

## ФОРМИРОВАНИЕ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК УГЛЕРОДА, ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ

Гусева М.Б., Бабаев В.Г., Бабина В.М., Хвостов В.В.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

119899 Москва, Россия

Поступила в редакцию 15 сентября 1995 г.

Методом ионно-стимулированной конденсации углерода в азотосодержащей плазме получены ориентированные углеродные пленки, легированные азотом. Содержание азота в пленках по данным оже-спектроскопии меняется от 3 до 36 ат.% в диапазоне температур подложки  $-20^{\circ}\text{C}$  –  $+200^{\circ}\text{C}$ , в камеру напускались азот и аргон в определенном соотношении до давления  $P = 10^{-1}$  Па. Атомная и электронная структуры углеродных пленок исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии, оже- и КР-спектроскопии. При  $T = 200^{\circ}\text{C}$  получены монокристаллы с гексагональной кристаллической решеткой  $a = 8.70\text{\AA}$ .

Углеродные кластеры с линейной цепочечной структурой получают при термическом испарении [1], при ионном распылении [2] и при лазерном испарении графита [3]. При осаждении углеродных кластеров  $\text{C}_n$  могут получаться пленки с различной структурой, что сильно влияет на КР-спектры этих пленок [4].

Ранее [5] нами было показано, что при распылении графита в присутствии ионного облучения можно получать ориентированные слои углерода, обладающие нормальной ориентацией углеродных цепочек к поверхности подложки. При наличии примесей некоторых металлов (К, Fe) наблюдался также рост кристаллов углеродных цепочек, интеркалированных атомами этих металлов.

В настоящей статье представлены результаты осаждения тонких углеродных пленок методом ионно-стимулированной конденсации углерода в азотосодержащей плазме. Показана возможность выращивания ориентированных углеродных пленок, которые кристаллизуются в присутствии азотной плазмы в хорошо ограниченные кристаллы гексагонального типа ( $a = 8.70\text{\AA}$ ).

Напыление углеродных пленок производилось на вакуумной установке с плазмотроном, которая откачивалась турбомолекулярным насосом до давления  $10^{-7}$  мм рт.ст. После откачки в камеру напускался азот и аргон в определенном соотношении до давления  $P = 10^{-1}$  Па. Между графитовой мишенью и рабочей камерой подавалось высокое отрицательное напряжение. В результате проводилось травление мишени ионами аргона в атмосфере азота и частичное травление ионами азота из плазмы газового разряда.

В ходе проведения экспериментов был применен метод ионно-стимулированной конденсации. Он заключался в возможности подать на подложку дополнительное отрицательное напряжение смещения относительно плазмы, при этом подложка облучалась медленными ионами аргона и азота. Напряжение смещения менялось от 0 до  $-200\text{ В}$ . Варьировалась также температура подложки (от  $-20$  до  $+200^{\circ}\text{C}$ ). Скорость подачи смеси газов в течении одного эксперимента была постоянной. В качестве подложек для оже-спектроскопических исследований пленок использовались стандартные полированные кремниевые пластинки (100), а для КР-спектроскопии и электронной микроскопии – кристаллы NaCl.

Экспериментальные результаты, полученные методом электронной спектроскопии, свидетельствуют о том, что концентрация азота в пленках сильно зависит от температуры осаждения. Наибольшая концентрация азота была достигнута в пленках на охлажденных подложках (до  $-20^{\circ}\text{C}$ ) и составляла 36 ат.%, а минимальная - 3 ат.% (при  $200^{\circ}\text{C}$ ). Как видно, увеличение температуры приводит к значительному снижению содержания азота в пленках.

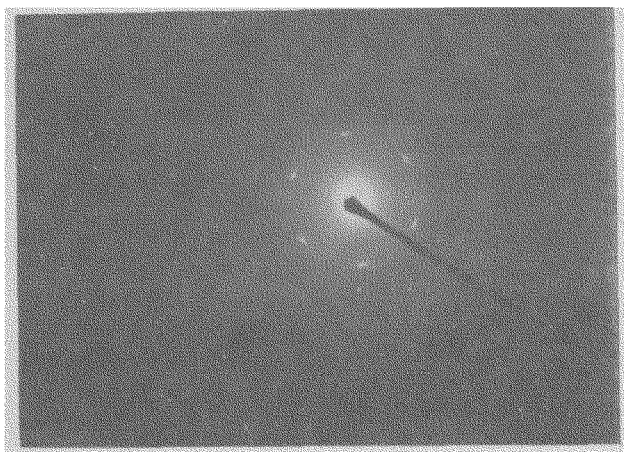


Рис.1. Картина электронной дифракции с ориентированных плотноупакованных углеродных цепочек

