

ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ АЛМАЗОПОДОБНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ЛАЗЕРНО-ПЛАЗМЕННЫМ ОСАЖДЕНИЕМ

В.К. Гончаров, Г.А. Гусаков, Д.Р. Исмаилов, М.В. Пузырев*

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

С помощью Оже-электронной спектроскопии проведен анализ примесного состава и структуры алмазоподобных углеродных пленок, полученных методом импульсного лазерного осаждения ($\lambda = 1064$ нм, $\tau = 20$ нс) в вакууме ($p = 2,6 \cdot 10^{-3}$ Па) при различной плотности мощности лазерного излучения. Показано, что с ростом плотности мощности происходит изменение структуры осаждаемых покрытий от графитоподобной к алмазоподобной. Для алмазоподобной пленки на основании спектров пропускания в УФ- и видимом диапазоне произведена оценка ширины запрещенной зоны по методике Тауца.

Введение

За последнее десятилетие достигнут значительный прогресс в области практического использования алмазных и алмазоподобных углеродных пленок (АУП) в электронике и оптике, что, в свою очередь, стимулирует интерес к развитию новых пленочных технологий.

Метод лазерно-плазменного осаждения углеродных пленок открывает большие возможности для получения новых материалов с необычными свойствами. Он обладает преимуществом по сравнению с другими способами осаждения тонких пленок, так как при нанесении покрытий этим методом проще контролировать технологический режим получения осаждаемого покрытия. Кроме того, само лазерное излучение "стерильно" и позволяет получать материал с высокой степенью химической чистоты [1].

В настоящей работе приводятся результаты структуры и примесного состава АУП, выращенных методом лазерно-плазменного осаждения при различных значениях плотности мощности лазерного излучения.

Методика эксперимента

Для осаждения АУП применялся YAG:Nd³⁺ лазер LS-2137 фирмы Lotis-TII с частотой следования лазерных импульсов 5 Гц, длиной волны $\lambda = 1064$ нм и длительностью импульса $\tau = 20$ нс. Энергия лазерного импульса регистрировалась с помощью измерителя энергии ИМО-3. Для этого часть лазерного излучения посредством 10%-ой светоделительной пластины отводилась на головку измерителя. С помощью короткофокусной линзы это излучение фокусировалось в приемное окно головки. Для контроля стабильности лазера, измерения энергии излучения производились несколько раз: в начале и в конце эксперимента. Плотность мощности лазерного излучения в проведенных экспериментах варьировалась в интервале $2 \div 5 \cdot 10^8$ Вт/см². Длительность нанесения пленок во всех экспериментах была одинаковой и составляла 2000 лазерных импульсов.

Для ввода излучения в вакуумную камеру и его фокусировки на графитовую мишень использовались призма полного внутреннего отражения и длиннофокусная линза. Сходящийся лазерный луч, проходя через кварцевое окно камеры, падал на графитовую (99,99 % углерода) ми-

шень, расположенную перед фокальной плоскостью длиннофокусной линзы под углом 45° к оси луча. В камере поддерживалось давление остаточных газов около $2,6 \cdot 10^{-3}$ Па. В результате взаимодействия лазерного излучения с графитом, формировался расширяющийся плазменный факел, движущийся в вакууме в направлении нормали к поверхности мишени. Частицы углерода, содержащиеся в факеле, осаждались на подложки, которые располагались параллельно мишени на расстоянии 100 мм от нее. В качестве подложек использовались пластины размером 10x10 мм, изготовленные из кремния КДБ10 и кварцевого стекла. Мишень была изготовлена из графита МГ1ОСЧ7-3 и перед проведением процесса подвергнута дополнительной обработке в вакууме не хуже 10^{-2} Па при температуре 2273 К в течение 2 часов.

Исследование примесного состава и структуры полученных пленок проводилось при помощи сканирующего Оже-микроскопа PHI-660 фирмы Perkin-Elmer (США). Для наиболее точного определения энергетического положения и формы оже-линий использовался цилиндрический зеркальный анализатор с разрешением 0,2 %. Энергия первичных электронов лежала в диапазоне 3...5 кэВ. Ток и диаметр первичного электронного пучка контролировались и составляли 1 мкА и 1 мкм, соответственно. Рабочее давление в камере поддерживалось на уровне $10^{-9} - 10^{-10}$ Па. При использованных режимах регистрации спектров чувствительность элементного анализа была не хуже 0,1 – 0,2 ат.%. Для построения профилей распределения примесей по глубине проводилось травление поверхности образцов путем бомбардировки ионами Ag⁺. Энергия ионов Ag⁺ составляла 3 кэВ при токе 0,15 мкА и эффективном диаметре пучка 1,5 мм. При использованных режимах скорость травления составляла ~ 15 нм/мин.

