

Краткие сообщения

05;06;12

Фазовые переходы в системе CN_x-Co при изменении температуры роста пленок

© З.А. Самойленко, Е.И. Пушенко, Н.Н. Ивахненко, В.Н. Варюхин, Е.И. Шемченко

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины,
83114 Донецк, Украина

(Поступило в Редакцию 8 октября 2004 г.)

Методом рентгеновского дифракционного анализа проведены исследования структуры аморфных CN_x-Co пленок, различающихся температурой роста $T_s = 200-365^\circ C$. Обнаружено, что в процессе повышения температуры выше $T_s = 200^\circ C$ происходит концентрационный фазовый переход в аморфном состоянии, связанный с изменением доминирующего содержания углерода или кобальта в структуре кластеризованных пленок, а при $T_s = 365^\circ C$ — фазовый переход типа беспорядок \rightarrow порядок, сопровождающийся переходом от аморфного к кристаллическому состоянию.

Введение

В последнее время значительно возрос интерес к исследованию композиционных материалов, представляющих собой полупроводниковую матрицу, в которой распределены проводящие частицы нанометрового размера. Легирование углеродной пленки азотом превращает ее не только в полупроводник, но и сохраняет все преимущества алмазоподобного углерода [1,2]. Кроме того, в зависимости от концентрации азота изменяются фундаментальные свойства пленки, такие как ширина запрещенной зоны, энергия активации примеси, появляются локальные зоны проводимости [3,4]. Таким образом, в зависимости от кристаллической структуры композита на основе нитрида углерода можно получить материалы, в которых будут объединены полупроводниковые свойства нитрида углерода и свойства алмазоподобного углерода [4,5]. В связи с этим целью данной работы является исследование кристаллической структуры CN_x-Co пленок.

Методика

Алмазоподобные пленки нитрида углерода с металлической примесью были получены на вакуумной установке ВУП-5М методом ионно-плазменного распыления графитовой мишени в азотной плазме. Был применен магнетрон постоянного тока с индукционной стабилизацией тлеющего разряда. В качестве мишени использовалась пластина чистого графита, на которой в шахматном порядке располагалась примесь, которая представляла собой порошкообразный оксид металла. Подложка, тонкое стекло, помещалась на электрически изолированный лучевой нагреватель, температура которого контролировалась хромель-алюмелевой термопарой с точностью до $5^\circ C$. Были получены однородные пленки структуры

CN_x-Co с различной температурой роста, но с одной и той же концентрацией примеси.

С помощью анализа диффузного рассеяния рентгеновских лучей были проведены экспериментальные исследования структуры CN_x-Co пленок, различающихся температурой синтеза $T_s = 200-365^\circ C$. Использовались длинноволновое StK_α -излучение с V -фильтром и фотометод, чувствительный к регистрации диффузного рассеяния лучей слабой интенсивности. Съемка проводилась по методу шлифа. Образец устанавливали под углом 25 и 155° . Время экспозиции 20 min, рентгенограммы микрофотометрировались с шагом 0.5° (рис. 1).

Результаты и обсуждение

Аморфные пленки CN_x-Co характеризуются существенно неоднородной структурой: в среде неупорядоченно расположенных атомов присутствуют и мезоскопические образования (кластеры) с намечающимся дальним порядком [6]. Подобная ситуация типична для многих веществ [7]. Введение примесей в состав пленок сопровождается образованием в матрице примесных кластеров. Изученные нами особенности кластерных превращений в материалах различного состава позволяют предположить, что при легировании аморфных веществ кроме образования примесных кластеров [8,9] возможны также и структурные фазовые переходы. Наличие такого структурного перехода было обнаружено при исследовании влияния температуры роста T_s на структуру аморфных пленок CN_x-Co . На рис. 1 представлены дифракционные картины, полученные от пленок CN_x-Co при различных температурах роста T_s . На рентгенограммах пленок выявляются два диффузных максимума: гало I и II, обусловленные в основном когерентным рассеянием рентгеновского излучения кластерами двух типов. Само появление гало в виде основного

