

ЭПР-ИССЛЕДОВАНИЕ АЛМАЗОПОДОБНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК, ФОРМИРУЕМЫХ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА РАЗЛИЧНЫЕ ГРАФИТОВЫЕ МИШЕНИ

И.И. Азарко¹⁾, В.К. Гончаров²⁾, И.А. Карпович¹⁾, В.Б. Оджаев¹⁾, М.В. Пузырев²⁾, П.В. Толстых¹⁾

¹⁾ Физический факультет БГУ, пр. Ф. Скорины 4, Минск 220050, Беларусь

тел. +375-17-2095109 e-mail: azarko@bsu.by

²⁾ НИУ Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко БГУ, ул. Курчатова 7, Минск 220108, Беларусь, тел: +375-17-2125644 e-mail: puzyrev@bsu.by.

Алмазоподобные углеродные пленки на кремнии и стекле получали лазерно-плазменным методом. В экспериментах использовался импульсный неодимовый лазер (длина волны 1,06 мкм) для облучения нескольких типов углеродной мишени. Метод электронного парамагнитного резонанса применялся для изучения структуры данных покрытий. Для всех образцов выявлен сигнал со значением g – фактора, равным 2,0023. Показано, что увеличение температуры подложки приводит к перегруппировке межзеренных ростовых дефектов, что способствует формированию менее дефектных пленок. Выявлена зависимость парамагнитных свойств формируемых алмазоподобных пленок от совершенства структуры источника графита.

Введение

Огромные потоки энергии зачастую создают непреодолимые проблемы при работе мощных электронных устройств без эффективного охлаждения. Одним из способов повышения отвода тепла является напыление алмазоподобной углеродной пленки (АУП) на устройство или же формирование функциональных элементов непосредственно в алмазной матрице. Помимо высокой теплопроводности алмаз имеет низкий коэффициент термического расширения, сравнимый с коэффициентом для кремния. Данные приборы будут также незаменимы при эксплуатации в условиях радиационного воздействия и химически агрессивной среде.

Поэтому синтезу углеродных пленок различного структурного состояния и состава уделяется постоянное внимание и лазерно-плазменное осаждение в вакууме занимает не последнее место среди различных методов получения алмазоподобных пленок. В данном случае осуществляется контроль дефектно-примесного состава осаждаемого материала и используемой подложки. Целью настоящей работы является изучение влияния структуры источника атомов углерода, а также энергии импульса излучения неодимового лазера и состояния подложки на парамагнитные свойства формируемых пленок.

Порядок проведения эксперимента

Для осаждения алмазоподобных углеродных пленок применялся YAG:Nd³⁺ лазер фирмы Lotis-TII с частотой следования лазерных импульсов 5 Гц. Лазерное излучение длиной волны $\lambda = 1064$ нм и длительностью импульса $\tau = 20$ нс фокусировалось с помощью линзы на мишень, в качестве которой использован графит марки УПВ-1-ТМО, структура которого близка к монокристаллическому природному графиту (образцы №1) и графит МГ10СЧ-7-3 (образцы №2). Из данной марки графита, но предварительно отожженного в вакууме при температуре 2000 °С в течение 2 часов были получены и пленки №3. Образцы №4 формировались из аналогично обработанного графита, только отжиг последнего проводился в атмосфере инертного газа. Выбранная мишень

устанавливалась под углом 45° к оси пучка воздействующего излучения в вакуумную камеру с давлением остаточных газов $(1,7 - 2,6) \cdot 10^{-3}$ Па. В направлении нормали к поверхности графита располагались стеклянные и кремниевые подложки, которые нагревались до температуры 500 К. Плотность мощности лазерного излучения составляла $(2,4 - 3,6) \cdot 10^8$ Вт/см².

Результаты и обсуждение

Дефектную структуру, как формируемых пленок, так и используемых подложек диагностировали методом ЭПР. Для всех образцов АУП выявлено наличие одиночных сигналов, регистрируемых как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота. В обоих случаях сигнал практически не насыщается вплоть до мощности СВЧ-излучения, равной 100 мВт. Снижение температуры до 77 К увеличивает интенсивность сигнала при неоднозначном поведении ширины линии ЭПР, дополнительных сигналов при этом выявлено не было, следовательно парамагнитные центры связаны прежде всего с дефектами непримесного типа. Помимо основных ростовых дефектов в алмазной матрице – дислокаций, необходимо учитывать и различные точечные дефекты [1].