Для пленок, нанесенных на подложки из кварцевого стекла проводились исследования поглощения света в УФ- и видимом диапазонах спектра при помощи спектрометра SPECORD M40 фирмы CarlZeiss.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 приведен дифференциальный Оже-спектр пленки, осажденной при мощности

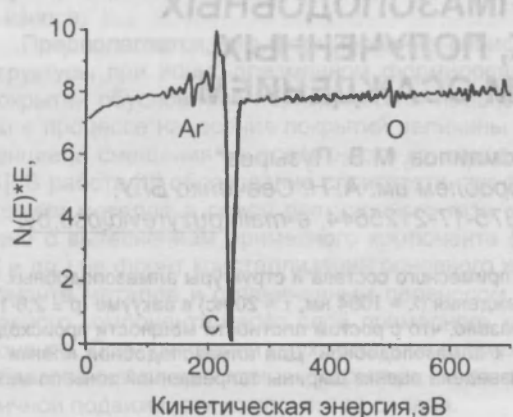


Рис. 1. Дифференциальный Оже-спектр пленки осажденной при плотности мощности лазерного излучения $2,6 \cdot 10^8$ Вт/см². Регистрация спектра производилась после удаления поверхностного слоя толщиной ~ 5 нм.

лазерного излучения $2,6 \cdot 10^8$ Вт/см². Спектр регистрировался после удаления поверхностного слоя толщиной ~ 5 нм. В данном образце кроме линии углерода регистрируются лишь следы кислорода (~ 1 ат.%) и аргона, ионы которого использовались для распыления поверхности пленки при проведении анализа. Данный результат говорит о высокой чистоте технологического процесса, используемого при осаждении исследуемых углеродных пленок.

На рисунке 2 а и б приведены профили распределения примесей в пленках, осажденных при мощности лазерного излучения $2,6 \cdot 10^8$ Вт/см² и $4,9 \cdot 10^8$ Вт/см². Для обеих пленок на границе с подложкой регистрируется наличие пика кислорода, хемосорбированного, скорее всего, уже на исходной поверхности подложек. Для пленки, осажденной при большей мощности лазерного излучения, дополнительно регистрируется примесь кремния, средняя концентрация которой составляет 3 ат.%. Кремний распределен равномерно по всей толщине пленки. Такое распределение примеси не характерно для диффузии с поверхности подложки в процессе нанесения пленки. Наиболее вероятное объяснение наблюдаемой картины – пористая структура пленки. Из рисунков также следует, что толщина исследованных пленок пропорциональна мощности лазерного излучения.

Кроме определения химического состава метод Оже-электронной спектроскопии позволяет получить ценную информацию о структуре исследуемых пленок. Известно [2], что KLL-спектры углерода содержат основной пик при $E = 270 \pm 0,5$ эВ, совпадающий для всех углеродных модификаций. Различия, определяющиеся видом углеродных связей, достаточно четко выражены и характеризуются видом спектра в области 230...260 эВ. На рисунке 3 приведены KLL-спектры углерода исследованных образцов. Хорошо видно, что в спектре пленки, осажденной при плотности мощности лазерного излучения

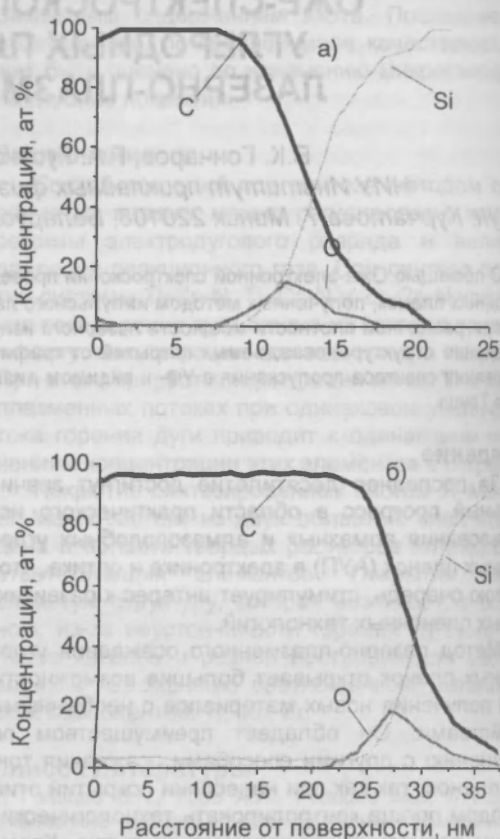


Рис. 2. Профили распределения примесей в АУП, выращенных методом лазерно-плазменного осаждения: а – плотность мощности лазерного излучения $2,6 \cdot 10^8$ Вт/см²; б – плотность мощности лазерного излучения $4,9 \cdot 10^8$ Вт/см².



Рис. 3. KLL-спектры углерода пленок, осажденных при различной плотности мощности лазерного излучения: 1 – $2,6 \cdot 10^8$ Вт/см²; 2 – $4,9 \cdot 10^8$ Вт/см².

