Украина.

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 6-ти статьях реферируемых журналов и 9-ти сборниках трудов международных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти разделов и выводов. Общий объем работы 160 страниц машинописного текста, в том числе 144 страницы основного текста, 57 рисунков, 5 таблиц и список использованных источников из 159 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дано обоснование актуальности темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи работы, представлены направления исследований. Приведены научная новизна и практическая ценность исследований, а также сведения об апробации работы и публикациях по теме диссертации.

В **первом разделе** дан литературный обзор по проблемам получения алмаза в метастабильной области фазовой диаграммы, рассмотрены механизмы роста алмазных и алмазоподобных пленок из газовой фазы, проблемы синтеза пленок нитрида углерода, а также роль поверхностной миграции ростовых примесей. Дан обзор работ по влиянию электромагнитного излучения на рост и морфологию алмазных и алмазоподобных пленок. В целом, обзор литературы по данной тематике показывает крайне недостаточное количество работ по влиянию излучения малой мощности на процессы роста алмазоподобных пленок. Главным образом известны работы, в которых исследуется влияние излучения видимого, УФ- и ИК-диапазонов на поверхность уже сформированных алмазных пленок и порошков. Эти исследования проводились для высоких импульсных мощностей излучения ($q > 10^7 - 10^8$ Вт/см²). В большинстве случаев механизм такого воздействия сводится к термическому разогреву, графитизации алмаза и дальнейшему его испарению, что дает возможность обработки алмазного материала – резки, сверления отверстий и пр. Механизмы влияния маломощного излучения на рост пленок непосредственно в процессе их напыления имеют, несомненно, другую природу.

В **разделе 2** рассмотрена экспериментальная методика получения алмазоподобных углеродных плёнок C:H и плёнок нитрида углерода CN_x, воздействия на них излучения видимого и УФ-диапазонов малой мощности в процессе роста, а также методика исследования плазмы, свойств, структуры и фазового состава пленок.

Алмазоподобные плёнки C:H выращивались в плазменной CVD-установке с замкнутым контуром прокачки газа через разряд постоянного тока. Реактор, в котором рабочая смесь используется многократно, позволял решить проблемы перегрева газового разряда и неэкономичного расхода газовой смеси. Основным принципом функционирования такого реактора - постоянный контроль и управление составом газовой плазмы в приповерхностном ростовом слое.

В качестве подложек использовались полированные пластинки монокристаллического кремния и CeF_3 , а также вольфрама, предварительно очищенные в смеси органических растворителей. Температура подложек варьировалась в пределах 650-1000⁰С. Смесь рабочего газа-реагента подготавливалась во внешней газовой системе посредством смешивания основных реагирующих компонентов (H_2 , углеводороды, Ar) в различных соотношениях. Мощность плазмы тлеющего разряда не превышала 150 Вт. Для облучения ростовой поверхности пленок использовался лазер ЛТИ-701 при следующих параметрах излучения: длина волны 532 нм, средняя мощность 4,5 Вт, частота следования импульсов 4 кГц, длительность импульса 70 нс. Значения плотности потока излучения q варьировались от 50 до 2×10^5 Вт/см² в импульсе.

Пленки нитрида углерода CN_x выращивались методом магнетронного распыления графитной мишени в азотной атмосфере с использованием стандартной магнетронной приставки установки ВУП-5М и модифицированного радиационного нагревателя. В качестве подложек использовались монокристаллические пластинки NaCl, KBr, кварцевое и покровное стекло, предварительно очищенные в парах растворителей. Температура подложек изменялась в пределах 50-400⁰С. В качестве рабочего газа-реагента смешивались N_2 , Ar и O_2 в различных соотношениях. Мощность разряда магнетрона не превышала 30 Вт. Для облучения ростовой поверхности пленок использовалось излучение ртутной кварцевой лампы ДРШ-250 (плотность потока УФ-излучения до 0,5 Вт/см²) с использованием светофильтров УФ-, видимого и ИК-диапазонов для выделения нужной спектральной области.

Для регистрации эмиссионных спектров плазмы газового разряда использовалась оптическая регистрирующая система на базе стилометра "Спектр", позволяющая измерять пространственное распределение интенсивности спектральных линий атомов, молекул и радикалов вдоль оси между катодом и подложкой с разрешением 0,5 мм непосредственно в процессе осаждения пленки. Для определения концентраций основных ростовых и травящих компонент плазмы в напылительной системе использовалась методика плазмо-эмиссионной актинометрии.

Спектроскопические исследования полученных алмазоподобных пленок в УФ-, видимом и ближнем ИК-диапазонах спектра выполнялись на спектрофотометрах Specord UV-Vis, СФ-5 и ЗМР-ЗМД в диапазоне длин волн 220-1700 нм. Исследования пленок в ИК-диапазоне спектра проводились на спектрометре ИКС-29 (в области 1000-1800 см⁻¹) и ИК-Фурье спектрофотометре Nicolet 300 (в области 440-4000 см⁻¹). В качестве дополнительных структурных методов исследования пленок применялся рентгеноструктурный анализ

(установка УРС-55), электронно-зондовый микроанализ ЕРМА (микроанализатор JEOL JXA-8900R) и электронная сканирующая микроскопия SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope JEOL JSM-6330F).

Результаты спектральных исследований плазмы тлеющего разряда приведены в **третьем разделе**. При определении состояния плазмы в процессе роста пленок использовался эмиссионный спектральный анализ газового разряда с добавлением в газовую смесь Ar в качестве эталонного газа сравнения. Проводились измерения концентрации компонент плазмы в зависимости от температуры катода, длины волны и мощности электромагнитного излучения, вводимого в плазму. Полученные результаты показывают увеличение уровня диссоциации молекулярного водорода и углеводородов с увеличением температуры катода при неизменном токе разряда. Такое увеличение связывается с термическими процессами, протекающими при прохождении газовой смеси через разогретый катод.

