

УДК 54.057, 544.023.2

СИНТЕЗ ПЛЕНОК НИТРИДА УГЛЕРОДА МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В ДВУХИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ

Ю.Я. Кузяков, В.Н. Леднев, Н.В. Алов*, И.О. Волков**, Н.Б. Зоров, Р.Д. Воронина

(кафедра лазерной химии, *кафедра аналитической химии;
e-mail: kuzyakov@laser.chem.msu.ru)

Пленки нитрида углерода синтезированы методом лазерной абляции графита в азотной плазме в двухимпульсном режиме. Пленки, синтезированные в одно- и двухимпульсном режимах, исследованы методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской дифракции. Установлено увеличение степени кристалличности пленок и концентрации атомов углерода в состоянии sp^3 -гибридизации по сравнению с пленками, синтезированными при применении традиционного одноимпульсного режима.

В работах [1, 2] предсказана возможность существования, при нормальных условиях материалов, представляющих собой различные модификации нитрида углерода, некоторые из них могут иметь ценные механические свойства. Например, β -фаза кристаллического нитрида углерода состава C_3N_4 (β - C_3N_4), имеющая строение, аналогичное строению β -фазы нитрида кремния (β - Si_3N_4), должна иметь твердость, сравнимую с твердостью алмаза. Данное утверждение стимулировало многочисленные экспериментальные работы по синтезу сверхтвердого кристаллического нитрида углерода β - C_3N_4 . Однако до настоящего времени индивидуальная кристаллическая фаза β - C_3N_4 не синтезирована в препаративных количествах, несмотря на применение разнообразных методов. Синтезированы только порошки и пленки, в которых разные кристаллические фазы азот-углеродных соединений (в том числе и сверхтвердый β - C_3N_4) содержатся в виде включений в CN-аморфную матрицу [3, 4]. Тем не менее эти пленки уже находят применение в качестве износостойких покрытий [5, 6].

Эффективным методом синтеза CN-пленок является метод лазерной абляции графита в атмосфере азота с последующим осаждением продуктов газофазных химических реакций на разных коллекторах (подложках) [7]. Образование газофазных азот-углеродных соединений (C_xN_y) при абляции графита в азоте, доказано методом времяпролетной масс-спектрометрии. Показано также, что молекулы C_3N_4 являются основными продуктами химических реакций, если для абляции графита применяется вторая гармоника ($\lambda = 532$ нм) твердотельного Nd: ИАГ-лазера [8].

Малое содержание кристаллических фаз азот-углеродных соединений (в том числе и β - C_3N_4) в синтезируемых методом лазерной абляции CN-пленках мы объясняем следующим образом. Успешный синтез пленок с высокой степенью кристалличности, например алмазных пленок, методом лазерной абляции графита проводится в вакууме. В этих условиях скорость движения аблированного вещества мишени (графита) к подложке велика и определяется в основном такими параметрами эксперимента, как плотность мощности лазерного излучения на поверхности мишени и расстояние от мишени до подложки. Поэтому возможно подобрать такие условия, при которых скорость частиц, соударяющихся с подложкой и образующих пленку, будет оптимальной для образования в пленке кристаллических структур. Роль кинетической энергии частиц на поверхности подложки при синтезе пленок методами их осаждения из газовой фазы обсуждалась в работах [9, 10].

Для синтеза пленок нитрида углерода применяется абляция графита в атмосфере азота (давление в реакторе ~ 10 – 1000 Па) короткими (10^{-8} с) лазерными импульсами. Вследствие взрывного образования на поверхности графита лазерной плазмы в газе возникает ударная волна, распространяющаяся от мишени (графита) к подложке со скоростью, превышающей скорость направленного к подложке движения частиц разлетающейся лазерной плазмы. В результате отражения от подложки направление движения ударной волны меняется на противоположное. Взаимодействие отраженной ударной волны сдвигающимися к подложке частицами (компоненты расширяющейся лазерной плазмы, продукты химических реакций азота

**Институт элементоорганических соединений РАН.

с углеродными частицами) приводит к замедлению, а в некоторых случаях и прекращению, их направленного движения к подложке [11].

Следовательно, образующие пленку частицы достигают поверхности подложки со значительно меньшими скоростями по сравнению со скоростями, которые имеют частицы при лазерной абляции в вакууме. Как следствие кинетические энергии пленкообразующих частиц на поверхности подложки оказываются недостаточными для обеспечения их миграции по поверхности; что приводит к преимущественному образованию аморфных, а не кристаллических структур [12].