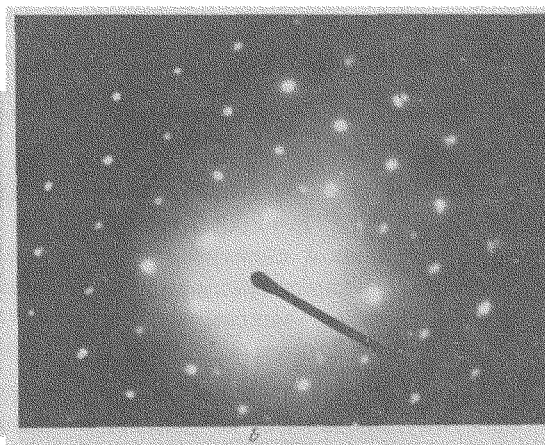
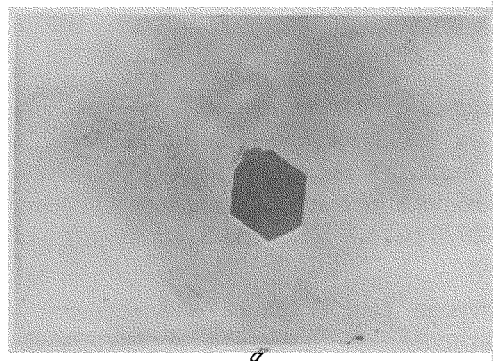


Рис.2. *a* - Электронная микрофотография гексагонального монокристалла ( $\times 20000$ ); *b* - картина электронной дифракции с гексагонального монокристалла

Чтобы предотвратить разрушение пленок под воздействием электронного пучка, наблюдения проводились при очень низких интенсивностях электронного облучения. Это позволило регистрировать истинную структуру пленок. Дифракционные картины, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии, позволяют утверждать, что углеродные пленки, осажденные на охлажденных подложках, имеют аморфную структуру. Структура пленок, полученных при комнатной температуре и выше, соответствует углеродной

матрице, состоящей из двух фаз. Первая фаза дает дифракционную картину, состоящую из шести точечных рефлексов с межплоскостным расстоянием  $d = 4.39 \pm 0.05 \text{ \AA}$  (рис.1). Рефлексы более высокого порядка отсутствуют. Эта структура соответствует плотноупакованным углеродным цепочкам с цилиндрической симметрией. Вторая фаза (рис.2а) наблюдается при  $T > 180^\circ \text{C}$  и представляет собой хорошо ограниченные гексагональные кристаллы с дифракционной картиной, отвечающей гексагональной решетке с тем же межплоскостным расстоянием (рис.2б)  $d = 4.39 \pm 0.05 \text{ \AA}$ .

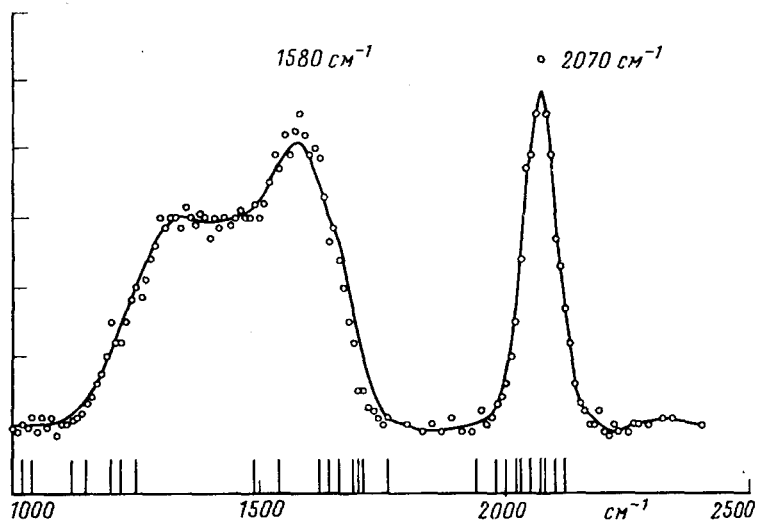


Рис.3. КР-спектр ориентированной углеродной пленки, легированной азотом (концентрация азота 3 ат.%). Штрихами указаны расчетные колебания углеродной цепочки (40 атомов), содержащей периодические дефекты с периодом 4 атома