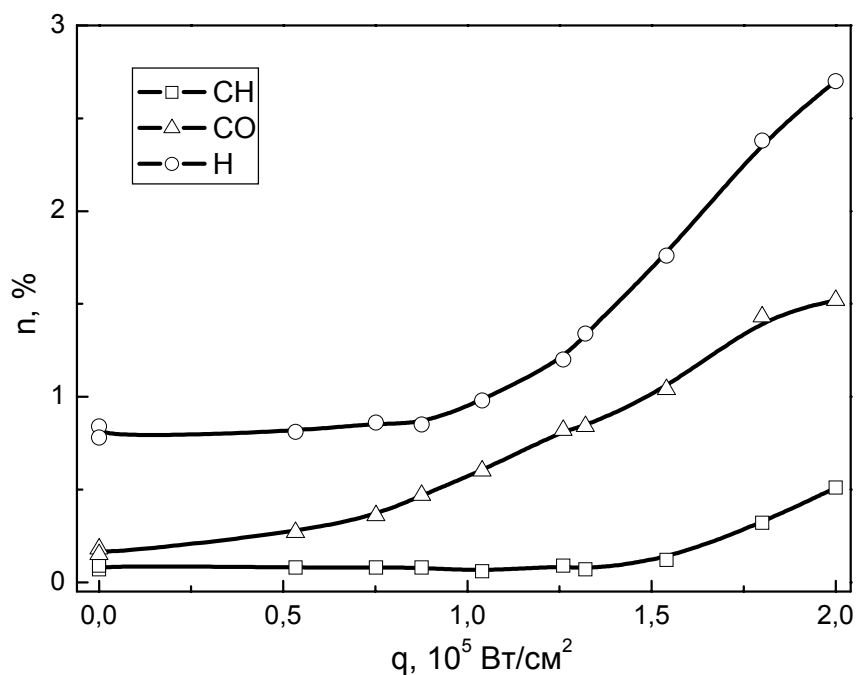


Рис. 1. Зависимость концентрации n компонент плазмы в газовой смеси $2\%CH_3COCH_3+98\%H_2$ от импульсной плотности мощности q лазерного излучения.

Кроме термического увеличения диссоциации компонент плазмы, наблюдалось увеличение концентрации атомарного водорода над подложкой при воздействии УФ-излучения и лазерного излучения видимого диапазона на ростовую поверхность пленки при стабилизации других параметров плазмы. На рис.1 приведена зависимость концентрации компонент плазмы (H, CO, CH) от плотности потока излучения лазера с длиной волны $\lambda=532$ нм при облучении ростовой поверхности алмазоподобной пленки в процессе роста из газовой смеси

2% $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 98\% \text{H}_2$. Видно, что при некоторой интенсивности излучения происходит заметное увеличение концентрации компонент плазмы. При импульсной плотности потока мощности $\sim 2 \times 10^5 \text{ Вт/см}^2$ концентрация атомарного водорода достигает 2,7% относительно молекулярного, что положительно сказывается на качестве получаемых пленок. Поскольку ток разряда в данных экспериментах поддерживался неизменным, рост концентрации радикалов был вызван фотодиссоциацией молекул. При облучении газовой фазы параллельно плоскости подложки не наблюдаются изменения концентрации радикалов молекул водорода (H_2), ацетона (CH_3COCH_3) и метана (CH_4), так как их полосы поглощения находятся в области УФ-диапазона спектра ($\lambda < 300 \text{ нм}$), и, следовательно, для таких молекул прямая фотодиссоциация в плазме невозможна. Эффекты повышения концентрации компонент плазмы наблюдаются исключительно при облучении ростовой поверхности, т.е. показано, что имеют место некоторые поверхностные фотосенсибилизированные процессы передачи энергии электромагнитного излучения адсорбирующимся на поверхности молекулам водорода. Такие процессы, в частности, могут быть связаны с процессами диссоциативной адсорбции молекулярного водорода на активированной графитоподобной sp^2 -фазе.

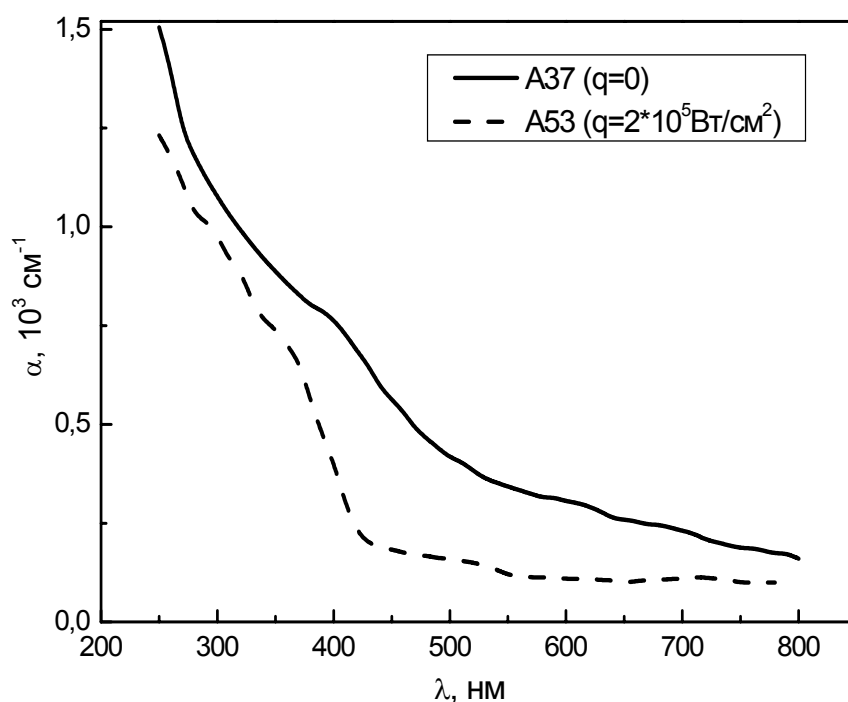


Рис. 2. Спектры поглощения пленок С:Н в УФ- и видимой областях.

Результаты исследования процессов роста алмазоподобных пленок С:Н в условиях облучения подложки лазерным излучением видимого диапазона приводятся в **четвертом разделе**. Спектроскопия полученных образцов в видимом и УФ-диапазонах позволяет оценить некоторые важные параметры

материала, в частности, ширину запрещенной зоны и судить об изменениях в электронной структуре материала. Колебательная ИК-спектроскопия отражает структурные изменения, происходящие в процессе облучения растущей пленки электромагнитным излучением.