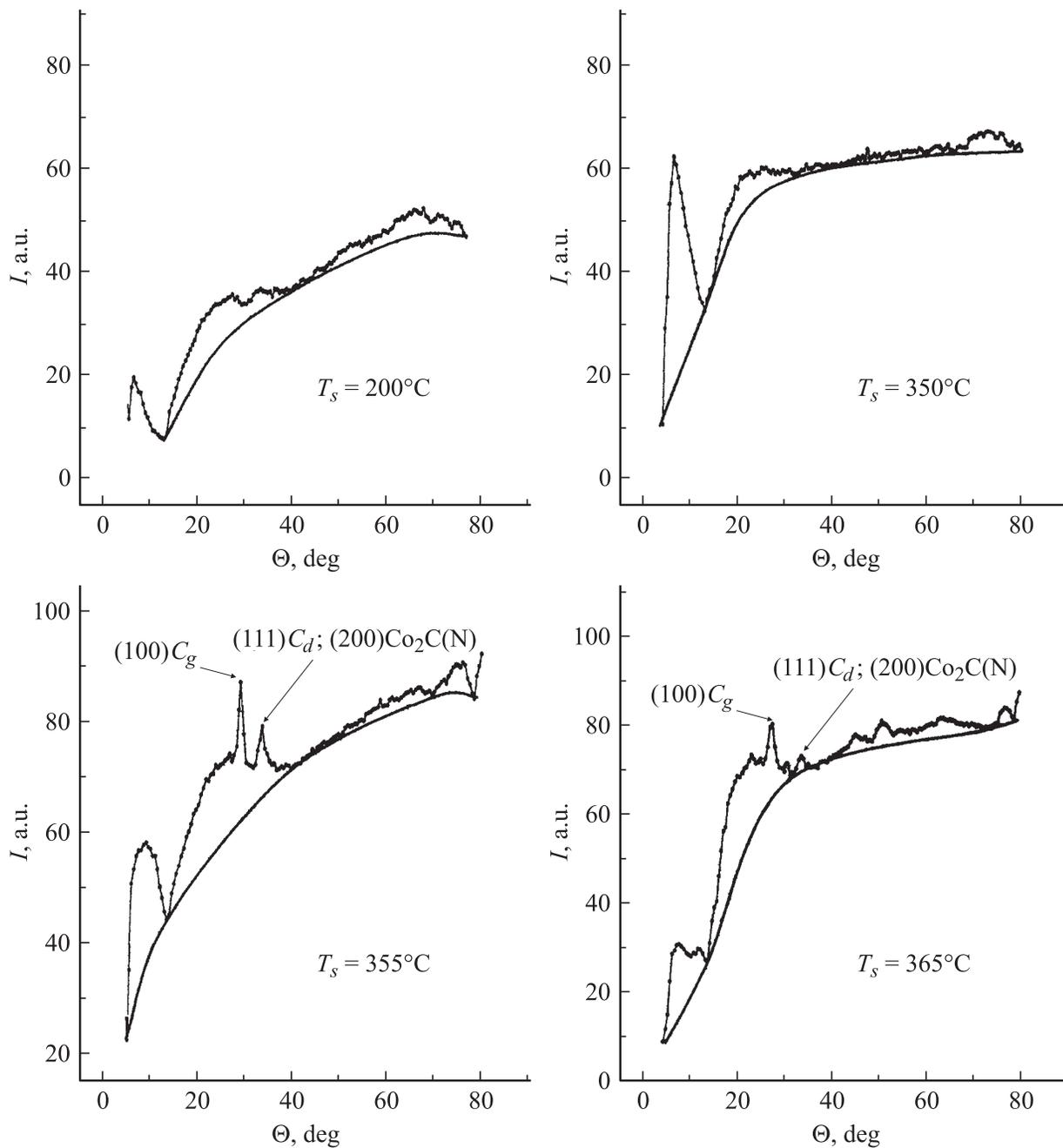


Рис. 1. Дифракционные картины CN_x-Co пленок, различающихся температурой роста T_s , от угла рассеяния: $(100)C_g$ — графитовая (graphite) фаза, $(111)C_d$ — алмазоподобная (diamond) фаза.

