

ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНOK ЛАЗЕРНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ

В.К.Гончаров¹⁾, М.В.Пузырев¹⁾, В.Н.Попок²⁾

¹⁾ НИИ прикладных физических проблем им. А.Н.Севченко, ул. Курчатова, 7, Минск, 220064, Беларусь, тел. 017-2775644, e-mail: sikolenko@pfp.bsu.unibel.by

²⁾ Белорусский государственный университет, пр. Ф.Скорины, 4, Минск, 220050, Беларусь, тел.: 017-2687065, e-mail: popok@phys.bsu.unibel.by

Предложена оригинальная установка и методика синтеза углеродных пленок путем испарения с помощи лазерного импульса поверхности углеродного источника и последующего осаждения пленок на сторонней подложке. Представлены данные ЭПР исследований полученных пленок в зависимости от условий синтеза. Продемонстрирована возможность создания углеродных пленок с различной степенью структурного совершенства, вплоть до алмазоподобных.

I. Введение

Проблема синтеза углеродных материалов с высокой степенью структурного совершенства является актуальной задачей материаловедения для разработки новых материалов электронной и оптической техники, а также упрочнения поверхностей и решения ряда других задач. Часто возникает задача реализации этих материалов в виде пленок. Такие пленки должны обладать хорошими оптическими свойствами, высокой адгезией к подложке, стойкостью к агрессивным средам. Всем этим требованиям в значительной степени удовлетворяют алмазоподобные пленки.

В настоящее время алмазоподобные пленки получают деструкцией углеводородов в тлеющем ВЧ-разряде, распылением графита ионами инертного газа с помощью дуоплазмотрона с сепарацией пучка по энергиям и т.д. При любом источнике осаждения наличие в пучке ионов углерода с энергией 50 эВ приводит к смещению процесса в сторону образования графита. Применение подобных источников при получении качественных пленок налагает высокие требования на вакуум, энергетические характеристики потока, температуру подложки и т.п. Наличие любого постороннего газа приводит к захвату его пленкой и как следствие к ее дефектности.

В последнее время появилось ряд работ, свидетельствующих о возможности синтеза алмазоподобных пленок с помощью лазерного излучения [1-3]. Использование лазеров в качестве источников испарения графита имеет такие весомые преимущества, как чистота и точность процесса осаждения пленки. Использование импульсных лазеров позволяет снизить требования к вакууму из-за малого времени взаимодействия. Испарение с помощью импульсного Nd-лазера дает возможность получать углеродные пленки с высокой степенью структурного совершенства. Поэтому задачей настоящей работы ставилось апробация установки для синтеза углеродных пленок и исследование получаемых структур методом ЭПР с целью их предварительной идентификации.

II. Установка для синтеза

Для синтеза углеродных пленок использовалась специально сконструированная лазерная установка. В результате взаимодействия лазерного излучения с поверхностью углеродной мишени происходит образование эрозионной лазерной плазмы и последующее осаждение углеродной пленки на поверхности подложки (металл, диэлектрик, полупроводник). Установка состоит из вакуумной камеры, источника лазерного излучения, системы, фокусирующей пятно облучения, и системы синхронизации (см. рис.).

Источником лазерного излучения в установке служит рабочее тело 4, которым является стержень из неодимового стекла ГЛС-6. Длина волны лазерного излучения $\lambda=1,06$ мкм; длительность импульса ~ 50 нс; энергия импульса до 9 Дж. Контроль энергии импульса лазерного излучения осуществляется калориметром 6 с помощью делительной пластины 19, ответвляющей из лазерного луча фиксированную долю излучения. Контроль формы и длительности импульса осуществляется с помощью фотоэлемента 7 и скоростного осциллографа 17. Фокусировка лазерного излучения с хорошей равномерностью по пятну облучения обеспечивается диафрагмой 8 и линзой 9, формирующей изображение диафрагмы на углеродной мишени 11. Юстировка всей оптической схемы установки осуществляется с помощью юстировочного лазера 1 и делительной пластины 20, которая перед лазерным воздействием выводится из резонатора.

Система синхронизации установки 14 осуществляет режим генерации лазерного излучения с модулированной добротностью, а также синхронизацию лазерного импульса с другими быстропротекающими процессами путем подачи сигнала через генератор задержки импульса 15 на блок питания лазера 16.

