

PACS: 81.15.Gh, 81.60.-j

А.И. Изотов, Г.В. Кильман, В.В. Сироткин, Р.В. Шалаев,
А.М. Прудников

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ФЛЮИДОМ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК НИТРИДА УГЛЕРОДА

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 20 февраля 2017 года

Исследовано влияние обработки сверхкритическим изопропанолом на оптические свойства пленок нитрида углерода, выращенных методом магнетронного распыления графитовой мишени на подложках из покровного стекла. Показано, что в результате обработки возросла прозрачность пленок, а также увеличилась ширина оптической щели вследствие избирательного травливания sp^2 -гибридированного углерода.

Ключевые слова: пленки нитрида углерода, сверхкритический флюид, ширина оптической щели

Введение

Сверхкритическим флюидом (СКФ) называют вещество, находящееся при температуре и давлении, превышающих критические значения. В критической точке жидкая и газовая фазы становятся неразличимы. Многие физические свойства СКФ (плотность, вязкость, скорость диффузии) являются промежуточными между свойствами газа и жидкости. Сегодня вещества в сверхкритическом состоянии используются для изменения характеристик традиционных материалов (полимеров, металлов и др.) и получения новых модифицированных материалов с уникальными свойствами [1,2].

Быстрое развитие СКФ-технологий обусловлено рядом особенностей, которыми обладают сверхкритические среды. Во-первых, это их высокая растворяющая способность, очень чувствительная к изменению температуры и давления, что делает процесс полностью управляемым. Во-вторых, быстрый массоперенос, осуществляемый благодаря низкой вязкости и высокому коэффициенту диффузии, которые не свойственны жидкости в обычном состоянии. И, наконец, сочетание последних двух параметров с пренебрежимо малым межфазным натяжением, позволяющее СКФ сравнительно легко проникать в пористые среды.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния обработки сверхкритическим изопропанолом на свойства пленок нитрида углерода.

Спектр областей, в которых сегодня используются углеродные пленки, очень велик: микро- и нанoeлектроника, биология, медицина и др. Материалы на основе углерода, имеющие одновременно высокую твердость, проводимость и прозрачность, востребованы и могут применяться в промышленности и в солнечной энергетике [3,4]. В связи с этим изучение структуры и свойств данных материалов (в частности, их оптических и электрических характеристик), а их модификация представляют практический интерес.

Методика эксперимента

Пленки CN_x выращивали методом магнетронного распыления графитовой мишени в атмосфере азота на подложках из пoкpовного стекла. Подложки предварительно очищали в смеси растворителей. Плазму создавали с помощью магнетрона планарной конструкции с плоским катодом и кольцевым анодом. Давление газа в камере составляло 150 mTorr. Время роста пленок не превышало 120 min. Температуру подложек варьировали от 19 до 60°C. Полученные образцы обрабатывали в сверхкритическом изопропанолe при температуре 240°C и давлении 55 atm в течение 20 min. Данная методика также изложена в статье [5].

Камера высокого давления для работы со сверхкритическим изопропанолом (рис. 1) представляет собой автоклав, изготовленный из жаропрочной стали, в рабочий объем которого помещается стеклянная пробирка с подвешенным образцом. Пробирка и рабочий объем камеры заполняются изопропанолом (его количество рассчитывается так же, как в работе [5]). На автоклав надет нагреватель с внешней теплоизоляцией.

Измерение и регулировка температуры осуществляются контроллером температуры «Термотест-04/2» с диапазоном 0–1000°C (погрешность $\pm 1^\circ C$). Давление контролируется манометром МТИ с диапазоном 0–250 kgf/cm².

Спектры пропускания пленок до и после обработки получены на спектрофотометре Shimadzu UV-2450. Морфологию поверхности и химический состав образцов определяли методом сканирующей электронной микроскопии (JSM-6490 LV). Толщину пленок оценивали с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4.

Основные результаты и их обсуждение

В настоящей работе были исследованы пленки нитрида углерода, обладающие преимущественно графитоподобными свойствами. Они характеризуются невысокой твердостью и слабой адгезионной способностью. Цвет образцов изменялся от серого до черного. Сканирующая электронная микроскопия (SEM) показала аморфную структуру пленок с характерными глобулами на поверхности (рис. 2).