дифракционного элемента означает, что пленки имеют аморфную структуру, представляющую собой суперпозицию группировок атомов мезоскопического масштаба (кластеров) с наметавшимся дальним порядком в расположении и разупорядоченной межкластерной среде (на дифракционной картине проявляется в виде фона, интенсивность которого $\sim \sin^2 \theta$). Структура пленок претерпевает существенные изменения с увеличением температуры роста T_s . При этом, как видно из рис. 1, наблюдаются изменения формы и соотношения интен-

сивностей гало I_1 и I_2 (рис. 2, *a*), что свидетельствует о гибком характере эволюции изучаемой структуры при изменении внешних условий (в нашем случае это T_s). Опираясь на опыт по изучению структуры полупроводниковых материалов, легированных атомами металла [10], следует считать, что первое гало относится к матричной фазе (сформированной на основе углерода), тогда как второе гало — к примесной фазе (с повышенной концентрацией кобальта). При изменении температуры роста T_s происходит противоборство между этими

двумя мезоструктурными фазовыми состояниями, о чем свидетельствует изменяющееся соотношение интенсивностей I и II гало (рис. 1 и 2, *a*). Результатом этого противоборства является концентрационный фазовый переход доминирующего содержания углерода (основная фаза, преобладает в I гало) или кобальта (примесная фаза, преобладает во II гало) в кластеризованной структуре, что схематически выглядит так:



На рис 2, *b* представлены зависимости относительных интенсивностей когерентного (I_{coh}/I) и некогерентного (I_{incoh}/I) рассеяний от температуры (T_s). Перед фазовым переходом (аморфное–кристаллическое состояние, $T_s = 360^\circ\text{C}$) увеличивается интенсивность некогерентного рассеяния (кривая 1 на рис. 2, *b*) при одновременном снижении интенсивности когерентного рассеяния (кривая 2 на рис. 2, *b*), что свидетельствует об увеличении беспорядка в системе в процессе изменений в структуре типа беспорядок→порядок с формированием кристаллической фазы и подтверждается появлением линий над гало для $T_s = 350\text{--}365^\circ\text{C}$ (рис. 1).

Измеряя полуширину β флуктуационных максимумов и углы Θ из рис. 1, зная длину волны λ для $\text{CgK}\alpha$ -излучения по методике А.И. Китайгородского [11] оценивали линейный размер кластеров в (Å): $m = \lambda/4\pi\eta k$;

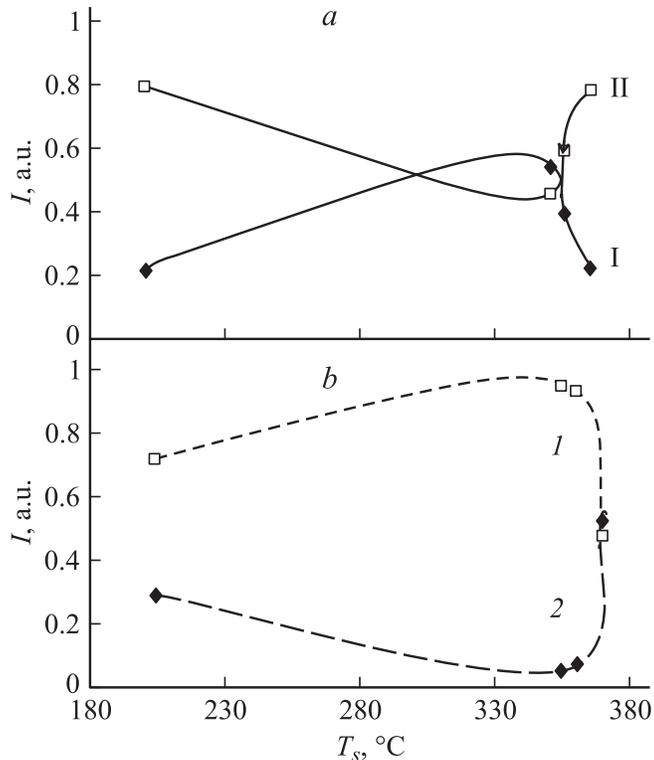


Рис. 2. Зависимости интенсивностей от температур роста: *a* — для гало I кривая I_1/I_{1+2} (1), для гало II кривая I_2/I_{1+2} (II); *b* — I_{incoh}/I (1), I_{coh}/I (2).