Вакуумная камера 13 изготовлена специально для лазерного напыления покрытий. В конструкции камеры предусмотрено несколько окон, одно из которых 10, служит для ввода лазерного луча в камеру. В камере расположены крепления для углеродной мишени 11 и подложки 12, которые позволяют изменять геометрию напыления пленки в широких пределах и осуществлять юстировку мишени относительно лазерного луча. Вакуум в камере может достигать $1 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст



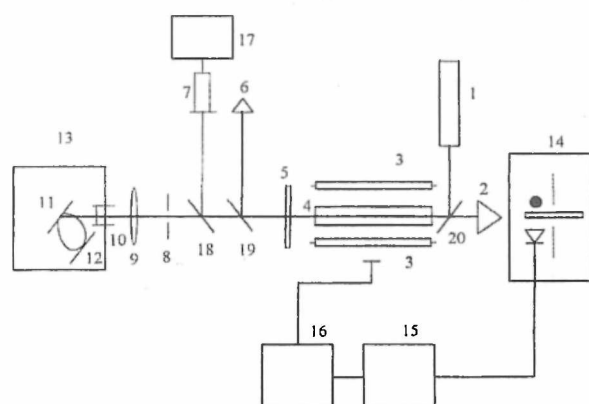


Рис. Схема экспериментальной установки
1 – юстировочный лазер; 2 – призма полного внутреннего отражения; 3 – лампы накачки; 4 – рабочее тело лазера; 5 – полупрозрачное зеркало; 6 – колориметр; 7 – фотоприемник; 8 – диафрагма; 9 – линза; 10 – окно; 11 – графитовая мишень; 12 – подложка; 13 – вакуумная камера; 14 – блок синхронизации; 15 – схема задержки импульса; 16 – блок питания; 17 – скоростной осциллограф; 18 – 20 – светоделительные пластинки.

III. Методика эксперимента

Для синтеза пленок углеродная мишень размещалась под углом 45° по отношению к оси пучка воздействующего излучения Nd-лазера. Параллельно мишени на некотором расстоянии от мишени размещалась подложка. В качестве подложки использовались различные материалы: предметное стекло, кремний, ситал, кварц. Для выбора наиболее оптимальных режимов нанесения углеродных пленок изменялись различные параметры – расстояние от графитовой мишени до подложки, энергия воздействующего лазерного излучения (1,5-9,0 Дж), количество моноимпульсов. Все эксперименты проводились при вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ Торр.

Исследования осаждаемых пленок проводились методом ЭПР на спектрометре Varian E112 в X-диапазоне по стандартной методике [4]. Измерения осуществлялись при комнатной температуре. Концентрация парамагнитных центров (ПЦ) в имплантированных пленках рассчитывалась исходя из известной концентрации ПЦ эталонного образца.

IV. Результаты и обсуждение

В результате исследований обнаружено, что структура формирующейся на поверхности подложки пленки существенно зависит от вида материала и условий лазерного осаждения. Ряд интересных результатов было получено на стеклянной подложке. При осаждении пленки в результате воздействия двух импульсов лазерного излучения (энергии 12 и 8 Дж) формировалась тонкая пленка (оценочная толщина - несколько десятков нм). В спектре ЭПР зафиксирован синглетный изотропный сигнал с $g=2,0036$ при шири-

не линии $\Delta H=7,5$ Гс. Данный сигнал приписывается ПЦ, обусловленным π -электронами, частично локализованными на поверхностных состояниях графита - одной из аллотропных форм углерода. Концентрация ПЦ составляла $\sim 10^{19}$ спин/г. Таким образом можно заключить, что при данном режиме синтеза происходит формирование тонкой пленки графита. К сожалению, степень адгезии пленки к подложке невелика.

Уменьшение энергии лазерного воздействия приводит к трансформации спектров ЭПР образующихся пленок. Так, например, в результате воздействия 20 импульсов энергией 2,5 Дж формируются пленки, в спектре ЭПР которых наблюдается изотропный сигнал с $g=2,0025$ при ширине линии $\Delta H=5,5$ Гс. Близость данного g -фактора к g -фактору свободного электрона (2,0023) свидетельствует о наличии ПЦ, обусловленных неспаренными или делокализованными электронами углерода в одной из его аллотропных форм. Аналогичный сигнал наблюдался для ряда полимерных материалов, модифицированных радиационной и термической обработкой, а также для алмазоподобных пленок [5,6]. Поэтому одного метода ЭПР недостаточно для идентификации синтезированной пленки и необходимо использование иных методов анализа, что станет задачей последующих исследований.

