

PACS: 81.15.Cd, 61.46.–w

А.М. Прудников, Р.В. Шалаев, А.И. Линник, В.В. Сироткин, М.И. Пасько

СТРУКТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПЛЕНОК НИТРИДА УГЛЕРОДА ПОД ВЛИЯНИЕМ ТЕРМООБРАБОТКИ

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

Статья поступила в редакцию 12 сентября 2016 года

Проведено исследование модификации наноструктуры пленок нитрида углерода CN_x под влиянием термической обработки на воздухе. Показано, что кратковременная термообработка пленки вызывает травление кислородом аморфной фазы и формирование разделенной нанокolonарной наноструктуры. Обнаружено, что предварительное ультрафиолетовое (УФ) облучение поверхности пленки перед термообработкой позволяет значительно увеличить концентрацию связанного азота в материале.

Ключевые слова: нанокolonарная структура, термообработка, модификация наноструктуры, магнетронное напыление

1. Введение

Уникальная способность углерода образовывать наряду с «классическими» – sp^3 (алмаз), sp^2 (графит) и sp^1 (карбин) – различные смешанные электронные конфигурации определяет существование его аллотропных форм. При этом если относительная устойчивость кристаллических аллотропов углерода хорошо известна, то фазовая стабильность его наноструктурных аллотропов и микроскопические механизмы их взаимных превращений являются в настоящее время предметом интенсивного изучения.

Исследование модификации углеродсодержащих пленок под влиянием термического отжига – один из эффективных методов изучения их термостабильности. Так, в работе [1] ставилась задача повысить термостабильность аморфных углеродных пленок путем внедрения азота в процессе их осаждения. Были исследованы две характерные пленки: чисто углеродная (C) и пленка, содержащая 20.6 at.% азота (CN). Пленки отжигали в печи при давлении 10^{-4} Pa в диапазоне 200–800°C по 30 min через каждые 100°C.

Отжиг углеродных пленок в вакууме начинает существенно сказываться на их свойствах при температурах выше 500°C. Их модификация заключается в основном в трансформации тетраэдрических sp^3 -связей в тригональные sp^2 -связи, т.е. происходит графитизация пленок, причем с укрупнением зерна. При этом процесс графитизации пленок CN является гораздо более медленным, чем C-пленок, что означает более высокую стабильность первых по сравнению со вторыми.

В работе [2] исследовано влияние состава и термического отжига на оптические свойства пленок $a\text{-CN}_x\text{:H}$, выращенных при различных отношениях N_2/CH_4 в газовой атмосфере. Образцы отжигали при температурах от 100 до 500°C с шагом 100°C. Время отжига при каждой температуре составляло 10 min. Исследование спектров пропускания в инфракрасном диапазоне при различных температурах отжига показало, что для двух пленок, полученных при отношении соответственно $\text{N}_2/\text{CH}_4 = 0$ и 2, имеются отличия. В пленках с внедренным азотом величина пика поглощения, соответствующая колебательной моде растяжения связей C–H (2950 cm^{-1}), падает с повышением температуры отжига, но не меняет своего положения и исчезает при температурах выше 300°C, а пики поглощения, соответствующие связям CN и NH, уменьшаются и исчезают при температурах выше 400°C. При температуре выше 500°C сохраняется только поглощение в области $1000\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, которое обусловлено графитоподобными структурами с двойными связями C=C и C=N. Таким образом, и результаты [2] свидетельствуют о более высокой термостабильности углеродных пленок при внедрении в них азота.

В работе [3] были сняты рамановские спектры (на длине волны 488 nm) исходных образцов и образцов, подвергнутых термическому отжигу при температуре 400°C в условиях вакуума (10^{-3} Pa) и в потоке азота (испарение жидкого азота, содержащего 1–2% кислорода). Отжиг в вакууме в течение 1 h ведет к увеличению отношения интенсивностей D- и G-пиков, что свидетельствует о росте размеров нанокластеров и согласуется с результатами, приведенными в [1,2]. Отжиг в атмосфере азота в течение 10 min дает тот же результат и также свидетельствует об увеличении размеров нанокластеров. Однако при этом обнаружено уменьшение толщины пленки за счет ее частичного сгорания в кислороде, который присутствовал в потоке азота. Дальнейший отжиг (в течение 35 min) приводит к полному просветлению пленки, исчезновению характерной для графитоподобных нанокластеров полосы и появлению в рамановском спектре двух новых полос в областях $900\text{--}1000$ и $2200\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$, что свидетельствует о существенной перестройке структуры нанокластеров. Интересно, что повторный отжиг образца в вакууме практически полностью восстанавливает рамановский спектр. Авторы [3] делают вывод, что именно с присутствием молекулярного азота связано изменение электронной структуры нанокластеров. Взаимодействие азота с нанокластерами идет по интеркаляционному механизму путем переноса на кластер электрона неподеленной пары: $\text{N}\equiv\text{N}^- \rightarrow \text{N}\equiv\text{N}^+$, что приводит к наблюдаемой трансформации рамановского спектра. При повторном отжиге в вакууме происходят удаление молекул азота и восстановление первоначальной структуры нанокластеров.

Таким образом, при анализе возможности практического использования пленок наноструктурного нитрида углерода необходимо в первую очередь изучить их термическую устойчивость и те структурные изменения, которые они испытывают при воздействии высоких температур. В связи с этим целью данной работы являлось исследование модификации наноструктуры пленок нитрида углерода CN_x под влиянием термической обработки на воздухе.