На рис.2 представлены спектры поглощения в УФ- и видимой областях алмазоподобных пленок C:H, полученных при различных значениях импульсной плотности потока лазерного излучения q . Из рисунка видно, что пленка А37, полученная без воздействия лазерного излучения, характеризуется постепенным уменьшением коэффициента поглощения с ростом длины волны и становится практически прозрачной в ИК-диапазоне. Плавный характер зависимости коэффициента поглощения свидетельствует о большом количестве графитоподобного и аморфного углерода в пленке. Коэффициент поглощения облученной пленки (пленка А53) значительно уменьшается во всем диапазоне длин волн видимой области. Кардинально меняется характер зависимости – появляется ступенчатый резкий рост поглощения, характерный для структурно более однородного материала.

Спектры поглощения видимой области позволяют оценить ширину оптической щели получаемых пленок. Величина оптической щели E_g определялась экстраполяцией зависимости $(\alpha E)^{1/2}$ от энергии E до пересечения с осью абсцисс на графиках спектров поглощения в координатах Тауца. Показано, что пленки, полученные без облучения поверхности роста, характеризуются незначительной величиной оптической щели (~ 1 эВ). Это указывает на присутствие в них большого количества sp^2 -фазы графитоподобного углерода (до 60-70%, согласно сделанным оценкам). Ширина запрещенной зоны пленок, полученных при облучении ростовой поверхности лазерным излучением, возрастает примерно до $\sim 2,5$ эВ, и это свидетельствует об увеличении содержания в пленке структурных элементов из атомов углерода в sp^3 -координированном состоянии (до 85% sp^3 -фазы) по отношению к sp^2 -координированным углеродным кластерам.

Колебательные спектры ИК-поглощения подтверждают значительные структурные изменения в получаемых пленках (рис.3) при воздействии лазерного излучения. Если для пленки А37, полученной без лазерного облучения, наблюдаются интенсивные полосы поглощения, характерные для sp^2 -гибридизированных углеродных атомов (при $\nu=1560$ cm^{-1} , соответствующие внутривибрационным колебаниям атомов углерода в решетке графита), то в пленке А53 на этой частоте остается лишь слабая полоса, а основные полосы в области 1000-1300 cm^{-1} характерны для колебательных частот sp^3 -гибридизированных атомов углерода. Такие данные указывают на преобладание в структуре пленок тетраэдрической алмазной фазы над графитоподобными кластерами (т.е. увеличение соотношения sp^3/sp^2 -гибридизированных связей в получаемых пленках) при облучении поверхности роста лазерным излучением. Таким образом, показано, что лазерное излучение видимого диапазона эффективно для подавления образования графитоподобного углерода в пленках C:H.

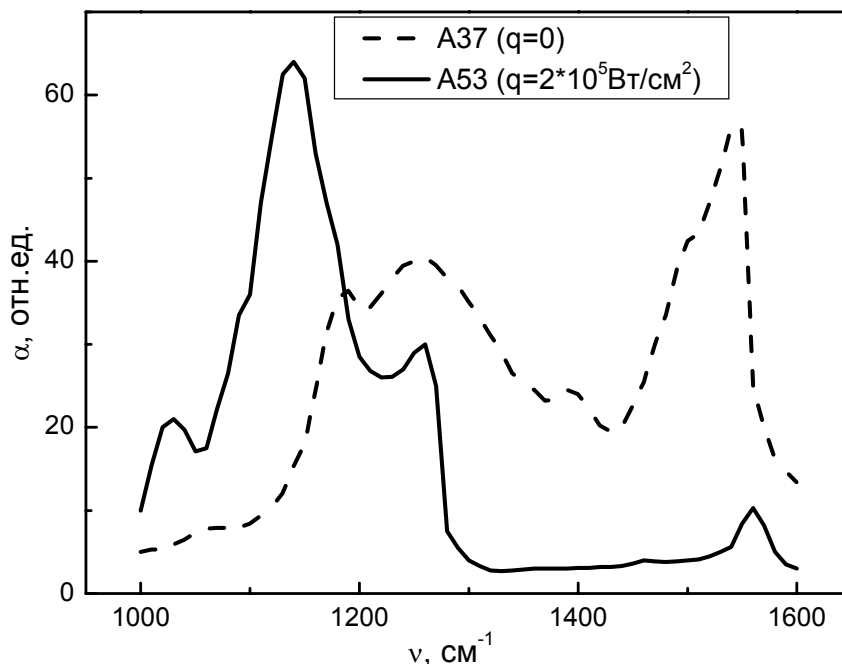


Рис. 3. Спектры ИК-поглощения алмазоподобных пленок С:Н.

В этом же разделе показано, что данные изменения в структуре облучаемых растущих пленок возможны как из-за роста концентрации атомарного водорода в приповерхностном ростовом слое, так и вследствие избирательного поглощения излучения графитными зародышами роста на поверхности пленки. Избирательность процесса поглощения вызвана тем, что, хотя алмазная структура прозрачна для лазерного излучения с длиной волны $\lambda=532$ нм, но структурные дефекты кристаллической решетки и неалмазные структурные модификации (графитоподобный углерод) имеют полосы поглощения в этой спектральной области и могут эффективно поглощать излучение. Это ведет к фотоактивации, фотофрагментации и дальнейшей фотодесорбции графитных зародышей с ростовой поверхности.

В работе проводились исследования влияния излучения различной импульсной плотности мощности на процессы роста пленок. На рис.4 для зависимости коэффициента поглощения α можно выделить два характерных значения плотности мощности: $q_1 \approx 10^2$ Вт/см² соответствует началу увеличения прозрачности образцов, облучаемых в процессе роста, и $q_2 \approx 10^5$ Вт/см², когда рост прозрачности выходит на насыщение. Таким образом, в данной работе был определен рабочий диапазон значений плотности мощности лазерного излучения видимого спектра, при котором возможно эффективное нетермическое воздействие излучения на ростовые процессы пленок алмазоподобного углерода.

