

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ МОЩНОСТИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАЩИТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДЕННЫХ ЛАЗЕРНО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ

В. К. Гончаров, Г. А. Гусаков, М. В. Пузырев, Л. В. Баран, М. П. Самцов

НИИ прикладных физических проблем им. А.Н.Севченко Белорусского Государственного университета, Минск, Беларусь, E-mail: rhusakou@rambler.ru

Интерес к исследованию тонких алмазоподобных углеродных пленок (АУП) обусловлен как с научной, так и с практической точки зрения. Сочетание износостойкости, высокого удельного сопротивления, химической инертности и оптической прозрачности позволяет рассматривать АУП в качестве универсального предохраняющего покрытия для использования в оптике и электронике. Однако, несмотря на большое количество публикаций, посвященных получению, экспериментальному и теоретическому исследованию свойств и механизмов роста углеродных пленок, до сих пор не полной ясности в вопросах влияния условий осаждения на характеристики получаемых покрытий. Не существует и общепризнанной модели, описывающей механизм образования АУП.

В настоящей работе проведен комплексный анализ структуры углеродных пленок (УП), осажденных лазерно-плазменным методом, в зависимости от плотности мощности лазерного излучения. Для осаждения УП использовался импульсный YAG:Nd³⁺ лазер с длиной волны $\lambda = 1064$ нм, длительностью импульса $\tau = 20$ нс и максимальной энергией импульса $E = 0,4$ Дж. В качестве источника углерода использовался высокоориентированный пиролитический графит. Пленки осаждались на подложки из монокристаллического кремния ориентации (100) и кварцевого стекла. Плотность мощности лазерного излучения варьировалась в диапазоне от $1 \cdot 10^8$ Вт/см² до $2,5 \cdot 10^9$ Вт/см² как за счет изменения энергии импульса, так и за счет изменения диаметра лазерного пятна. В процессе нанесения покрытий осуществлялось сканирование лазерного пучка по поверхности мишени путем вращения мишени вокруг своей оси. При проведении анализа осажденных покрытий использовались методы комбинационного рассеяния света (КРС), оптической спектроскопии, атомно-силовой микроскопии (АСМ) и наноиндентирования. Изучение микрорельефа и локальной жесткости поверхности УП проводилось с помощью атомно-силового микроскопа марки Solver P47 Pro (Россия). Размер структурных элементов определялся в полуконтактном режиме, при этом использовались кантилеверы с радиусом закругления острия зонда менее 3 нм. Для изучения локальной жесткости образцов применялся метод модуляции силы и зонды с радиусом закругления 10 нм. Спектры КРС регистрировались с использованием спектрометра модели 1403 фирмы Spex (США). Возбуждение проводилось с помощью аргонового лазера с длиной волны 514,5 нм. Спектры поглощения света в УФ- и видимом диапазоне спектра регистрировались с использованием спектрофотометра Cary300 фирмы Varian (США). Измерения микротвердости проводились на динамическом ультрамикротвердометре Shimadzu DUN-202 (Япония) с применением трехгранного алмазного индентора с Берковича.

Спектры КРС УП, как правило, представляют собой композицию двух широких перекрывающихся полос с максимумами в диапазонах $1520 \dots 1600$ см⁻¹ (G-пик) и $1300 \dots 1400$ см⁻¹ (D –пик) [1]. Согласно подходу [1], уменьшение соотношения ин-

тенсивностей D и G-пиков ($I(D)/I(G)$) в спектре КРС, а также увеличение полуширины G-пика и смещение его максимума в сторону больших частот говорит об увеличении доли sp^3 -связанного углерода в пленке. Спектры КРС полученных в данной работе углеродных пленок приведены на рисунке 1. Декомпозиция спектров КРС в диапазоне $1000...1800\text{ см}^{-1}$ производилась по методике [1] с использованием функции Брейта – Вигнера - Фано для G-пика и функции Лоренца для D-пика. Изменения основных параметров спектров КРС с ростом плотности мощности лазерного излучения приведены на рисунках 2 и 3.