2. Образцы и методы исследования

Пленки нитрида углерода CN_x выращивали бескаталитическим методом магнетронного распыления графитной мишени в атмосфере чистого азота и смеси азота с кислородом (до 5 at.%) (в некоторых случаях в состав ростовой атмосферы входил аммиак) на подложках из покровного стекла. Плазму создавали при помощи магнетрона планарной конструкции с плоским катодом и кольцевым анодом. Расстояние от мишени до подложки составляло 20 mm, держатель подложки заземляли. Мощность разряда магнетрона при получении образцов не превышала 20 W. Давление газа внутри ростовой камеры достигало 150 mTorr.

Подложки предварительно проходили двухступенчатую очистку в химически чистых этиловом, изопропиловом спиртах и парах изопропилового спирта. Непосредственно перед процессом выращивания пленки осуществляли финальную очистку поверхности подложки аргоновой плазмой тлеющего разряда. Температуру подложек при этом варьировали в пределах 300–600 K для различных образцов. Держатель подложки электрически заземляли. Время роста пленок также варьировали в широких пределах – от десятков секунд (при исследованиях процесса зародышеобразования на поверхности подложки) до часа включительно. Для исследований выбирали пленки толщиной $\approx 1 \mu m$.

Морфологию поверхности пленок анализировали методом полевой эмиссионной сканирующей электронной микроскопии (SEM) на приборе JEOL JSM-6490 LV, а также исследовали методом атомной силовой микроскопии при помощи зондовой нанолаборатории Ntegra Aura (производство NT-MDT, Зеленоград, Россия). Относительное количество азота определяли с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA Penta FETx3. Локальный химический анализ структуры проводили также при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения на спектрометре KRATOS AXIS-165.

Измерения спектров поглощения в диапазоне 200–900 nm выполняли на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-2450 в линейно-поляризованном свете. Площадь поперечного сечения сигнального пучка в области образца составляла величину не более 5 mm^2 при угловой дисперсии менее 3° .

Термогравиметрический анализ (TGA) проводили на установке, которая создана в Донецком физико-техническом институте им. А.А. Галкина для исследования образцов малой ($< 1 \text{ mg}$) массы и представляет собой разновидность герметичных рычажных весов. В режиме автоматического поддержания баланса установка фиксирует изменения массы исследуемого образца при его нагреве – позволяет проводить измерения в контролируемой атмосфере при температурах 290–900 K. Минимальное фиксируемое изменение массы – 10^{-6} g . Образец помещали в термозону на длинной кварцевой нити, благодаря чему минимизировали влияние высоких температур на собственно весы.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

В зависимости от условий роста (температура подложки, состав газовой атмосферы, интенсивность травящих процессов и др.) получили три принципиально

различных типа пленок: наноколонарные, графито- и алмазоподобные. Группой шведских ученых во главе с N. Hellgren [4] магнетронным распылением графитовой мишени в атмосфере азота (давление 3 mTorr, мощность разряда магнетрона 170 W) были получены три структуры нитрида углерода: аморфная, графито- и фуллереноподобная. Как видим, в наших экспериментах условия роста заметно отличаются (напомним: давление 150 mTorr, мощность разряда магнетрона 20 W, расстояние от мишени до подложки 20 mm).

Пленки нитрида углерода, полученные без доминирования процессов травления (≤ 0.5 at.% O_2), имеют классические графитоподобные свойства [5]: они обладают высокой электропроводностью, низкой твердостью, плотной аморфной структурой, невысокой адгезионной способностью. Цвет пленок изменяется от серого до черного. Ширина запрещенной зоны, оцененная по спектрам поглощения, обычно не превышает 1 eV. Графитоподобные пленки характеризуются наибольшим коэффициентом поглощения в видимом диапазоне спектра и широким плато в коротковолновой области (рис. 1,а). Изображение графитоподобной пленки нитрида углерода, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ), показано на рис. 2,а. На нем видны графитовые нанокластеры (5–12 nm) в аморфной матрице нитрида углерода.

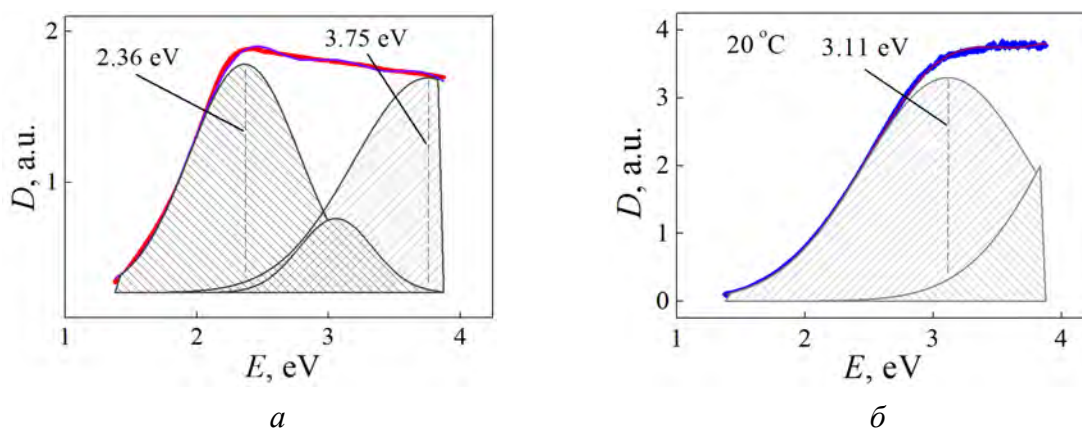


Рис. 1. Спектр поглощения графито- (а) и алмазоподобной (б) пленок нитрида углерода

Алмазоподобные пленки нитрида углерода с плотной наноструктурой [6] представляют собой смесь sp^2 - и sp^3 -гибридизированных атомов углерода и азота. Такие пленки образуются при более высокой энергии осаждаемых частиц и умеренных (~ 1 –2 at.% O_2) интенсивностях травления. Они характеризуются высокой твердостью, большей, чем у графитоподобных пленок, шириной запрещенной зоны (до 1.5–1.6 eV), хорошей адгезией, высоким показателем преломления. Для алмазоподобных пленок характерен плавный рост поглощения (см. рис.1,б) с уменьшением длины волны. ТЕМ-изображение алмазоподобной пленки нитрида углерода показано на рис. 2,б. На нем видны графитовые нанокластеры (2–4 nm) в аморфной матрице нитрида углерода.