Для увеличения скорости движения частиц, достигающих подложку в методе лазерной абляции, предложено применять серии не одиночных (как это обычно используется), а двойных, т.е. двух следующих непосредственно друг за другом лазерных импульсов, излучение которых сфокусировано в одну точку поверхности графита. При этом расширяющаяся лазерная плазма и ударная волна, образованные вторым импульсом, играют роль поршня, ускоряющего (создающего) направленное к подложке движение частиц, которые были образованы первым лазерным импульсом и направленное движение которых к подложке замедленно (остановлено) отраженной ударной волной. Для того чтобы лазерная плазма и ударная волна, образованные вторым импульсом, играли роль поршня, необходимо выбрать соответствующее время задержки между моментами взаимодействия второго и первого лазерных импульсов с поверхностью мишени.

Экспериментальная часть

Излучение двух твердотельных Nd:ИАГ лазеров фокусировали на поверхность спектрально чистого графита, помещенного в реактор. Подложка, размером 10×10 мм, представляла собой тонкую пластинку монокристаллического кремния Si(100). Перед напылением подложку промывали растворителями (ацетон и этанол) в ультразвуковой бане и закрепляли на расстоянии 20 мм от поверхности графита. Реактор откачивали до давления ~ 10 Па, заполняли спектрально чистым аргоном до давления $\sim (4-5) \times 10^2$ Па, зажигали тлеющий разряд, в котором поверхность подложки служила катодом. Очистка подложки ионами аргона продолжалась в течение 15 мин, затем реактор вновь откачивали до ~ 10 Па. Реактор заполняли азотом (содержание примесей меньше 2 ppm) до давления $\sim 1,5 \times 10^2$ Па, зажигали

тлеющий разряд, в котором графитовая мишень служила катодом, а анодом – графитовый электрод. Ток в разряде поддерживали ~ 10 мА. В образовавшуюся азотную плазму вводились продукты разлетающейся углеродной плазмы, образованной при воздействии лазерных импульсов на поверхность графита. Плотность мощности лазерного излучения на поверхности графита составляла $\sim 2,10^8$ Вт/см². Частота следования импульсов равна 10 Гц. Время задержки второго лазерного импульса относительно первого варьировалось от 2 до 50 мкс (двухимпульсный режим). Приведенные ниже примеры спектров пленок в двухимпульсном режиме соответствуют их синтезу с задержкой второго импульса 10 мкс. Время синтеза пленки 30 мин.

Характеристики пленок, синтезированных в одно- и двухимпульсном режиме, были исследованы методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгеновской дифракции (РД). Спектры рентгеновской дифракции были получены с помощью дифрактометра ДРОН-4. Для получения фотоэлектронных спектров использован спектрометр “XSAM-800” (“Kratos”, Великобритания) в режиме постоянного относительного разрешения ($\Delta E/E = \text{const.}$) при остаточном давлении порядка 10^{-8} Па. В качестве источника возбуждения использовали рентгеновское излучение Mg K α ($h\nu = 1253,6$ эВ). Мощность рентгеновской трубки во время регистрации спектров не превышала 90 Вт (15 кВ, 6 мА).

Результаты и обсуждение

Рентгеновская дифракция

В спектрах пленок, синтезированных в одноимпульсном режиме, имеется единственное отражение ($2\theta = 33,2^\circ$), обусловленное структурой кремниевой подложки Si(100). В спектрах пленок, синтезированных в двухимпульсном режиме (рис. 1), наблюдаются отражения, свидетельствующие об образовании кристаллических фаз в пленках. Однако число наблюдаемых отражений невелико, и их интерпретация оказалась невозможной.

На основании анализа данных работы [13], где рассчитаны положения и интенсивности отражений для всех теоретически предсказанных модификаций нитрида углерода [2], сделан вывод, что в синтезированных нами пленках содержатся кристаллические фазы неизвестных ранее модификаций. Возможности существования новых модификаций твердого нитрида углерода обсуждены в обзоре [14].