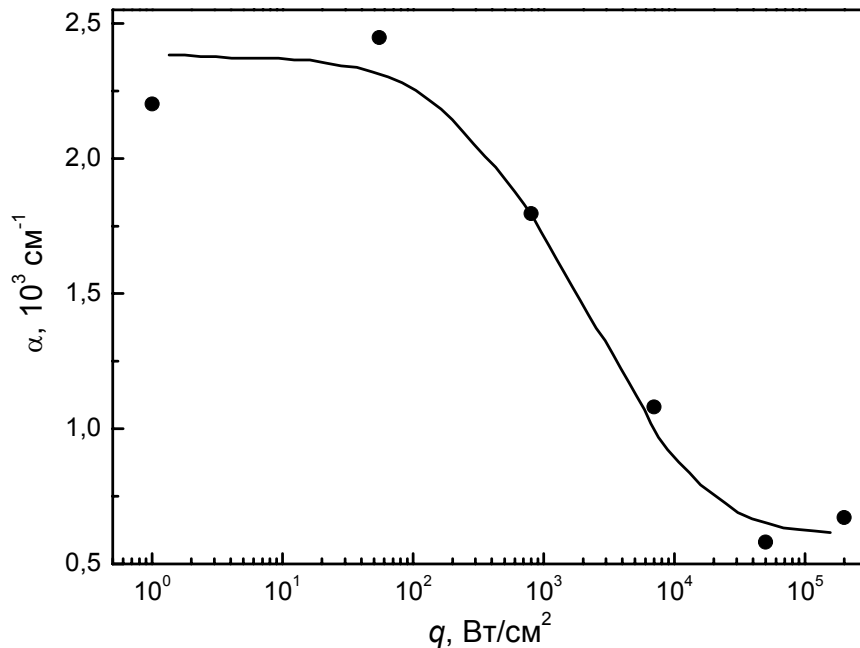


Рис. 4. Изменение коэффициента оптического поглощения плёнок на длине волны $\lambda=532$ нм от плотности потока мощности излучения q в импульсе.

Также в четвертом разделе проведены численные расчеты скорости роста алмазоподобных пленок на основе диффузионно-кинетической модели роста алмазного углерода в CVD-реакторе с учетом влияния лазерного излучения видимого диапазона на ростовые процессы. Согласно экспериментальным данным, прямое влияние лазерного излучения на процессы роста алмазоподобного углерода заключается в избирательном поглощении и электронном возбуждении атомов графитной sp^2 -фазы. Электронное возбуждение атомов может быть использовано для полного либо частичного преодоления активационного барьера обратных реакций стравливания графита. Как следствие, для возбужденной графитной фазы увеличивается вероятность ее удаления с ростовой поверхности.

С учётом мощности используемой плазмы (не более 150 Вт) и проведенных измерений массовой доли атомарного водорода (<1%) наиболее вероятным ключевым реагентом, ответственным за рост алмаза, является CH_3 – метил. Вследствие этого используемый ростовой механизм предельно упрощается и сводится к реакциям очистки и гидрогенизации поверхности, осаждения и стравливания алмазной и графитной фаз.

1. $CH(S)+H \rightarrow C(S,R)+H_2$ – очистка поверхности, $E_A=30514$ Дж/моль.
2. $C(S,R)+H \rightarrow CH(S)$ – ограничение свободных связей.
3. $C(S,R)+CH_3 \rightarrow C(D)+CH_3(S)$ – рост алмазной фазы.
4. $C(D)+CH_3(S) \rightarrow C(S,R)+CH_3$ – травление алмаза, $E_A=250549$ Дж/моль.
5. $C(R,G)+CH_3 \rightarrow C(G)+CH_3(S)$ – рост графитной фазы.

6. $C(G)+CH_3(S)\rightarrow C(R,G)+CH_3$ – травление графита, $E_A=374235$ Дж/моль.

Здесь: R-радикал; S-поверхностная группа; D-алмазная и G-графитная группы.

Для расчёта поверхностных процессов с участием радикалов CH_3 использовалась диффузионно-кинетическая теория Д.А.Франк-Каменецкого, согласно которой количество ключевого реагента, расходуемого в процессе реакции 1-го порядка, равно количеству реагента, доставляемого к подложке через пограничный слой δ посредством молекулярной диффузии:

$$j = \frac{k_n \beta}{k_n + \beta} \times n_R = \frac{k_n \beta}{k_n + \beta} \times \frac{PX_R}{kT_n}, \quad (1)$$

где P - давление в реакторе; k_n - константа скорости гетерогенного превращения радикалов CH_3 ; β - эффективный коэффициент массопереноса радикалов CH_3 ; X_R - массовая доля CH_3 в газовой смеси: $X_R = X_{CH_4} \times X_H$. Скоростная константа реакции 1-го порядка может быть представлена как:

$$k_n = k_0 \times \exp\left(\frac{-E_A}{RT_n}\right), \text{ где } E_A \text{ – эффективная энергия активации реакции.}$$

Предполагается, что влияние лазерного излучения заключается в избирательном изменении энергии активации $E'_A = E_A - E_L$ (для графитных реакций) и за счёт этого усиления обратных реакций (реакций травления графита). Из проведенных вычислений видно, что в некотором интервале температур при воздействии лазерного излучения реакции травления графита начинают преобладать над реакциями осаждения и скорость роста графитной фазы падает до нуля.

В пятом разделе приводятся результаты исследования роста аморфных наноструктурных пленок нитрида углерода CN_x в условиях облучения ростовой поверхности излучением УФ-, видимого и ИК-диапазонов, а также в присутствии травящих компонент в ростовой атмосфере. Показано, что при облучении в процессе роста пленок электромагнитным излучением изменяются величины оптической щели, показателя преломления, а также ИК-спектры получаемых образцов. Это свидетельствует о структурной модификации пленок в процессе роста.

Анализ диффузного рассеяния рентгеновских лучей указывает на преимущественно аморфную структуру получаемых пленок нитрида углерода. Сканирующая электронная микроскопия показывает ярко выраженную колонарную структуру материала, состоящую из плотноупакованных нановолокон со средним диаметром $\sim 60-80$ нм (см. рис. 5). Длина волокон соответствует толщине пленки, рост нановолокон происходит перпендикулярно подложке или под некоторым углом к ней. Между собою волокна объединяются в блоки по несколько десятков штук.