При высокой (до 5 at.% O_2) концентрации травящего компонента в ростовой атмосфере и умеренных (до ~ 550 K) температурах осаждения образуются нано-

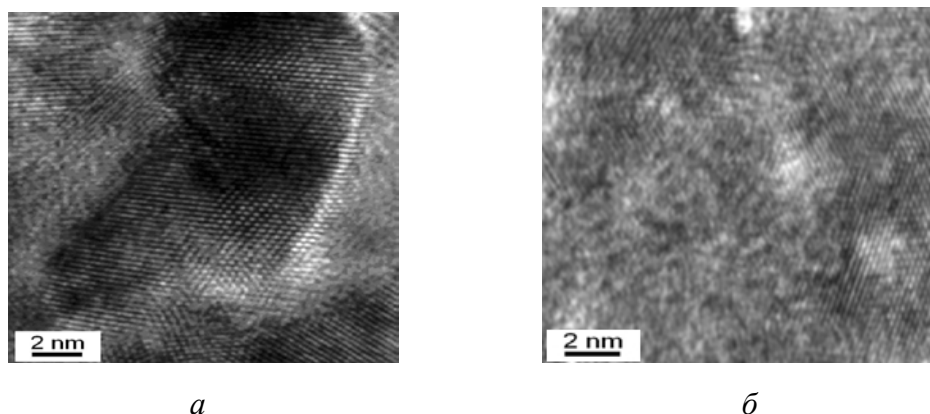


Рис. 2. ТЕМ-изображение графито- (*a*) и алмазоподобной (*б*) пленок нитрида углерода

колонарные пленки [7,8]. Они отличаются невысокой твердостью и низкой электропроводностью. Ширина запрещенной зоны достигает 3.5 eV. Изображение, полученное методом SEM, показывает ярко выраженную разрыхленную колонарную структуру, состоящую из пучков нановолокон со средним диаметром $\sim 70\text{--}100$ nm (рис. 3). Длина волокон соответствует толщине пленки, их рост происходит в направлении перпендикулярно подложке. Нанокolonарные пленки характеризуются наименьшим коэффициентом поглощения в видимом диапазоне спектра и нешироким пиком в коротковолновой области (рис. 4).

В настоящей работе методами SEM, оптической спектроскопии и TGA в условиях нормальной атмосферы изучено влияние кратковременного нагрева-охлаждения на модификацию спектров поглощения пленок нитрида углерода CN_x в ультрафиолетовом и видимом диапазонах.

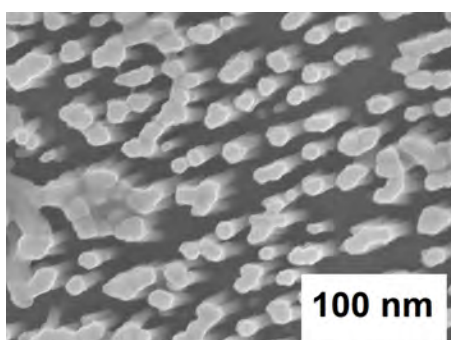


Рис. 3. SEM-изображение нанокolonарной пленки нитрида углерода

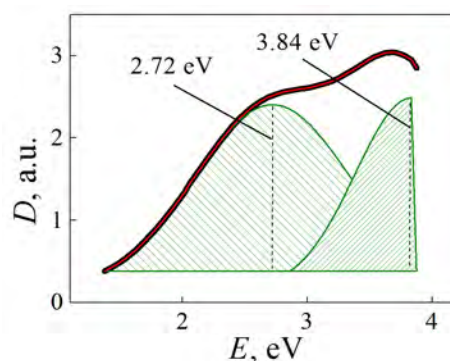


Рис. 4. Спектр поглощения двухфазной пленки нитрида углерода: ▨ – аморфная алмазоподобная, ▩ – нанокolonарная

На рис. 5 представлены термогравиметрические кривые $m = f(T)$ (*a*) и их производные dm/dT (*б*) для трех характерных типов пленок CN_x : алмазоподобной типа D, наноструктурной N1 (с добавлением кислорода в газовую смесь) и наноструктурной N2 (с добавлением аммиака). Как показали измерения, в пленках N1 (кри-

вая 2) потеря массы часто начинается сразу же от комнатной температуры, либо от температуры ~ 350 К (эту температуру мы назвали T_1 , она соответствует максимуму на рис. 5,б). Затем при повышении температуры масса образца изменяется слабо, а при высоких температурах с максимумом в точке T_2 (рис. 5,б) начинается интенсивная потеря массы вплоть до полного «испарения» пленки. У наноструктурных пленок типа N2 начальный участок кривой $m = f(T)$ (точка T_1) отсутствует (кривая 1). Для аморфной алмазоподобной пленки типа D (рис. 5, кривая 3) также характерна только температура T_2 . Для графитоподобных пленок в исследованном температурном интервале потери массы, как правило, не наблюдаются.