КР-спектр пленки с минимальным содержанием азота (3 ат.%), полученный при температуре  $T = 200^\circ \text{C}$ , представлен на рис.3. Как видно из рисунка, в экспериментальном спектре присутствуют широкая полоса с максимумом при  $\nu_1 = 1580 \text{ см}^{-1}$ , характерная для частот колебаний углеродного скелета цепочек, и весьма сильный максимум – при  $\nu_2 = 2070 \text{ см}^{-1}$ . Последний соответствует валентным колебаниям кетенимина  $=\text{C}=\text{C}=\text{N}$ .

Дифракционная картина с пленки углерода (рис.1) ранее наблюдалась в ионностимулированной конденсации ориентированной пленки углерода, полученной при распылении графита ионами аргона [1], и, как было показано на основе данных оже-спектроскопии и электронной дифракции, является линейными цепочками углерода, ориентированными нормально к поверхности подложки. Полученные в настоящей работе кристаллы при  $T = 200^\circ \text{C}$  (рис.2а) имеют тот же параметр решетки, что и ориентированная пленка при  $T = 20^\circ \text{C}$ , и, таким образом, демонстрируют возможность кристаллизации этих цепочек в монокристалл в присутствии азота и в отсутствие примесей металлов.

Полученные нами кристаллы идентичны по параметру решетки кристаллам карбина, полученным Хейманом из графита под действием высоких давлений и температур [6], который в соответствии с предложенной им моделью, интер-

претирает первый дифракционный максимум как  $d_{11.0} = 4.35 \text{ \AA}$  гексагональной решетки, откуда и получает  $a = 8.70 \text{ \AA}$ .

Поскольку по данным оже-спектроскопии содержание азота в полученной пленке весьма незначительно и соответствует всего лишь нескольким процентам, то сильный максимум при  $\nu_2 = 2070 \text{ см}^{-1}$  в КР-спектре следует приписать азоту, расположенному на концах достаточно длинных углеродных цепочек (группа  $=C=C=N$ ). Такая же частота соответствует и колебаниям кумуленовых цепочек углерода  $=C=C=C=C=$ .

Одна из возможных моделей образования решетки C:N кристаллов, согласующаяся с результатами исследования оже- и КР-спектроскопии, основывается на плотноупакованных полимерных C:N цепочках. Формирование C:N полимеров можно описать следующим образом: на первом этапе распылением графита в азотсодержащей плазме происходит образование  $-C\equiv N$  кластеров за счет взаимодействия атомов углерода с атомарным азотом, концентрация которого в нашем случае в плазме достигала порядка 50%. Далее, на втором этапе, эти кластеры конденсируются на поверхность подложки, где происходит реакция поликонденсации с раскрытием тройных связей по схеме  $(-C\equiv N)_n \rightarrow (=C=N-)_n$  с образованием устойчивых цепочек полициана. На этом этапе получают ориентированные полимерные цепочки с *sp*1 типом гибридизации атомов углерода. При высоких температурах происходит резкое уменьшение концентрации азота, что можно объяснить процессом термодесорбции молекул  $N_2$  с образованием более длинных прямолинейных цепочек углерода с кумулированными связями, в которой атомы азота играют роль стабилизирующих примесей. Таким образом, можно полагать, что *sp*1 тип гибридизации атомов углерода в пленке первично инициируется наличием в плазме атомарного азота.

Работа выполнена при поддержке Международного научного фонда (грант 93-03-4492) и Российским фондом фундаментальных исследований (грант 95-02-03655-а).

- 
1. W.Weltner and D.McLeod, J. Chem. Phys. **45**, 3096 (1966).
  2. S.N.Schauer and P.Williams, Phys. Rev. Lett. **65**, 625 (1990).
  3. R.E.Smalley, In: E.R.Bernstein (Ed), *Supersonic Carbon Cluster Beams*, 1990, Elsevier, Amsterdam, p.1-68.
  4. V.Paillard, P.Melinon, V.Dupius, and J.P.Prez, Phys. Rev. Lett. **71**, (25), 4170 (1993).
  5. Yu.P.Kudryavtsev, S.E.Evsyukov, V.G.Babaev et al., Carbon **30**, 213 (1992).
  6. R.B.Heimann, J.Kleiman, and N.M.Salansky, Carbon **22**, 147 (1984).