Согласно кластерной модели структуры аморфного углерода, которая была развита Робертсоном [6], аморфные углеродные пленки состоят из двух встроенных друг в друга фаз: алмазо- и графитоподобной. Первая характеризуется sp^3 -гибридизацией атомов углерода с тетраэдрической структурой

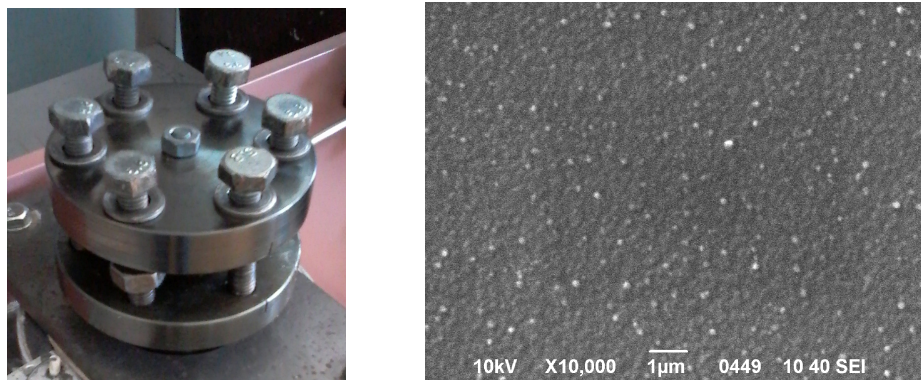


Рис. 1. Внешний вид камеры сверхкритического флюида

Рис. 2. SEM-изображение поверхности пленки до обработки СКФ

и довольно большой (до 4–5 eV) запрещенной зоной. Графитоподобная фаза состоит из искаженных шестигранных колец и фрагментов графитовых плоскостей. Эта фаза характеризуется sp^2 -гибридизацией углерода, наличием слабых π -связей, относительно высокой электропроводностью и запрещенной зоной, которая невелика или вообще отсутствует (в зависимости от размеров кластера). Графитоподобные атомные кластеры распределены внутри алмазоподобной связанной матрицы.

Исследованию был подвергнут образец № 600, полученный при температуре подложки 49°C и токе разряда магнетрона 40 mA в атмосфере чистого азота. Спектрометрия видимого диапазона показала, что у данной пленки достаточно высокий показатель поглощения в видимой области; ширина оптической щели E_{04} , которая была оценена по спектрам поглощения, составляла ~ 1.7 eV. Толщина пленки, оцененная методом интерференционной микроскопии, равнялась ~ 3 μm .

После обработки СКФ в течение 20 min картина существенно изменилась. На микрофотографиях поверхности образца после обработки видно частичное разрушение структуры пленки; микротрещины, а местами и отслаивание покрытия хорошо заметны уже при увеличении $\times 50$ (см. рис. 3,а). Измере-

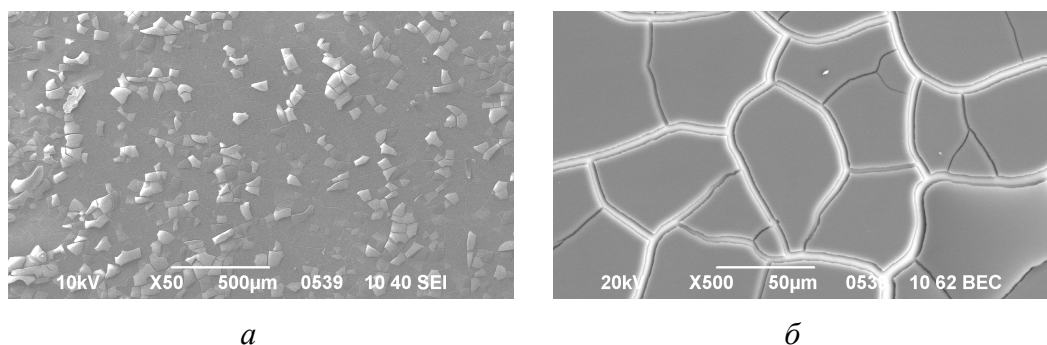


Рис. 3. SEM-изображения поверхности пленки после обработки СКФ с увеличением $\times 50$ (а) и $\times 500$ (б)

ния с помощью интерференционного микроскопа показали, что толщина пленки в результате обработки уменьшилась в среднем примерно на 0.5 μm .

Спектры пропускания пленки до и после обработки показаны на рис. 4. В результате обработки прозрачность образца в целом увеличилась, хотя в видимой области это увеличение не слишком значительно. На спектре образца после обработки также хорошо заметно смещение края поглощения в сторону более высоких энергий, что свидетельствует об увеличении ширины оптической щели рассматриваемого образца.

Проведенная в дальнейшем оценка значения оптической щели E_{04} по величине энергии, при которой показатель поглощения образца $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 5), показала, что ширина оптической щели пленки действительно увеличилась приблизительно на 15% (как уже было отмечено и как видно из рисунка, первоначально она составляла $\sim 1.7 \text{ eV}$, а после обработки увеличилась до 1.95 eV).