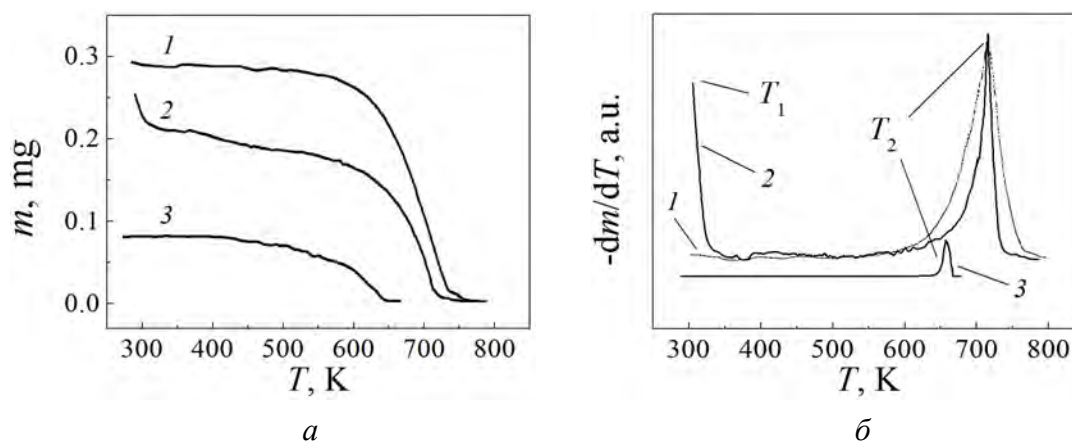


Рис. 5. Термогравиметрические кривые (а) и их производные dm/dT (б) для пленок нитрида углерода CN_x : 1, 2 – наноструктурные соответственно типов N2, N1; 3 – аморфная алмазоподобная типа D

Полученные термогравиметрические кривые вполне адекватно описывают процессы, происходящие при нагреве на воздухе углеродных пленочных структур. Так, точка T_2 характеризует начало интенсивного процесса окисления, который при дальнейшем нагреве должен заканчиваться полным «испарением» материала пленки. Что касается точки T_1 , то для наноструктурного материала с сильно развитой поверхностью, способной легко адсорбировать газ, эта температура характеризует процесс десорбции газа, накопленного в межволоконном пространстве. Кроме того, возможной причиной наличия начального участка термогравиметрической кривой может быть фазовое расслоение пленок нитрида углерода. При этом фаза со слабыми связями C–C и C–N теряет массу при более низкой температуре. Отметим, что для графитоподобных материалов характерна более высокая термическая стойкость [9].

Практически для всех полученных в наших экспериментах пленок CN_x температура начала интенсивной потери массы $T_2 \sim 600$ К. Она является довольно низкой по сравнению с величиной этой температуры, например, для компактного графита, а также заметно ниже температуры разложения углеродных нанотрубок и нановолокон. По данным TGA [9–13], температура начала разложения пленочных структур, состоящих из углеродных нанотрубок и нановолокон,

полученных методом газофазного осаждения или дуговым методом, составляет от 700 до 900 К.

В данной работе влияние кислорода на структуру и фазовый состав наноструктурных пленок CN_x при нагреве на воздухе исследовали методом оптической спектроскопии. Эксперимент выполняли следующим образом. Вначале записывали спектр поглощения исходной пленки. Затем в условиях непрерывного контроля изменений массы образца на установке TGA образец нагревали со скоростью ~ 10 К/min до температуры, при которой начинает фиксироваться изменение массы. После этого образец быстро охлаждали и вновь записывали спектр поглощения. Такую процедуру повторяли несколько раз, вплоть до момента, когда пленка полностью деградировала под воздействием высокой температуры, что также легко фиксировалось с помощью установки TGA.

Первый результат, на который хотелось бы обратить внимание, касается плотноупакованных наноструктурных пленок CN_x . Исходный спектр поглощения наноструктурной пленки имеет две полосы в районе энергий фотонов 2.8 и 3.9 eV (рис. 6,а). По нашему мнению, данным двум пикам поглощения соответствуют две фазы с двумя разновидностями π -электронных связей (π_1 и π_2), из которых состоит материал наноструктурной пленки. Одна из фаз отличается более сильными межатомными связями с характерным для наноколонарных пленок пиком в районе ~ 3.84 eV (см. рис. 4), а другая – более слабыми с характерным для аморфных алмазоподобных пленок пиком в районе 2.72 eV (см. рис. 1,б). Спектры поглощения, записанные последовательно после того, как по данным TGA произошла частичная потеря массы, подтвердили постепенное уменьшение оптичес-

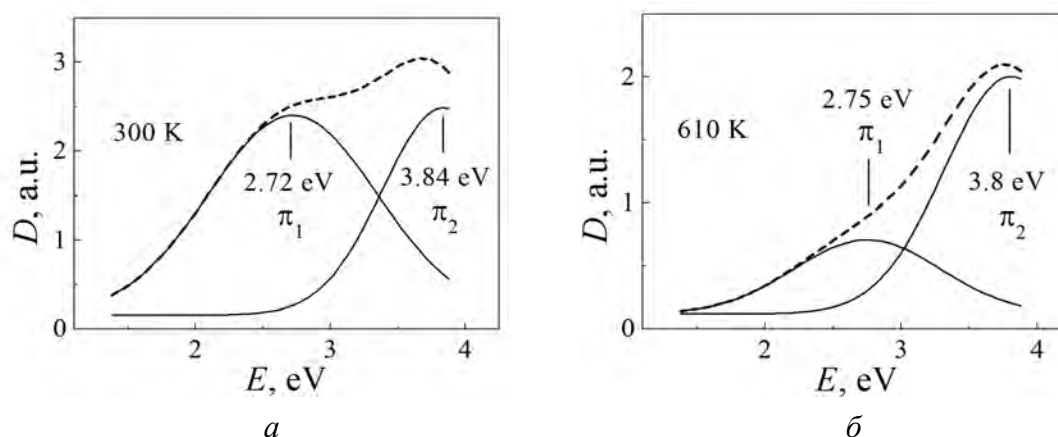


Рис. 6. Спектры поглощения плотноупакованной наноструктурной пленки CN_x : а – исходной; б – после нагрева до 610 К