V. Заключение

Таким образом, в результате проведенной работы опробована установка для синтеза тонких углеродных пленок. Методом ЭПР проконтролированы парамагнитные характеристики получаемых материалов. Показана возможность синтеза различных углеродных материалов путем изменения условий синтеза, в частности энергии лазерного излучения, количества импульсов, геометрии эксперимента и т.п. Полученные данные свидетельствуют о перспективах формирования на различных подложках тонких алмазоподобных пленок, которые могут быть использованы в материаловедческих отраслях.

Список литературы

1. Qian F., Singh R.K., Dutta S.K., Pronko P.P. // Appl. Phys. Lett. - 1995. - V.67. - P.3120.
2. Достанко А.П., Ширипов В.Я., Федосенко Г.Н. и др. // Известия АНБ, сер. физ.-мат. наук. - 1996. - №1. - С.58.
3. Yamamoto K. et al // Appl. Phys. A. - 1999. - V.66. - P.115.
4. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. - М.: Мир, 1975. - 548 с.
5. Оджавев В.Б., Козлов И.П., Попок В.Н., Свиридов Д.В. Ионная имплантация полимеров. - Мн.: БГУ, 1998. - 197 с.
6. Talbot-Ponsonby D.F., Newton M. E., Baker J.M. et al // J. Phys.: Condens. Matter. - 1996. - V.8. - P.837.

CARBON FILMS FORMATION USING LASER DEPOSITION

V.K.Goncharov¹⁾, M.V.Puzyrev¹⁾, V.N.Popok²⁾

¹⁾ *Institute of Applied Physics Problem, Kurchatov Str. 7, Minsk 220064, Belarus*
e-mail: sikolenko@pfp.bsu.unibel.by

²⁾ *Belarusian State University, F. Skorina Av. 4, Minsk 220050, Belarus*
e-mail: popok@phys.bsu.unibel.by

Synthesis of carbon materials with great extent of structural perfection is an actual problem of electronic and optical technology, strengthening of surfaces etc. Recent years the diamond-like films are widely used for these purposes.

Recently high quality diamond-like carbon films with microhardness comparable to natural diamond have been produced using laser deposition [1-3]. Employing of lasers bring such advantages as a cleanness and accuracy of carbon film deposition. Pulsed laser irradiation allows to decrease demands to the vacuum too.

The special equipment with Nd-glass laser was used for carbon films synthesis in our case. Deposition of the carbon film on the substrate is carried out from erosion laser plasma formed as a result of interaction of laser radiation with the carbon target. The equipment consists of a vacuum chamber, laser source, focuser and synchronization system (see fig.)

The carbon target is situated under 45 degree to the axle of the laser beam. The substrate is placed in parallel to the target. Thin glass, silicon, pyroceramic and quartz wafers were used as substrates. Distance between the target and substrate, energy of laser radiation, number of impulses are varied for reaching of optimal synthesis regimes. Vacuum was $5 \cdot 10^{-5}$ torr.

The ESR studies of the synthesized films were carried out using the X-band spectrometer Varian E112 at room temperature [4]. Concentration of paramagnetic centers (PC) is calculated using standard samples.

It was found that the structure of the formed films depends strongly on the regime of synthesis and nature of the substrate. Interesting results was obtained on the glass substrate. After two laser impulses (energies of 12 and 8 J) the thin (some tens of nm) film is formed. The ESR spectrum of the film exhibits the singlet isotropic signal with $g=2,0036$. The line width is 7,5 G. This signal can be caused by localized π -electrons of carbon situated in the surface layer of graphite that is one of allotropic form of carbon. The PC concentration is about 10^{19} spin/g. We can suppose that the thin film of graphite is synthesized at above mentioned conditions.

At lower energies and greater numbers of laser impulses the ESR spectra are transformed. For example, after synthesis at 2,5 J and 20 impulses we obtained films for which the singlet isotropic signal with $g=2,0025$ and line width of 5,5 G is observed. The similar signal was found for diamond-like films [5, 6]. But using only the ESR method is not enough for identification of created films.

In conclusion, the equipment for laser deposition of thin carbon films was tested. Using the ESR method the paramagnetic parameters of the films was investigated. The possibility of different carbon materials formation by changing of synthesis regimes is demonstrated.