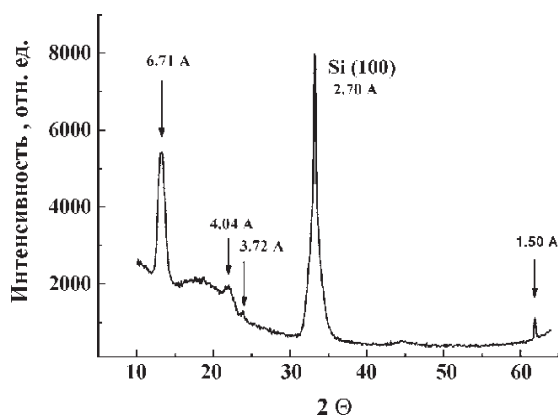


Рис. 1. Рентгеновский спектр пленки, синтезированной в двухимпульсном режиме

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

РФЭС-исследования проведены с целью сравнения доли атомов $C\ sp^3$, содержащихся в пленках, синтезированных в одно- и двухимпульсных режимах. Следует отметить, что химические связи углерода в предсказанном сверхтвердом CN-материале, строение которого соответствует кристаллической фазе $\beta-C_3N_4$, имеют тетраэдрическую структуру (связи sp^3), поэтому изменение числа атомов углерода sp^3 будет указывать на изменение степени кристалличности синтезируемых пленок.

Трудности сравнения РФЭС-спектров CN-пленок, синтезированных при разных условиях, связаны с их недостаточно высокой электрической проводимостью, что приводит к накоплению электрического заряда на их поверхности в процессе измерения. Поскольку электрические характеристики пленок зависят от условий их синтеза, то для определения значений энергии связей использовали метод внутреннего стандарта. В качестве стандарта был выбран присутствующий во всех измеряемых образцах пик углерода $C\ 1s$ в аморфной фазе со связями $C-C$. Энергия связи углерода $C\ 1s$ была принята равной 285,5 эВ.

Элементный состав. Элементный состав пленок рассчитывали, измеряя относительные интенсивности спектральных линий остовных уровней элементов в обзорных спектрах с учетом сечения фотоионизации остовного уровня каждого элемента. Содержание азота в пленках изменялось от 10 до 30 ат.% в зависимости от условий синтеза. Концентрации азота в пленках, синтезированных в одно- и двухимпульсном режимах, одинаковы в пределах ошибок эксперимента.

Существование в пленках кислорода может быть обусловлено условиями эксперимента: пленки после их синтеза в реакторе переносились в камеру РФЭС-спектрометра на воздухе. На рис. 2 представлен обзорный РФЭС-спектр одной из синтезированных CN-пленок.

Интерпретация тонкой структуры спектральных линий $C\ 1s$ и $N\ 1s$. Несмотря на многочисленные исследования [3, 15], в литературе отсутствует однозначное разложение спектральных линий $C\ 1s$ и $N\ 1s$ в CN-пленках. Экспериментально регистрируются широкие и асимметричные линии, что указывает на существование в пленках разных типов химических связей между атомами азота и углерода. Действительно, углерод, также как и азот, может образовывать разнообразные химические связи. Например, углерод образует тетрагональные, тригональные и линейные структуры, что соответствует его нахождению в состоянии sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридизации. Атомы азота могут образовывать еще большее число конфигураций вследствие наличия неподеленной пары электронов и ее участия (неучастия) в образовании химических связей. На основании детального анализа многочисленных литературных данных о влиянии химического окружения на энергию связи остовных уровней атомов $C\ 1s$ в CN-соединениях авторы работы [15] пришли к выводу, что достоверное разложение линии $C\ 1s$ в РФЭС-спектре CN-пленок, синтезированных методами осаждения из газовой фазы, должно состоять только из трех компонент.

Мы согласны, что в отсутствие стандартов (для изменений нет необходимых количеств индивидуаль-

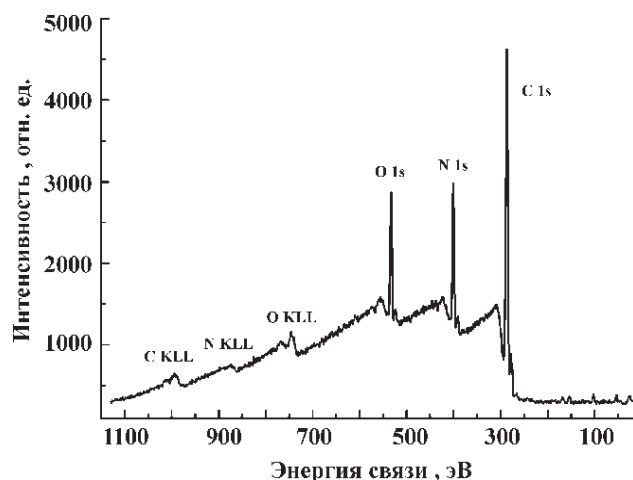


Рис. 2. Обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр пленки, синтезированной в двухимпульсном режиме