кой плотности по мере снижения массы пленки. Но главным является то, что после кратковременного нагрева до 610 К и быстрого охлаждения спектр поглощения наноструктурной пленки (рис. 6,б) трансформировался с изменением отношения интенсивностей π_1 - и π_2 -пиков. Термообработка привела к потере массы образца в основном за счет исчезновения аморфной алмазоподобной фазы, что подтвердилось разложением спектра поглощения на два «гауссиана», очевидно, соот-

ветствующие этим двум фазам. При термообработке амплитуда пика 2.72 eV резко уменьшилась, тогда как пик 3.84 eV практически не изменился.

Факт перехода наноструктурной пленки в нанокolonарное состояние подтверждается результатами, полученными методом SEM. На рис. 7 для сравнения показана структура поверхности наноструктурной пленки в исходном состоянии (а) и по завершении последней термообработки (б). Наблюдается нарушение сплошности, а также явно видна разрыхленная нанокolonарная структура, на которую разбивается исходная пленка.

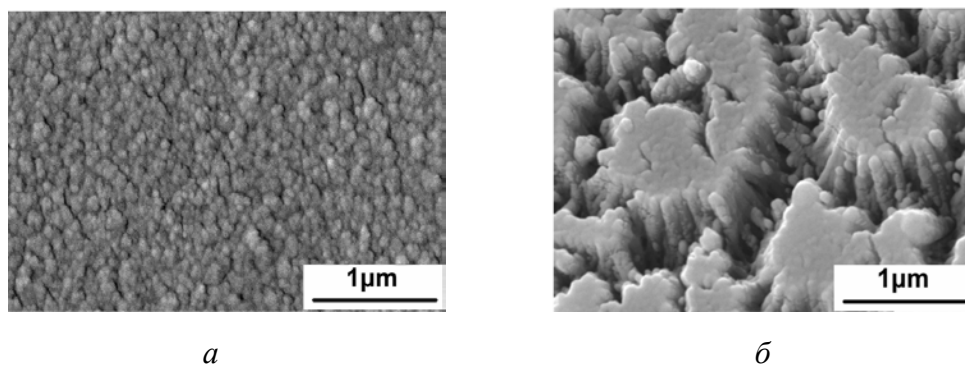


Рис. 7. SEM-изображения поверхности плотноупакованных наноструктурных пленок CN_x до (а) и после (б) термообработки на воздухе

SEM-структура скола исходной пленки (рис. 8) показывает, что на самом деле наноструктурная пленка состоит из расположенных вплотную друг к другу нанокolonн, проросших на всю толщину пленки, и аморфной алмазоподобной фазы между ними. Тогда, очевидно, фазе с более сильными связями соответствует сердцевина нанокolonн, фазе со слабыми связями – аморфная алмазоподобная структура. При термообработке первой исчезает алмазоподобная фаза, а оставшаяся сердцевина нанокolonн формирует наноструктуру с отдельными волокнами. По своим свойствам эта структура также полностью повторяет свойства нанокolonарных пленок (невысокая твердость, низкая электропроводность, развитая поверхность). Литературные данные подтверждают роль кислорода как травящего компонента, препятствующего образованию аморфных фаз углерода. К примеру, в [14] показано, что если в ростовой атмосфере присутствует кислород, диаметр углеродных нановолокон становится меньше, а сами волокна разделяются.

Таким образом, нами установлено, что для получения нанокolonарных структур нитрида углерода важно подобрать ряд параметров роста – диапазон температур и интенсивность процессов травления на ростовой поверхности. Как известно, кислород является достаточно агрессивным травителем – он травит аморфные углеродные фазы и приводит к деградации самих углеродных нановолокон. При определенных (выше 5–6 at.%) концентрациях кислорода рост пленок нитрида углерода фактически отсутствует, поскольку скорость стравливания материала сравнивается со скоростью осаждения. Для получения нанокolonарных структур

нитрида углерода определена оптимальная концентрация кислорода 3–5 at.%, при которой происходит избирательное удаление аморфной фазы.

На рис. 9 представлены спектры поглощения аморфной алмазоподобной пленки CN_x типа D до и после термообработки. Как видим, спектр поглощения исходной пленки (рис. 9,б) демонстрирует максимум при энергии фотонов 3.11 eV (см. также рис. 1,б). Однако двукратная термообработка при температуре 540 K сдвинула спектр в сторону длинных волн. Таким

образом, в результате проведенной термообработки структура пленки CN_x приобрела свойства, характерные для графитоподобного состояния (см. рис. 1,а). При этом кривые 2 и 3 на рис. 9,а так сильно сдвинулись в длинноволновую область, что пересекли исходную кривую. Разложение на гауссовы максимумы спектра 3 (рис. 9,в) показало, что его можно адекватно описать, если предположить наличие в нем третьего максимума при энергии фотонов ~ 2.36 eV. Пленка 3 обладает высокой электропроводностью, низкой твердостью, плотной аморфной структурой, невысокой адгезионной способностью. Цвет пленки изменился от серого до черного. Наблюдаются высокий коэффициент поглощения в видимом диапазоне спектра и характерное для графитоподобных пленок широкое плато в коротковолновой области.