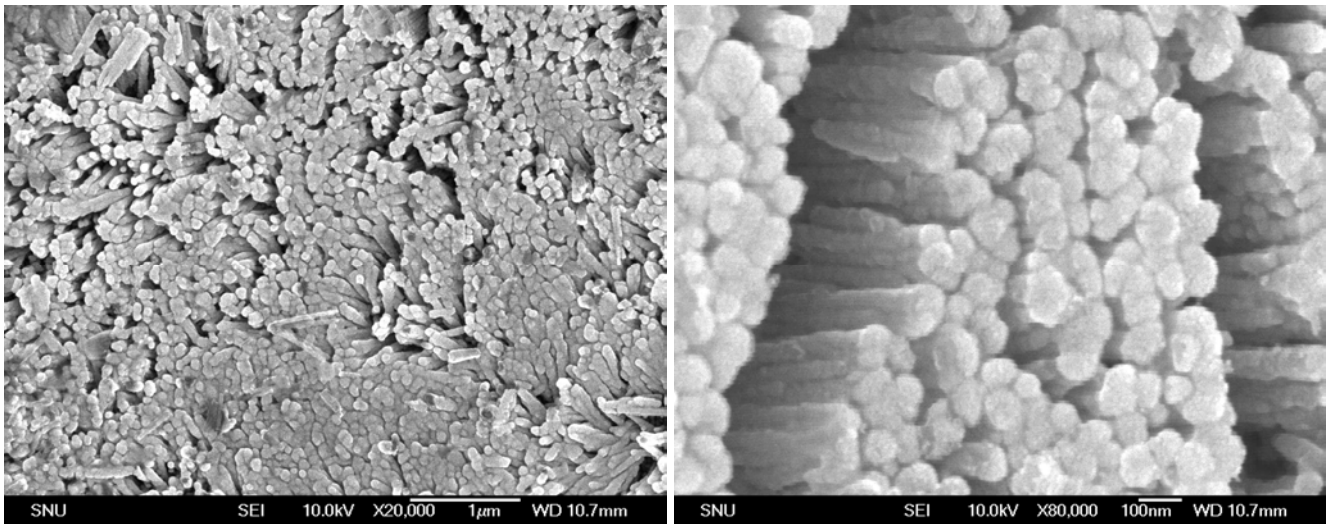
*a**б*

Рис. 5. SEM-изображения поверхности пленки CN_x , облученной УФ-излучением, при увеличении $\times 20.000$ (*a*) и $\times 80.000$ (*б*).

Спектры видимой и ближней ИК-областей пленок, выращенных без облучения, характерны для обычных аморфных углеродных пленок с большим количеством графитоподобной фазы (плавный рост коэффициента поглощения с ростом энергии фотонов). При облучении ростовой поверхности УФ-излучением пленки демонстрируют уменьшение коэффициента поглощения в видимой области. Заметно изменяется характер частотной зависимости коэффициента поглощения – появляется ступенчатый резкий рост поглощения, характерный для структурно более однородных материалов. Граница области фундаментального поглощения сдвигается в район более высоких энергий. Также при УФ-облучении заметно уменьшается скорость роста получаемых образцов, кардинально увеличивается показатель преломления, увеличивается твердость и адгезионная способность пленок. Все это свидетельствует об интенсификации процессов травления и перестройки ростовой поверхности, уменьшении количества фазы графитоподобного углерода и получении в условиях УФ-облучения более плотных и твердых алмазоподобных пленок с большей долей содержания тетраэдрически связанных атомов.

Оценка ширины запрещенной зоны E_g получаемых пленок (рис.6) показывает рост ее величины для образцов, облученных УФ-излучением (с 1,2 эВ для необлученных (кривая 2) до 1,5-1,6 эВ для облученных УФ-излучением (кривая 3)). Согласно кластерной модели алмазоподобных материалов Робертсона и Рейли увеличение ширины запрещенной зоны объясняется уменьшением размеров (фотофрагментацией) sp^2 -углеродных кластеров, встроенных в структуру пленок. Соответственно возрастает число преимущественно sp^3 -координированных углеродных атомов в облучаемых пленках (до 60-65%). Радиационный нагрев пленок УФ-излучением в данных экспериментах пренебрежительно мал и не оказывает существенного влияния на наблюдаемые процессы. Исследование термического воздействия на процессы роста

показывает, что при повышении температуры подложки до 300-400⁰С (как при резистивном, так и радиационном нагревах излучением видимого и ИК-диапазонов) наблюдаются обратные эффекты уменьшения E_g до значений 0,8-0,9 эВ (рис.6, кривая 1). Перегрев ростовой поверхности ведет к увеличению размеров sp^2 -кластеров и, таким образом, преимущественному доминированию образования в структуре пленок графитоподобного углерода.

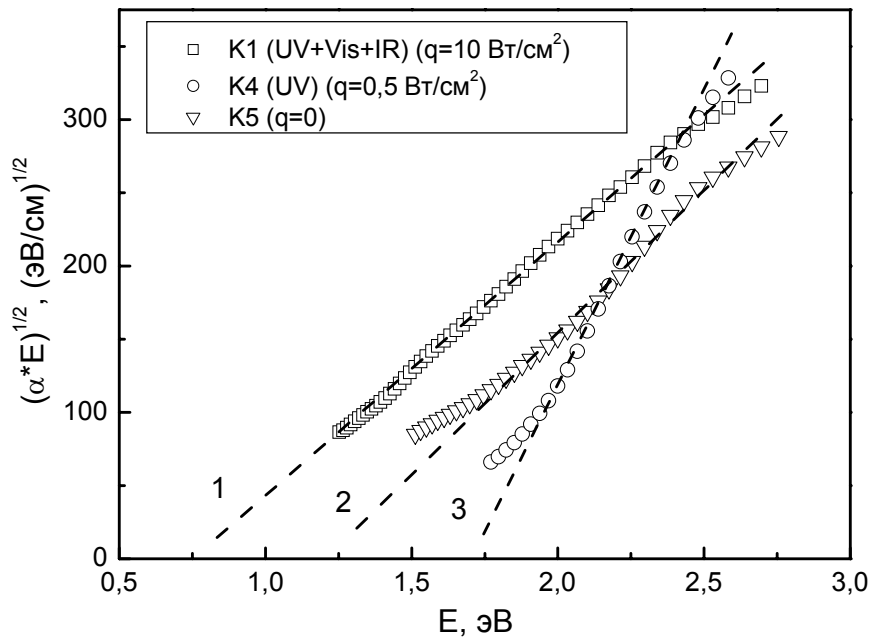


Рис. 6. Изменение ширины запрещенной зоны пленок CN_x в условиях облучения ростовой поверхности.