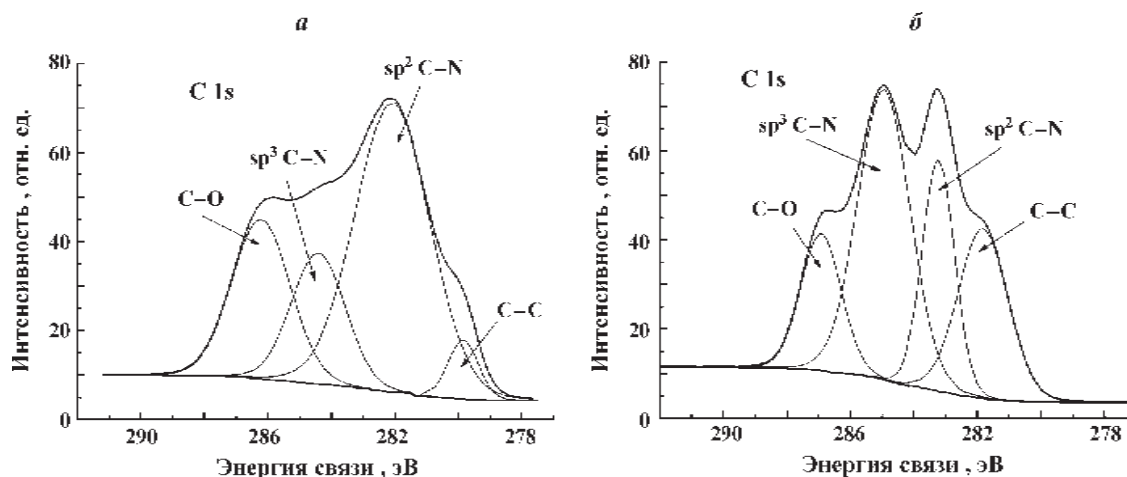


Рис. 3. Рентгеновский фотоэлектронный C 1s-спектр пленок, полученных в одноимпульсном (а) и двухимпульсном (б) режимах

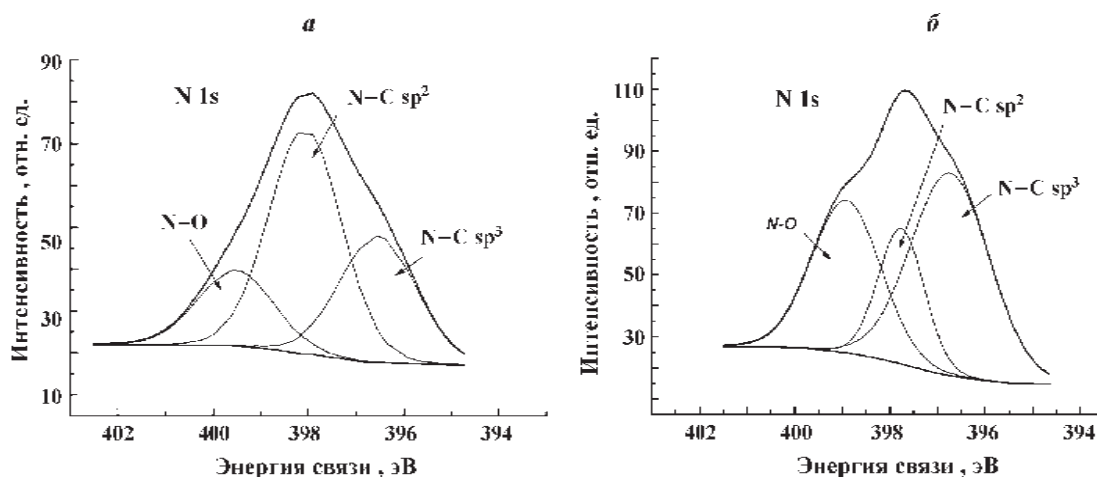


Рис. 4. Рентгеновский фотоэлектронный N 1s-спектр пленок, полученных в одноимпульсном (а) и двухимпульсном (б) режимах

ных фаз) и прецизионных квантово-химических расчетов положения уровней энергии ионизованных атомов в CN-пленках, а также принимая во внимание возможности традиционных РФЭ-спектрометров, не имеет смысла рассматривать более тонкие детали интерпретации линий C 1s и N 1s эВ, чем это предложено в [15].

На рис. 3, 4 представлены результаты разложения наблюдаемых РФЭС-линий C 1s N 1s в пленках, синтезированных при применении разных режимов лазерной абляции.