Однако наиболее интересные результаты получены для нанокolonарных пленок CN_x типа N2, осажденных в атмосфере, где в качестве травящего компонента был использован аммиак. Термогравиметрический анализ показал, что нагрев исходной пленки (рис. 10, кривая 1) приводит к тому, что, начиная примерно с 450 K, такая пленка постепенно теряет массу, пока при температуре около 670 K полностью не «испарится». Такое поведение неудивительно и связано с окислением углерода и азота пленки кислородом воздуха до образования летучих C–O- и N–O-соединений. В то же время если такую пленку предварительно подвергнуть УФ-облучению в спектральной области 200–300 nm сравнительно небольшой (20 W) интенсивности, то ее нагрев на воздухе уже до умеренных (~ 500 K) температур приводит к постепенному нарастанию массы пленки, а охлаждение – к дополнительному увеличению массы (рис. 10, кривая 2). Общий прирост составляет около 60% исходной массы. Следует заметить, что повторная полная термогравиметрия данной пленки дает кривую, сходную с кривой 1, но уже для нового уровня массы пленки.

Исследование спектров поглощения подтвердило общую тенденцию к снижению оптической плотности нанокolonарной пленки N2 по мере уменьшения массы образца в процессе нагрева–охлаждения. В то же время обнаруженный эффект

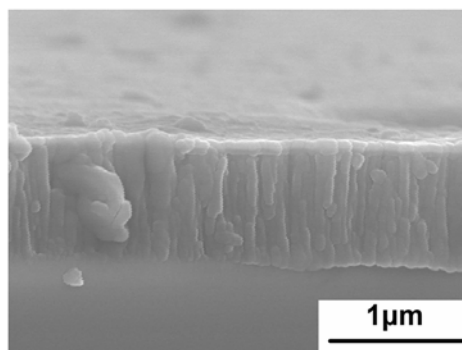


Рис. 8. SEM-изображение поперечного скола плотноупакованной наноструктурной пленки CN_x

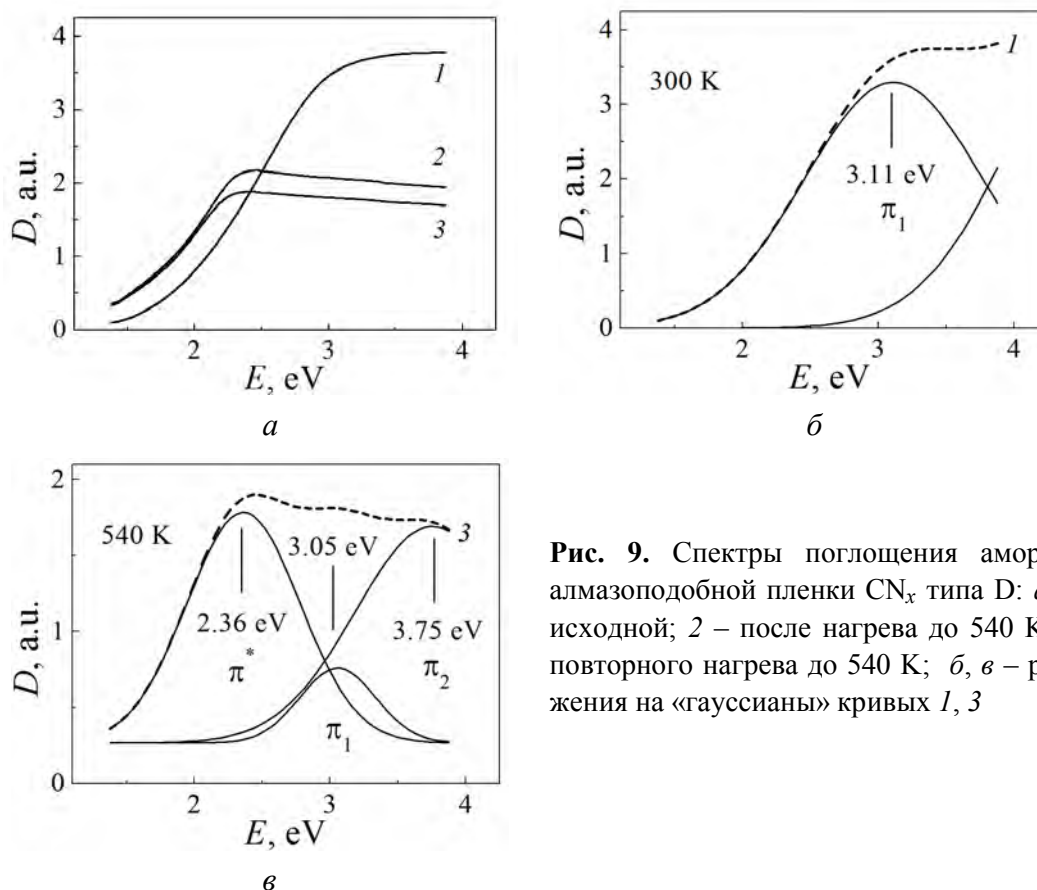


Рис. 9. Спектры поглощения аморфной алмазоподобной пленки CN_x типа D: *a*: 1 – исходной; 2 – после нагрева до 540 К; 3 – повторного нагрева до 540 К; *б, в* – разложения на «гауссианы» кривых 1, 3

увеличения массы при нагреве образца, подвергнутого УФ-облучению, подтвердился повышением оптической плотности модифицированного материала. На рис. 11 приведены спектры поглощения исходной пленки типа N2 (кривая 1) этого же образца после предварительного УФ-облучения и нагрева до 480 К (кривая 2), а также в процессе последовательного дополнительного нагрева до 625 и 640 К (соответственно кривые 3 и 4). Как видно, образец не только стал оптически более плотным в результате УФ-облучения, но и после первой термообработки его плотность оставалась все еще более высокой, чем в исходном состоянии. И лишь дополнительный нагрев до 640 К привел к снижению массы образца и соответственно оптической плотности.