$2,6 \cdot 10^8$ Вт/см², в отличие от образца, осажденного при большей плотности мощности, присутствует дополнительный пик с энергией $E = 253$ эВ. Такая форма спектра характерна для графита. Отсюда следует, что данный образец представляет собой графитоподобную углеродную пленку (i-C-пленка). Напротив, спектр пленки, осажден-

ной при мощности лазерного излучения $4,9 \cdot 10^8$ Вт/см², близок по форме к спектру алмаза. Таким образом, этот образец может быть охарактеризован как алмазоподобная углеродная пленка (а-С-пленка).

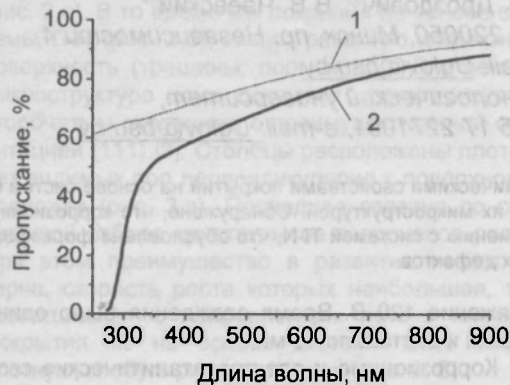


Рис. 4. Спектры пропускания углеродных пленок, осажденных при различной плотности мощности лазерного излучения: 1 - $2,6 \cdot 10^8$ Вт/см²; 2 - $4,9 \cdot 10^8$ Вт/см².

Оптические спектры пропускания пленки (рис. 4), полученной осаждением при мощности лазерного излучения $2,6 \cdot 10^8$ Вт/см², характеризуется плавным снижением прозрачности при смещении в коротковолновую область. Для пленки же, осажденной при ~ 2 раза большей плотности мощности, характерно наличие выраженного края поглощения вблизи $\lambda = 300$ нм. Такая форма спектра поглощения позволяет провести оценки оптической ширины запрещенной зоны. В случае неупорядоченного стеклообразного материала для этих целей обычно используется линейная аппроксимация Тауца [3, 4]. Полученное

при помощи аппроксимации значение ширины запрещенной зоны E_g для данной пленки равно 3,77 эВ. Принимая во внимание тот факт, что на основании [5] верхняя граница ширины запрещенной зоны для осажденных углеродных пленок равна 4,0 эВ, а поглощение в видимом диапазоне длин волн АУП в основном определяется графитоподобной фракцией [3], можно предположить, что полученные образцы обладают значительным содержанием sp^3 -связей. Этот результат хорошо согласуется с данными по структуре пленок, полученными методом Оже-электронной спектроскопии (см. рис.3).

Выводы

В результате проведенных экспериментов установлено, что плотность мощности лазерного излучения оказывает существенное влияние на структуру АУП, выращенных методом лазерно-плазменного осаждения. Так пленка, осажденная при плотности мощности лазерного излучения $2,6 \cdot 10^8$ Вт/см², имеет графитоподобную структуру. При увеличении плотности мощности ~ 2 раза, структура осаждаемых пленок становится алмазоподобной. Оптическая ширина запрещенной зоны в таких пленках превышает 3,7 эВ, что говорит о значительном процентном содержании sp^3 -связей в осаждаемых покрытиях.

Список литературы

1. M. P. Siegal, J. C. Barbour, P. N. Provencio et al. // Appl. Phys. Lett. – 1998. – Т.73, №6. – P.759.
2. В. И. Березкин. // ФТТ – 2001. – Т.43, №5. – С.930.
3. А. В. Васин, Л. А. Матвеева, А. М. Куцай. // Письма в ЖТФ. – 1999. – Т. 25, №24. – С.83.
4. J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu. // Phys. Stat. Sol. – 1966. – Т.15. – P. 627.
5. W. I. Milne. // Semiconductor science and technology. – 2003. – Т.18. – P.81.

AUGER SPECTROSCOPY OF THE DIAMOND-LIKE CARBON FILMS DEPOSITED BY LASER-PLASMA METHOD

V.K. Goncharov, G.A.Gusakov, M.V. Puzyrou, D.R. Ismailov,

A.N. Sevchenko Scientific-Research Institute of Applied Physics Problems BSU,

Kurchatov str. 7, Minsk, Belarus 220108, tel: +375-17-2125644 e-mail: puzyrev@bsu.by.

The analysis of the doped composition and structure of the diamond-like carbon films have been carried out by the Auger spectroscopy method. These films have been deposited by the pulse laser method ($\lambda = 1064$ nm, $\tau = 20$ ns). It has been shown the structure of the deposited films changed from graphite structure to diamond structure at power density increasing. The optical bandgap estimation using Tauc method were conducted on the base of the spectra in ultraviolet and visible range.