Величина g -фактора пленок, сформированных на SiO₂ подложках, независимо от температуры осаждения, источника графита или совершенства структуры источника графита, близка к значению g -фактора свободного электрона, что характерно для алмазных материалов. Аналогичная величина g -фактора наблюдается и для пленок, полученных на кремниевой подложке, но только в случае ее нагрева. Для образцов же полученных без подогрева на спектре регистрируются сигналы с $g = 2,0045$. Осаждаемый алмазный конденсат может частично наследовать дефектность структуры подложки [2], но мы полагаем, что более существенную погрешность могут вносить собственные дефекты кремниевой поверхности с близкими значениями концентрации дефектов и $g = 2,0055$.

Абсолютная концентрация ПЦ в пленках рассчитывается с большой погрешностью, из-за гра-

бого определения толщины каждого конкретного образца, а, следовательно, и объема формируемого материала. На рис. 1 представлены зависимости числа дефектов в исследуемых образцах, полученных из различных марок исходного или предварительно отожженного графита на стеклянных подложках.

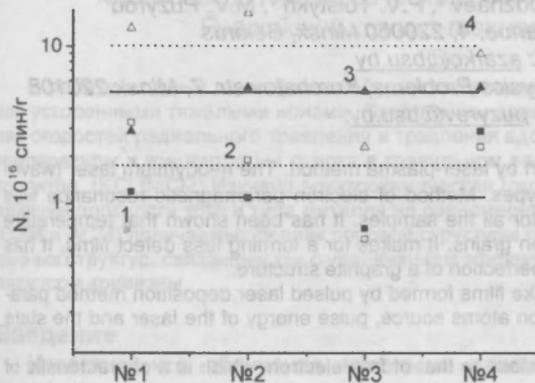


Рис. 1 Концентрации ПЦ в пленках, осажденных без подогрева (кривые 1,3) и с подогревом подложки (кривые 2,4); зарегистрированные при комнатной температуре (кривые 1,2) и при температуре жидкого азота (кривые 3,4). Плотность мощности лазерного излучения $2,8 \cdot 10^8$ Вт/см². Количество воздействующих импульсов 2000.

При отработке оптимальных режимов осаждения алмазных пленок нами не было выявлено зависимости параметров ЭПР сигналов от количества импульсов лазерного излучения в диапазоне от 1000 до 4000. Используемые условия осаждения не выявили также явной зависимости концентрации парамагнитных центров от мощности лазерного излучения в исследуемом диапазоне. Ранее [2] нами для образцов, синтезированных на стеклянных подложках, которые разогревались до температуры 473 К, было выявлено увеличение концентрации парамагнитных центров с ростом энергии лазерного излучения вплоть до 8 Дж. Наиболее чувствительными парамагнитными дефектами оказались к изменению температуры подложки. Как можно видеть на рис. 2 увеличение температуры подложки приводит к уменьшению ширины линии пленок, полученных в условиях вакуума. Подогрев подложки во время осаждения является дополнительным источником энергии, поэтому активизирует переход из метастабильной фазы в графитовую осаждаемых атомов углерода. Исключение составляют только образцы, полученные из графита, предварительно отожженного в атмосфере аргона. Внедренные ионы инертного газа уменьшают структурное совершенство графитовой мишени, следовательно для того чтобы выбить атом углерода из материала мишени требуется значительно меньше энергии, что в определенной мере нивелирует последствия подогрева подложки. Примесные атомы также увеличивают вероятность образования точечных дефектов в осаждаемом материале, что не только повышает ширину линии вследствие роста степени неоднородности локального

окружения ПЦ, но может привести и к графитизации.

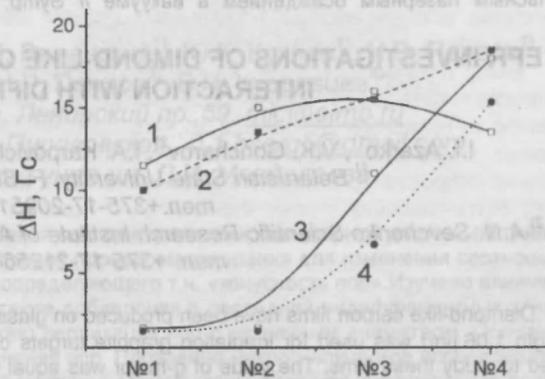


Рис. 2 Зависимости ширины линии ЭПР пленок, осажденных без подогрева (кривые 1,2) и с подогревом стеклянной подложки (кривые 3,4); зарегистрированные при комнатной температуре (кривые 1,3) и при температуре жидкого азота (кривые 2,4). Плотность мощности лазерного излучения $2,8 \cdot 10^8$ Вт/см². Количество воздействующих импульсов 2000.