ИК-спектры полученных пленок нитрида углерода CN_x демонстрируют основные структурные особенности, характерные для различных типов связей атомов азота и углерода: полосы поглощения связей C-N, C=N, C≡N, C=C, C-H, N-H (рис.7). Эти данные свидетельствуют о наличии в материале смеси разнообразных структурных элементов, как с тетраэдрическим типом связей (C-N-связь с максимумом $\sim 1350\text{ см}^{-1}$), так и планарных графеновых колец графитоподобной sp^2 -связанной структуры (C=N и C=C связи с максимумами $\sim 1550\text{ см}^{-1}$ и 1610 см^{-1}). В диапазоне спектра $2100\text{-}2300\text{ см}^{-1}$ в плёнках наблюдаются полосы поглощения, соответствующие различным типам тройных C≡N связей.

В плёнках, облучённых во время роста УФ-излучением, обнаружено заметное увеличение интегральной интенсивности полос поглощения C-N, C=N, C≡N и N-H (рис.7). Также в УФ-облученных образцах можно заметить кардинальное уменьшение (в 5-6 раз) интенсивности полос групп C-H ($2800\text{-}3000\text{ см}^{-1}$) вследствие разрыва таких связей и фотодесорбции водорода из структуры пленок под воздействием УФ-излучения. Эти данные (совместно с

данными видимой спектроскопии) свидетельствует о совокупности фотоструктурных и фотохимических изменений в материале, в частности, о повышении концентрации химически связанных атомов азота в структуре пленки без одновременного преобладания sp^2 -гибридизированной фазы. Данные ЕРМА подтверждают рост концентрации азота с 22 до 27-28 ат.% в облученных УФ-излучением пленках.

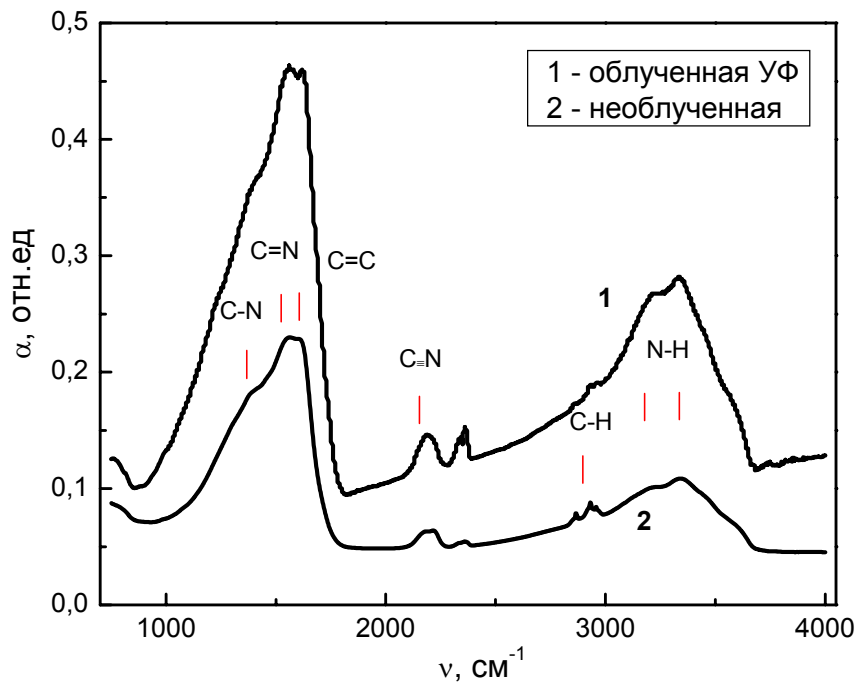


Рис. 7. Спектры ИК-поглощения пленок CN_x в зависимости от условий облучения ростовой поверхности.

Проведенные SEM-исследования показывают, что в пленках, облучаемых УФ-излучением, происходит увеличение размеров блоков нановолокон и заметное уменьшение относительной доли пустот между блоками. В таких образцах обнаруживаются области общей площадью до нескольких квадратных микрометров, содержащие несколько сотен плотноупакованных нановолокон (рис.5). Это подтверждает выводы о получении под воздействием УФ-излучения структурно более однородного и менее пористого материала.

Подобные эффекты структурных превращений в пленках наблюдаются в присутствии травящих компонент в ростовой атмосфере, что подчеркивает сходную природу фотоструктурных процессов и процессов травления. Наличие в газе небольших концентраций кислорода существенно сказывается на процессах роста пленок. С повышением концентрации кислорода до 6-7 ат.% наблюдается значительное уменьшение скорости роста пленок, связанное с интенсификацией процессов стравливания осаждаемого конденсата. В результате также происходит заметное изменение фазового состава получаемого материала, что подтверждается, в частности, изменением оптических свойств образцов.

ВЫВОДЫ

В работе впервые установлены закономерности фотостимулированных процессов роста алмазоподобных пленок при воздействии на ростовую поверхность электромагнитного излучения УФ- и видимого диапазонов спектра; определен диапазон эффективного нетермического воздействия излучения. Основные научные положения и результаты работы заключаются в следующем.

1. Показано, что облучение ростовой поверхности алмазоподобной пленки C:H лазерным излучением видимого диапазона приводит к росту концентрации атомарного водорода в приповерхностном газофазном слое вследствие фотосенсибилизированных процессов передачи энергии и диссоциации на поверхности роста. Это позволяет обеспечить в низкотемпературной плазме газофазную концентрацию травящего компонента, достаточную для эффективного удаления неалмазных модификаций с поверхности растущей пленки.

2. Выявлено избирательное подавление образования фазы графитоподобного углерода в структуре растущих алмазоподобных пленок, облученных электромагнитным излучением. Оно обусловлено процессами фотоактивации, фотофрагментации и фотодесорбции графитных зародышей на ростовой поверхности.

3. Установлено, что селективное поглощение излучения видимого и УФ-диапазонов спектра способствует преимущественному росту sp^3 -гибридизированной углеродной фазы в структуре алмазоподобных пленок C:H и CN_x .