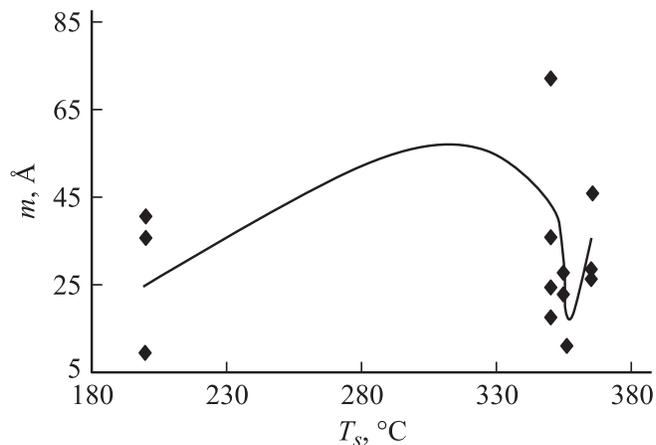


Рис. 3. Зависимость размеров кластеров от температуры роста.

η — безразмерный коэффициент, связывающий размеры кластеров с шириной диффузного максимума при учете геометрических параметров регистрирующей рентгеновской камеры [11]; η определяется из формулы $B/D = 19\eta/(0.004 + 0.084 \cdot \cos \theta) + 0.0064 \cdot \theta$, где B — ширина диффузного максимума (grad), D — диаметр фокусного пятна на образце (mm). Зависимость размеров кластеров от температуры роста строилась по усредненным значениям размеров кластеров для каждой температуры (рис. 3). Немонотонный ход зависимости $m = f(T_s)$ свидетельствует об эволюции структуры. Минимум кривой подтверждает наличие фазового перехода в структуре [11]. В процессе роста при $T_s = 200^\circ\text{C}$ образец имел аморфную структуру, с увеличением T_s происходит переход при $T_s = 365^\circ\text{C}$ в кристаллическую структуру с формированием наноразмерных кристаллов графитовой и алмазоподобной фаз, последняя легирована кобальтом.

Вывод

На основании проведенных исследований дифракционных картин от пленок $\text{CN}_x\text{--Co}$ показано, что для них характерно наличие двух гало, сопоставимых по интенсивности с появлением на втором гало линий при повышении температуры роста $T_s > 360^\circ\text{C}$. Эти результаты доказывают закономерность формирования в пленках двухфазной наноразмерной структуры с упорядоченным расположением химических элементов типа гетерофазного расслоения в виде кластеров размером (20–50 Å) основной ($\text{CN}+\text{Co}_y$) и примесной ($\text{Co}+\text{CN}_y$) фаз.

Выявлены концентрационные и кристаллографические фазовые переходы, происходящие при повышении температуры роста $T_s > 200^\circ\text{C}$ в пленках $\text{CN}_x\text{--Co}$.

Список литературы

- [1] Иванов-Омский В.И., Ястребов С.Г., Голубок А.О. и др. // ПЖТФ. 1998. Т. 24. № 20. С. 186–189.
- [2] Сморогонская Э.А., Звонарева Т.К., Иванова Е.И. и др. // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 9. С. 1579–1589.
- [3] Hu J., Yang P., Lieber C.M. // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 57. N 6. P. 3185–3191.
- [4] Li D., Chung Y., Wong M.J. // Appl. Phys. 1993. Vol. 74. P. 219–223.
- [5] Sjostrom H., Stafstrom S. // Phys. Rev. Lett. 1994. Vol. 49. N 7. P. 1336–1341.
- [6] Окунев В.Д., Самойленко З.А. // ПЖЭТФ. 1986. Т. 43. № 1. С. 24–27.
- [7] Бакай А.С. // Поликристаллические аморфные тела. М., Энергоиздат, 1988. 194 с.
- [8] Окунев В.Д., Самойленко З.А. // ФТТ. 1989. Т. 13. Вып. 9. С. 257–260.
- [9] Окунев В.Д., Самойленко З.А. // ПЖЭТФ. 1991. Т. 53. № 1. С. 42–47.
- [10] Кривоглаз М.А. // Электронная структура и электронные свойства металлов и сплавов. М.: Наука, 1988. С. 3–39.
- [11] Китайгородский Л.И. // Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.: Наука, 1952. 588 с.