Относительно узкая ширина линии может быть вызвана преимущественно взаимодействием дислокаций, увеличение ширины линии в алмазной матрице происходит при вовлечении точечных дефектов во взаимодействие

Заключение

Таким образом, в ходе выполнения данной работы было показано, что спектры исследованных материалов обусловлены наличием разорванных С-С связей, а увеличение температуры подложки приводит к перегруппировке межзеренных ростовых дефектов, что способствует формированию менее дефектных пленок.

Большие значения ширины линии ЭПР, помимо влияния подложки, могут быть связаны с увеличением степени неоднородности локального окружения парамагнитных центров, находящихся в окружении межслоевых и межзеренных ростовых дефектов, а также наличия включений неалмазных форм углерода.

Кроме того, примесные атомы попадая в приповерхностную область осаждаемого слоя, повышают его внутреннее напряжение, что способствует преобразованию sp^2 связанного углерода в sp^3 –гибридизованное состояние.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф06-198).

Список литературы

1. Самсоненко Н.Д., Зон В.Ш., Самсоненко С.Н., Сельская И.В. Температурные эффекты ЭПР некоторых примесных и структурных дефектов в природных алмазах // Сверхтвердые материалы. – 2000, №1. – с. 53-61.
2. Андреев В.Д. Начальная Т.А., Созин Ю.И. и др. Диагностика микроструктуры и фазового состава алмазных и алмазоподобных пленок // Техника средств связи. – 1991. – Вып.4, Серия Технология производства и оборудование. – с.18-30.

3. Азарко И.И., Гончаров В.К., Оджаяев В.Б., Партыка Я., Петров С.А., Пузырев М.В., Толстых П.В. ЭПР-диагностика алмазоподобных пленок, полученных импульсным лазерным осаждением в вакууме // Symp.

Proc. III Int. Symp. "New electrical and electronic technologies and their industrial implementation". Zakopane, Poland. -2003. - с.-23-25.

EPR INVESTIGATIONS OF DIMOND-LIKE CARBON FILMS FORMED AT LASER RADIATION INTERACTION WITH DIFFERENT GRAPHITE TARGETS

I.I. Azarko¹⁾, V.K. Goncharov²⁾, I.A. Karpovich¹⁾, V.B. Odzhaev¹⁾, P.V. Tolstykh¹⁾, M.V. Puzyrou²⁾

¹⁾ *Belarusian State University, F. Skorina Avenue, 4, 220050 Minsk, Belarus*

men. +375-17-2095109 e-mail: azarko@bsu.by

²⁾ *A.N. Sevchenko Scientific-Research Institute of Applied Physics Problems, Kurchatov str. 7, Minsk 220108*

men: +375-17-2125644 e-mail: puzyrev@bsu.by.

Diamond-like carbon films have been produced on glass and silicon by laser-plasma method. The neodymium laser (wavelength 1.06 μm) was used for irradiation graphite targets of several types. Method of electron paramagnetic resonance was used to study these films. The value of g-factor was equal to 2.0023 for all the samples. It has been shown that temperature increasing of a substrate lead to regrouping of growing defects between grains. It makes for a forming less defect films. It has been determined dependence of paramagnetic films properties from a perfection of a graphite structure.

The aim of the present paper was to investigate the thin diamond-like films formed by pulsed laser deposition method paramagnetic properties and their dependence on the structure of the carbon atoms source, pulse energy of the laser and the state of the substrate.

The g-factor of the films in study, formed on SiO_2 substrates, was close to that of free electron, which is a characteristic of diamond materials. This value did not depend on the deposition temperature, the type of the graphite source or the perfection of the structure of the source. An analogous value of g-factor was observed also for the films deposited on silicon substrates but only at their heating. The samples deposited without heating on silicon substrate the g-value of the registered ESR-signal was 2.0045. The diamond condensate deposited might partly follow the defects of the substrate [2], but we consider that self defects of the silicon substrate having close values of the defects concentration and $g=2.0055$ play a major role in the formation of the defects.

While working off the optimum performance of the diamond films deposition there was no ESR-signal dependence found on the number of laser pulses in the range of 1000 to 4000 pulses. There was no any explicit dependence found of the paramagnetic centers concentration on the energy of the laser pulse under the deposition conditions studied either.

It is shown in the present paper that the spectra of the materials in study are conditioned by the presence of the dangled C-C bonds and the temperature of the substrate increase causes rearrangement of the intergranular growth defects. This latter promotes the formation of less defective films. High values of the ESR line width may arise due to the increase of the heterogeneity of the local environment of the paramagnetic centers being positioned among interlayer and intergranular defects. Another reason for the wide ESR-line may be the presence of non diamond carbon forms inclusions. Moreover, the foreign atoms, falling into the surface region of the deposited layer, increase its inner tension. This causes the transformation of sp³-bonded carbon into sp³-hybridized state.