4. Показано, что УФ-облучение поверхности растущих образцов увеличивает эффективность встраивания азотных атомов в структуру пленок нитрида углерода и повышает концентрацию химически связанного азота в материале без доминирования образования sp^2 -гибридизированной фазы. Таким образом, фотоактивация ростовой поверхности уменьшает энергетический барьер, снижающий реакционную активность молекулярного азота.

5. Безкаталитическим ростовым методом при низких температурах подложки получены плотноупакованные колонарные пленочные наноструктуры нитрида углерода со средним диаметром отдельных нановолокон ~ 70 нм и плотностью упаковки до $\sim 10^2$ волокон/ $\mu\text{м}^2$. Показана возможность управления ростом таких структур (повышение плотности упаковки нановолокон) при облучении ростовой поверхности электромагнитным излучением.

6. Установлен диапазон значений плотности мощности излучения, при котором возможно эффективное фотоструктурное воздействие на ростовые процессы пленок алмазоподобного углерода. Оценена верхняя граница диапазона нетермического воздействия электромагнитного излучения видимого спектра на рост алмазоподобных пленок, ниже которой процессы нагрева ростовой поверхности и графитизации незначительны.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Варюхин В.Н., Прудников А.М., Шалаев Р.В., Шемченко Е.И. Структурные превращения микровключений графитоподобного углерода в алмазе под действием лазерного излучения // Физика и техника высоких давлений. – 2001. – Т.11, №1. – С.50-55.
2. Шемченко Е.И., Шалаев Р.В., Пашинская Е.Г. Исследование характеристик алмазоподобных пленок, полученных методом магнетронного распыления // Физика и техника высоких давлений. – 2001. – Т.11, №2. – С. 83-85.
3. Varyukhin V.N., Shalaev R.V., Prudnikov A.M. Properties of diamond films obtained in a glow discharge under laser irradiation // Functional Materials. – 2002. – V.9, №1. – P.111-114.
4. Varyukhin V.N., Shalaev R.V., Yu S., Ulyanov A.N., Prudnikov A.M. Selective effect of laser irradiation on diamond-like film growth // Jpn. J Appl. Phys. – 2002. – V.41, №12A. – P.L1393-L1395.
5. Shalaev R.V., Varyukhin V.N., Prudnikov A.M. Influence of UV-radiation on structure and properties of diamond-like α -C:N films // Functional Materials. – 2004. – V.11, №3. – P.617-619.
6. Шалаев Р.В., Прудников А.М., Варюхин В.Н., Турка В.Н., Яковец А.А., Жихарев И.В., Беляев Б.В., Грицких В.А. Особенности роста пленок нитрида углерода в присутствии травящих компонент в ростовой атмосфере // Физика и техника высоких давлений. – 2006. – Т.16, №3. – С. 88-95.
7. Варюхин В.Н., Шалаев Р.В., Прудников А.М. Исследование кристаллизации алмазных пленок при действии лазерного излучения // Сборник докладов 12-го международного симпозиума “Тонкие пленки в электронике”. – Харьков, 2001. – С.77-80.
8. Шемченко Е.И., Шалаев Р.В., Пашинская Е.Г. Исследование характеристик алмазоподобных пленок как сверхтвердых покрытий // Сборник докладов 12-го международного симпозиума “Тонкие пленки в электронике”. – Харьков, 2001. – С.146-147.
9. Прудников А.М., Эфрос Б.М., Варюхин В.Н., Шалаев Р.В., Олицкий Л.Н. Оптические исследования пленок $CN_xO_y:Er,Si$, облученных лазерным излучением в аппарате с алмазными наковальнями // Сборник трудов XIV международного совещания “Радиационная физика твердого тела”. – Севастополь, 2004. – С.493-497.
10. Шалаев Р.В., Варюхин В.Н., Прудников А.М., Эфрос Б.М., Дерягин А.И., Турка В.Н. Особенности роста алмазоподобных пленок нитрида углерода под воздействием УФ-излучения // Сборник трудов XIV международного совещания “Нанотехнология и физика функциональных нанокристаллических материалов”, часть 2. – Екатеринбург, 2005. – С.202-205.
11. Прудников А.М., Шалаев Р.В., Варюхин В.Н. Селективное воздействие лазерного излучения на рост алмазных пленок из газовой фазы // Труды XV Международного совещания “Радиационная физика твердого тела”. – Москва, 2005. – С.159-163.

12. Prudnikov A.M., Varyukhin V.N., Shalaev R.V., Izotov A.I. Research of an energetical spectrum and channels of a relaxation of electronic excitation in the nanostructural carbon films // Proceed. of IX International Conference "Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials". – Kiev, 2005. – P.778-781.
13. Шалаев Р.В., Прудников А.М., Варюхин В.Н., Яковец А.А., Турка В.Н. Получение пленок нитрида углерода CN_x в условиях электромагнитного облучения // Сборник докладов 7-й Международной конференции "ОТТОМ-7". – Том 3. – Харьков, 2006. – С.63-66.
14. Прудникова Е.А., Петренко Т.Г., Варюхин В.Н., Шалаев Р.В. Особенности роста пленок нитрида углерода в присутствии кислорода // Сборник докладов 7-й Международной конференции "ОТТОМ-7". – Том 3. – Харьков, 2006. – С.67-71.
15. Шалаев Р.В., Прудников А.М., Ульянов А.Н., Варюхин В.Н. Модификация наноструктурного аморфного нитрида углерода под воздействием электромагнитного излучения // Сборник докладов Харьковской Нанотехнологической Ассамблеи. – Том 1. – Харьков, 2007. – С.70-74.

АНОТАЦІЯ

Шалаєв Р.В. Фотостимульована модифікація і оптичні властивості плівок алмазоподібного вуглецю. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – Фізика твердого тіла. – Донецький фізико-технічний інститут імені О.О.Галкіна, Національна академія наук України, Донецьк, 2007.

Дисертація присвячена питанням виявлення механізмів впливу електромагнітного випромінювання на ріст і властивості алмазоподібних плівок. В роботі використовувалися газофазні методи отримання плівок при низьких тисках, та опромінення випромінюванням УФ- і видимого діапазонів спектра.