Эти результаты свидетельствуют об образовании дополнительной структуры в объеме пленки, что, очевидно, является следствием разрыва некоторых связей C–N и N–N под влиянием УФ-фотонов и последующего присоединения к ним дополнительных атомов азота воздуха при нагреве. Разрыв водородных связей под воздействием УФ-облучения подтверждают ИК-спектры пленок CN_x [15]. При дальнейшей термообработке происходит обычное окисление материала пленки с уменьшением ее массы и оптической плотности (рис. 11, кривая 4).

Для подтверждения факта присоединения азота воздуха и образования дополнительной твердотельной структуры в наноструктурных пленках типа N2 мы провели эксперимент по термообработке аналогичных необлученных пленок в атмо-

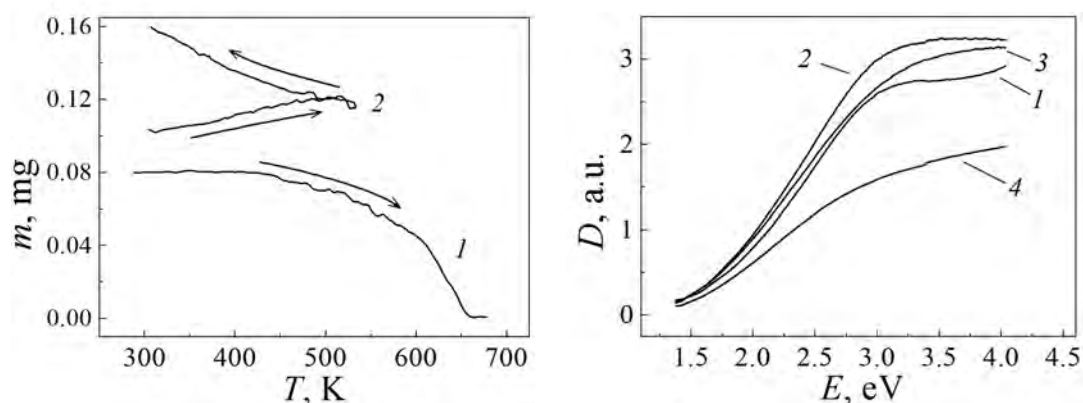


Рис. 10. TGA-кривые нанокolonарной пленки CN_x типа N2: 1 – исходной; 2 – после УФ-облучения, нагрева до 540 К и охлаждения

Рис. 11. Спектры поглощения нанокolonарной пленки CN_x типа N2: 1 – исходной; 2 – после УФ-облучения и нагрева до 480 К; 3, 4 – после нагрева до 625 К и 640 К

сфере чистого (99.99%) азота. После нагрева до 700 К и последующего охлаждения до комнатной температуры масса пленок увеличилась примерно в два раза. Отсутствие кислорода предотвратило преждевременное окисление пленок, и прирост массы, очевидно, произошел в результате присоединения атмосферного азота к радикалам $-NH_2$ вместо одного из атомов водорода. Следует отметить, что в данном случае эффект был достигнут за счет не УФ-облучения, а термоактивационных процессов.

Химический анализ также подтвердил образование новой фазы с присоединением атмосферного азота при описанной выше обработке нанокolonарной пленки CN_x типа N2. В таблице представлен химический состав пленки N2 в исходном

Таблица

Химический состав нанокolonарных пленок нитрида углерода CN_x

Тип	Количество, at.%			Структура	Постростовая обработка
	C	N	O		
N2	84.5	5.8	9.7	Плотная нанокolonарная	–
N2*	44.6	49.5	5.9	Плотноупакованные нановолокна	УФ-облучение, термообработка при 640 К

состоянии и после УФ-облучения и термообработки при 640 К (N2*). Как видим, в необработанных пленках содержание азота не превышает 6%. В то же время в обработанной нанокolonарной пленке N2* его количество резко увеличилось до 49.5 at.%. Необходимо отметить, что процент кислорода практически не изменил-

ся, а следовательно, прирост массы и образование новой фазы произошли именно за счет присоединения атмосферного азота.

4. Выводы

Как показали исследования, проведенные методами SEM и оптической микроскопии, плотноупакованные наноструктурные пленки нитрида углерода CN_x обычно состоят из двух фаз: плотноупакованной наноколонарной и аморфной алмазоподобной. Кратковременная термообработка пленки на воздухе при температурах ~ 600 К приводит к травлению кислородом аморфной фазы и формированию разделенной наноколонарной наноструктуры.

В наноколонарных пленках нитрида углерода CN_x , полученных в атмосфере азота с примесью аммиака, обнаружено увеличение массы и оптической плотности при нагреве. Эффект достигается за счет поглощения атмосферного азота радикалами $-NH_2$ с образованием дополнительной твердотельной структуры после предварительного УФ-облучения исходной пленки, приводящего к разрыву C–H- и N–H-связей, и последующего ее нагрева на воздухе до 540 К. При этом содержание азота в материале увеличивается почти на порядок – с 6 до 49.5 at. %.