Разложение проведено с помощью программы "XPSPEAK41". Вычитание фона проводили по алгоритму Ширли. Результаты разложения согласуются с литературными данными. В качестве примера сравним разложение C 1s-спектра для пленки, синтезированной в двухимпульсном режиме (А) с данными раз-

ложения C 1s-спектра (Б), приведенными в статье [16], где для энергии связи углерода C 1s, присутствующего во всех измеряемых образцах, было также принято значение, равное 285,5 эВ.

Значения энергии связи для пленок, эВ:

А – 285,5 (C), 286,9 C(sp²) 288,6 C(sp³) 289,9(C–O);

Б – 285,5 (C), 286,3 C(sp²) 287,2 C(sp³) 289,6(C–O).

Предполагая, что значения площади компонент в разложении спектров C 1s и N 1s пропорциональны значениям концентрации соответствующих структурных единиц в пленке, мы рассчитали увеличение концентрации атомов углерода в состоянии sp³-гибридизации относительно концентрации атомов углерода в состоянии sp²-гибридизации при переходе от одноимпульсного режима к двухимпульсному. Это увеличение равно примерно пяти.

Был также рассчитан относительный состав фазы, в которой атомы углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, а атомы азота связаны с этими атомами углерода. Используя результаты разложения для пленок, полученные при применении одноимпульсного режима, мы рассчитали, что это соотношение равно

0,54, а при двухимпульсном режиме – 0,56. Эти значения соответствуют отношению атомов N/C. Таким образом, из вышесказанного следует вывод, что в условиях нашего эксперимента происходит образование новой фазы, состав которой соответствует формуле C_2N . Свойства этой фазы еще предстоит определить.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 04-03-32864)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu A.Y., Cohen M.L. // Science. 1989. **245**. P. 841.
2. Teter D.M., Hernley M.L. // Science. 1996. **271**. P. 53.
3. Muhl S., Nendezu J.M. // Diam. Relat. Mater. 1999. **8**. P. 1809.
4. Cao C.B., Zhu H.S. // Diam. Relat. Mater. 2003. **12**. P. 1070.
5. Zocco A., Perrone A., Broitman E., Czigany Zs., Hultman L., Anderle M., Laidani N. // Diam. Relat. Mater. 2002. **11**. P. 98.
6. Hayashi T., Matsumuro A., Muramatsu M., Kohzaki M., Yamaguchi K. // Thin Solid Films. 2000. **376**. P. 152.
7. Kroke E., Schwarz M. // Coordination Chem. 2004. **248**. P. 493.
8. Zergioti I., Alexandrou I., Sfounis A., Amarayunga G.A.J., Fotakis C., Velegriatis M. // Appl. Surf. Sci. 2002. **197–198**. P. 387.
9. Robertso J. // Materials Sci. and Eng. 2002. **37**. P. 129.
10. Willnot P.R., Huber J.R. // Rev. Modern Phys. 2000. **72**. P. 315.
11. Han M. Gong Ya., Zhou J., Yin C., Song F., Muto N., Takiya T., Iwata Ya. // Phys. Lett. A. 2002. **32**. P. 182.
12. Willnot P.R., Huber J.R. // Rev. Modern Phys. 2000. **72**. P. 315.
13. Matsumoto S., Xie E.-Q., Izuimi F. // Diam. Relat. Mater. 1999. **8**. P. 1175.
14. Kroke E., Schwarz M. // Coordin. Chem. 2004. **248**. P. 493.
15. Le Nortmand F., Hommet J., Szorenyi T., Fuchs C., Fogzrassy E. // Phys. Rev. 2001. **64**. P. 235416.
16. Krastev V., Petrov P., Dimitruv D., Beshkov G., Georgiev Ch., Nedkov I. // Surface and Coatings Techn. 2000. **125**. P. 313.

Поступила в редакцию 04.09.06

CARBON NITRIDE FILM SYNTHESIS BY DOUBLE PULSE LASER DEPOSITION

Yu.Ya. Kuzyakov, V.N. Lednev, N.V. Alov, I.O. Volkov, N.B. Zorov, R.D. Voronina

(Division of Laser Chemistry, Division of Analytical Chemistry)

Carbon nitride films have been synthesized by method of double pulse laser graphite ablation in nitrogen. Films synthesized both single and double pulse laser ablation methods have been studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray diffraction (XRD) methods. It has found that the degree of crystallinity and conzenration of carbon atoms having sp^3 hybritization are increased compare to that of films synthesized by tradition single pulse laser ablation method.