Встановлено, що опромінювання поверхні зразка, який зростає, лазерним випромінюванням видимого діапазону спектра збільшує концентрацію атомарного водню в приповерхневому газофазному шарі більш ніж в 2,5 рази внаслідок фотосенсибілізованих процесів передачі енергії та дисоціації на збудженій ростовій поверхні.

Показано, що УФ-опромінення ростової поверхні плівок нітриду вуглецю значною мірою знижує енергетичний бар'єр, збільшує ефективність вбудовування атомів азоту в структуру плівок і призводить до підвищення концентрації хімічно зв'язаного азоту в плівках.

Отримано дані, що свідчать про інтенсифікацію процесів травлення і перебудови ростової поверхні алмазоподібних плівок в умовах її опромінювання. Показано, що фотостимулюючі зміни в плівках, які ростуть, мають місце при густині потужності лазерного випромінювання в діапазоні 10^2 - 10^5 Вт/см² в імпульсі.

Ключові слова: алмазоподібні плівки, опромінювання ростової поверхні,

нітрид вуглецю, лазерне випромінювання, УФ-випромінювання, оптичні властивості, наноструктурний матеріал.

АННОТАЦІЯ

Шалаев Р.В. Фотостимулированная модификация и оптические свойства пленок алмазоподобного углерода. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика твердого тела. – Донецкий физико-технический институт имени А.А.Галкина, Национальная академия наук Украины, Донецк, 2007.

Диссертация посвящена вопросам выявления механизмов влияния электромагнитного излучения на рост и свойства алмазоподобных пленок. В работе использовались газофазные методы получения пленок при низких давлениях. В качестве объектов исследования выступали два различных типа пленок: алмазоподобные углеродные C:H пленки, полученные CVD-методом в камере тлеющего разряда постоянного тока, и аморфные наноструктурные пленки нитрида углерода CN_x , полученные методом реактивного магнетронного распыления графитной мишени в азотной атмосфере.

Разработана и создана CVD-установка для синтеза алмазоподобных пленок C:H с замкнутым газовым циклом, многократно используемой рабочей смесью и с возможностью облучения ростовой поверхности пленок электромагнитным излучением. Использование замкнутого цикла позволило решить проблемы перегрева газового разряда и неэкономичного расхода газовой смеси.

Безкаталитическим методом магнетронного распыления графита при низких температурах подложки получены плотноупакованные колонарные пленочные наноструктуры аморфного нитрида углерода со средним диаметром отдельных нановолокон ~ 70 нм. Показана возможность управления ростом таких структур при облучении ростовой поверхности электромагнитным излучением.

Для определения состояния плазмы использовался эмиссионный спектральный анализ газового разряда непосредственно в процессе роста пленок. Проведенные исследования газовой фазы CVD-реактора в приповерхностном ростовом слое позволили установить факт кардинального влияния электромагнитного облучения на концентрации основных ростовых и травящих компонент в плазме. Показано, что облучение поверхности растущего образца лазерным излучением видимого диапазона спектра увеличивает концентрацию атомарного водорода в приповерхностном слое более чем в 2,5 раза вследствие фотосенсибилизированных процессов передачи энергии и диссоциации на возбужденной ростовой поверхности. Это позволяет обеспечить в низкотемпературной плазме газофазную концентрацию травящего компонента, достаточную для эффективного удаления неалмазных модификаций с поверхности растущей пленки.

Спектроскопические исследования видимого и ИК-диапазонов пленок C:H и CN_x , облучаемых электромагнитным излучением, показывают избирательное

подавление образования фазы графитоподобного углерода в процессе их роста. Наблюдается увеличение ширины оптической щели, рост прозрачности в видимом диапазоне спектра, уменьшение скорости роста пленок. Эти данные свидетельствуют об интенсификации процессов травления и перестройки ростовой поверхности алмазоподобных пленок в условиях ее облучения излучением видимого и УФ-диапазонов. Оценен диапазон эффективного нетермического воздействия электромагнитного излучения. Показано, что фотостимулированные изменения в растущих пленках имеют место при плотности мощности лазерного излучения в диапазоне 10^2 - 10^5 Вт/см² в импульсе.

Установлено, что УФ-облучение ростовой поверхности пленок нитрида углерода в значительной мере понижает энергетический барьер, увеличивает эффективность встраивания атомов азота в структуру пленок и приводит, таким образом, к повышению концентрации химически связанного азота в пленках без доминирования образования sp²-координированных углеродных кластеров.

Численные расчеты скорости роста алмазоподобных пленок, проведенные на основе диффузионно-кинетической модели роста алмазоподобного углерода, подтверждают активационный характер воздействия маломощного электромагнитного излучения на ростовые процессы пленок и позволяют детально оптимизировать процесс получения покрытий алмазоподобного углерода.

Ключевые слова: алмазоподобные пленки, облучение ростовой поверхности, нитрид углерода, лазерное излучение, УФ-излучение, оптические свойства, наноструктурный материал.

ABSTRACT

Shalaev R.V. Photostimulated modification and optical properties of diamondlike carbon films. – Manuscript.

Thesis for a competition of candidate science degree in physics and mathematics, speciality 01.04.07 – Solid state physics. – Donetsk Institute for Physics and Engineering named after O.O.Galkin, National Academy of Sciences of Ukraine, Donetsk, 2007.

The dissertation is devoted to questions of revealing of electromagnetic radiation mechanisms influencing on growth and properties of diamondlike films. The gas phase methods of films obtaining at low pressures and UV-, visible spectrum range irradiation were used in the work.

It is determined, that the irradiation of the growing sample surface by the visible laser radiation increases the concentration of atomic hydrogen in a surface layer more than in 2,5 times, because of photosensibilizing processes of energy transmission and dissociation on the excited growth surface.

It is shown, that the UV-irradiation of the growth surface of carbon nitride sample reduces an energy barrier, increases the efficiency of nitrogen atoms embedding in the structure of the film and results in the increase of the chemically linked nitrogen

concentration in samples.

The data obtained is evidence to intensification of etching processes and growth surface reconstruction for diamondlike films in the conditions of its irradiation. It is shown, that the photostimulated changes in growing films take place at the power density of laser radiation in a range 10^2 - 10^5 W/cm² in an impulse.

Keywords: diamondlike films, growth surface irradiation, carbon nitride, laser irradiation, UV-irradiation, optical properties, nanostructural material.