Установлено, что для получения наноколонарных структур нитрида углерода необходимы оптимальная концентрация кислорода в 3–5 at. %, при которой происходит избирательное удаление аморфной фазы, а также использование УФ-облучения поверхности пленки, способствующего увеличению концентрации связанного азота.

1. H.L. Bai, E.Y. Jiang, *Thin Solid Films* **353**, 157 (1999).
2. M. Zhang, Y. Nakayama, S. Harada, *J. Appl. Phys.* **86**, 4971 (1999).
3. И.А. Файзрахманов, Н.В. Курбатова, В.В. Базаров, М.Ф. Галяутдинов, И.Б. Хайбуллин, Сборник докладов 12-го Международного симпозиума «Тонкие пленки в электронике», ИПЦ «Контраст», Харьков (2001), с. 202–206.
4. N. Hellgren, M.P. Johansson, E. Broitman, L. Hultman, J.-E. Sundgren, *Phys. Rev.* **B59**, 5162 (1999).
5. F. Alibert, O. Durand Drouhin, M. Lejeune, M. Benlahsen, S.E. Rodil, E. Camps, *Diamond and Related Materials* **17**, 925 (2008).
6. R.V. Shalaev, V.N. Varyukhin, A.M. Prudnikov, A.I. Linnik, I.V. Zhikharev, N.N. Belousov, D.V. Raspornya, A.N. Ulyanov, *Functional Materials* **15**, 580 (2008).
7. R.V. Shalaev, A.N. Ulyanov, A.M. Prudnikov, G.M. Shin, S.I. Yoo, V.N. Varyukhin, *Phys. Status Solidi A* **207**, 2300 (2010).
8. R.V. Shalaev, A.M. Prudnikov, A.N. Ulyanov, G.M. Shin, S.I. Yoo, A.I. Linnik, T.A. Linnik, V.V. Burkhovetskii, V.N. Varyukhin, *Phys. Status Solidi A* **209**, 1287 (2012).
9. S. Musso, M. Giorcelli, M. Pavese, S. Bianco, M. Rovere, A. Tagliaferro, *Diamond and Related Materials* **17**, 542 (2008).
10. S. Choi, Y. Chun, S. Lee, *Diamond and Related Materials* **18**, 637 (2009).
11. R. Joshi, J. Engstler, P.K. Nair, P. Haridoss, J.J. Schneider, *Diamond and Related Materials* **17**, 913 (2008).

12. M.G. Donato, G. Faggio, S. Galvagno, M. Lanza, G. Messina, C. Milone, E. Piperopoulos, A. Pistone, S. Santangelo, *Diamond and Related Materials* **18**, 360 (2009).
13. K. Zhang, J.Y. Lim, H.J. Choi, *Diamond and Related Materials* **18**, 316 (2009).
14. M. Shinsuke, S. Masaaki, *Diamond and Related Materials* **17**, 999 (2008).
15. P.B. Шалаев, Автореф. дис... канд. физ.-мат. наук, ДонФТИ НАН Украины, Донецк (2007).

A.M. Prudnikov, R.V. Shalaev, A.I. Linnik, V.V. Syrotkin, M.I. Pas'ko

STRUCTURAL MODIFICATION OF THE CARBON NITRIDE FILMS UNDER THE INFLUENCE OF THERMAL TREATMENT

The modification of the nanostructure of carbon nitride films CN_x under the influence of heat treatment on the air is investigated in the paper. It is shown that short heat treatment of film results in oxygen etching of amorphous phase and formation of separated nanocolumnar nanostructure. It is found that preliminary UV-irradiation of the film surface before the heat treatment can significantly increase the concentration of bounded nitrogen in the material.

Keywords: nanocolumnar structure, thermal treatment, nanostructure modification, magnetron sputtering

Fig. 1. Absorption spectrum of graphite-like (*a*) and diamond-like (*b*) carbon nitride films

Fig. 2. TEM-image of graphite-like (*a*) and diamond-like (*b*) carbon nitride films

Fig. 3. SEM-image of a nanocolumnar carbon nitride film

Fig. 4. Absorption spectrum of two-phase carbon nitride film: \blacksquare – amorphous diamond-like, \boxtimes – nanocolumnar

Fig. 5. Thermogravimetric curves (*a*) and its derivatives dm/dT (*b*) of carbon nitride CN_x films: 1, 2 – nanostructural films of N2-, N1-type, respectively; 3 – amorphous diamond-like film of D-type

Fig. 6. The absorption spectra of the close-packed nanostructured CN_x film: *a* – initial; *b* – after heating to 610 K

Fig. 7. SEM-images of the surface of the close-packed nanostructured CN_x films before (*a*) and after (*b*) thermal treatment in air

Fig. 8. SEM-image of the cross-section of the close-packed nanostructured CN_x film

Fig. 9. The absorption spectra of amorphous diamond-like CN_x film of D-type: *a*: 1 – initial; 2 – after heating to 540 K; 3 – after reheat to 540 K; *b*, *c* – expansion to «Gaussian» curves 1, 3

Fig. 10. TGA-curves of the nanocolumnar CN_x film of N2-type: 1 – initial film; 2 – after UV-irradiation, heating to 540 K and cooling

Fig. 11. The absorption spectra of the nanocolumnar film of N2-type: 1 – initial; 2 – after UV-irradiation and heating to 480 K; 3, 4 – after heating to 625 K and 640 K