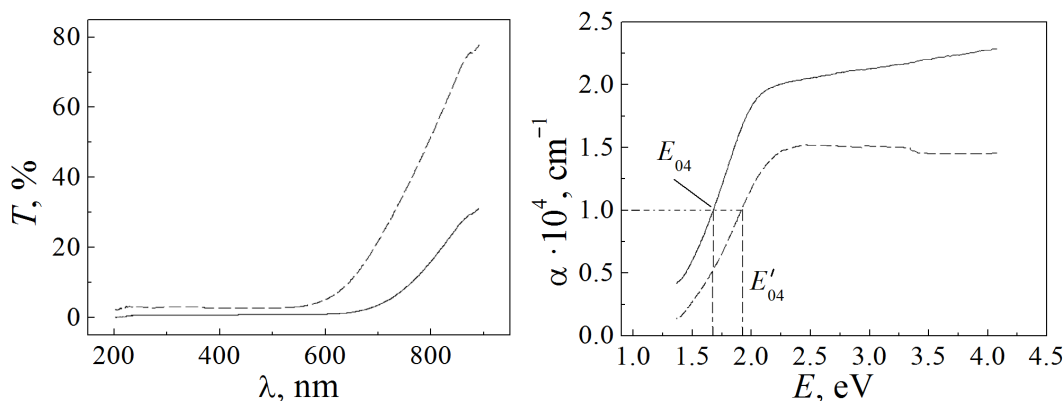


Рис. 4. Спектры пропускания пленки № 600 до (—) и после (---) обработки СКФ: T – коэффициент пропускания, λ – длина волны излучения

Рис. 5. Оценка ширины оптической щели пленки № 600 до (—) и после (---) обработки СКФ: α – показатель поглощения; E – энергия кванта; E_{04} , E'_{04} – значения ширины оптической щели соответственно до и после обработки

Выше сказано, что рассматриваемый материал представляет собой неоднородную метастабильную структуру, состоящую из двух различных фаз. Данная структура содержит в аморфной среде элементы, сформированные атомами С и N в sp^3 -гибридизированном состоянии, а также кластеры трехкоординированных атомов С и N в sp^2 -состоянии [6]. От количества и соотношения этих структурных составляющих в значительной мере зависят физические свойства получаемых пленочных покрытий [6,7]. В частности, на обратную зависимость между долей атомов с sp^2 -гибридизацией и шириной оптической щели указано в работе [8]. Учитывая это, можно сделать предположение, что увеличение ширины оптической щели образцов является результатом избирательного стравливания под влиянием сверхкритического изопропанола функциональных групп в sp^2 -состоянии.

Заключение

Предварительные исследования показывают эффективность использования СКФ для обработки углеродных материалов. Обнаружено, что под воздействием сверхкритического изопропанола структура пленок нитрида углерода подвергается избирательному разрушению, предположительно в результате травли sp^2 -гибридизованного углерода, вследствие чего прозрачность и ширина оптической щели образцов увеличиваются.

1. Д.Ю. Залепугин, Н.А. Тилькунова, И.В. Чернышова, В.С. Поляков, Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика **1**, № 1, 27 (2006).
2. А.Б. Бекетова, Ж.М. Касенова, Вестник ЕНУ им. Л.Н. Гумилева №4, 249 (2012).
3. M. Sibiński, M. Jakubowska, K. Znajdek, M. Sloma, B. Guzowski, Optica Applicata **41**, 375 (2011).
4. H. Zhu, J. Wei, K. Wang, D. Wu, Solar Energy Materials & Solar Cells **93**, 1461 (2009).
5. С.П. Губин, Е.Ю. Буслева, Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика **4**, № 4, 73 (2009).
6. J. Robertson, E.P. O'Reilly, Phys. Rev. **B35**, 2946 (1987).
7. Р.В. Шалаев, А.М. Прудников, В.Н. Варюхин, В.Н. Турка, А.А. Яковец, И.В. Жихарев, Б.В. Беляев, В.А. Грицких, ФТВД **16**, № 3, 88 (2006).
8. А.Я. Колпаков, И.В. Суджанская, М.Е. Галкина, И.Ю. Гончаров, А.И. Поплавский, С.С. Манохин, Российские нанотехнологии **6**, № 3–4, 43 (2011).

A.I. Izotov, G.V. Kilman, V.V. Sirotkin, R.V. Shalaev, A.M. Prudnikov

THE EFFECT OF SUPERCRITICAL FLUID TREATMENT ON THE OPTICAL PROPERTIES OF CARBON NITRIDE FILMS

The effect of supercritical isopropanol treatment on the optical properties of carbon nitride films is studied. The films are grown by magnetron sputtering of a graphite target on cover glass substrates. As a result of treatment, the transparency of the films is increased as well as the width of the optical gap due to selective etching of the sp^2 -hybridized carbon.

Keywords: carbon nitride films, supercritical fluid, width of optical gap

Fig. 1. Supercritical fluid camera

Fig. 2. SEM-image of the film surface before the SCF treatment

Fig. 3. SEM-images of the film surface after the SCF treatment; with magnification $\times 50$ (a) and $\times 500$ (b)

Fig. 4. The transmission spectra of film № 600 before (—) and after (---) the SCF treatment: T is the transmittance, λ is the wavelength

Fig. 5. Estimation of the optical gap width of film № 600 before (—) and after (---) the SCF treatment: α is the absorption coefficient; E is the quantum energy; E_{04} and E'_{04} are the values of the optical gap before and after processing, respectively