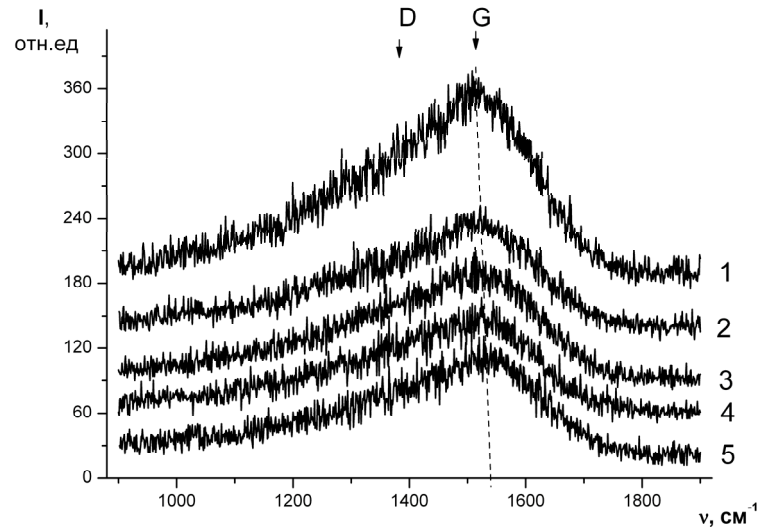


Рис.1. Спектры КРС углеродных пленок, осажденных при различной плотности мощности лазерного излучения: 1 – $2 \times 10^8\text{ Вт/см}^2$; 2 – $3 \times 10^8\text{ Вт/см}^2$; 3 – $4,1 \times 10^8\text{ Вт/см}^2$; 4 – $6,7 \times 10^8\text{ Вт/см}^2$; 5 – $2,5 \times 10^9\text{ Вт/см}^2$

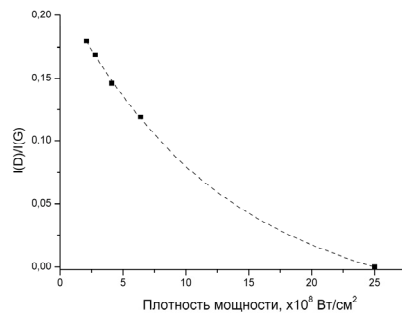


Рис.2. Зависимость соотношения интенсивностей D и G-пиков в спектрах КРС от плотности мощности лазерного излучения

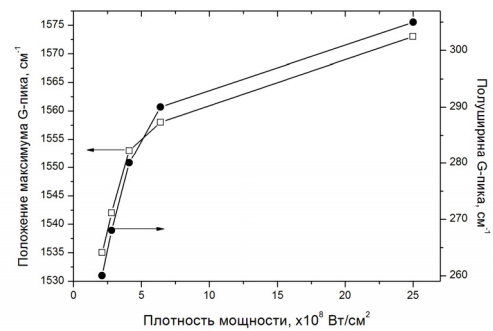


Рис.3. Зависимость полуширины и положения максимума G-пика в спектрах КРС от плотности мощности лазерного излучения

Из данных КРС следует, что среднее содержание sp^3 -связанного углерода в пленках, осажденных лазерно-плазменным методом, увеличивается с ростом плотности мощности лазерного излучения в интервале от $1 \cdot 10^8$ Вт/см² до $2,5 \cdot 10^9$ Вт/см². Переход к осаждению пленок с преимущественным содержанием sp^3 -связанного углерода происходит ($I(D)/I(G) = 0$) в интервале плотностей мощности от $7 \cdot 10^8$ Вт/см² до $2,5 \cdot 10^9$ Вт/см².

Описанные выше результаты согласуются с данными по изменению микротвердости и оптической прозрачности УП с ростом плотности мощности лазерного излучения (рисунки 4 и 5). Хорошо видно, что в интервале плотностей мощности лазерного излучения от 2 до $6,7 \cdot 10^8$ Вт/см² наблюдается существенное (~ в 4 раза) увеличение микротвердости покрытий. Дальнейшее увеличение плотности мощности приводит лишь к незначительному росту микротвердости. Сходная картина наблюдается и для изменения оптической прозрачности УП с ростом плотности лазерного излучения (рисунок 5).

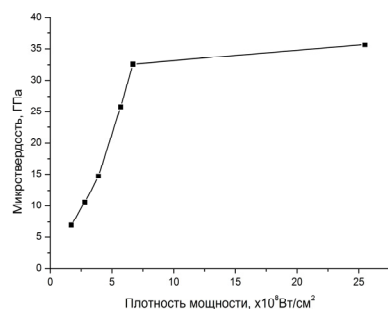


Рис. 4. Зависимость микротвердости углеродных пленок от плотности мощности лазерного излучения

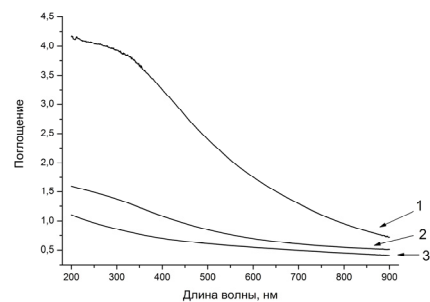
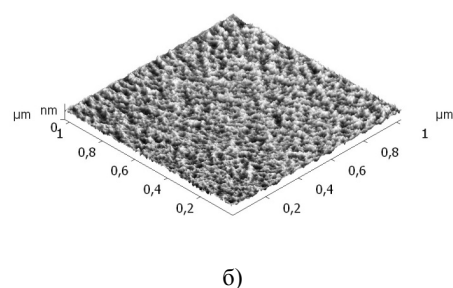
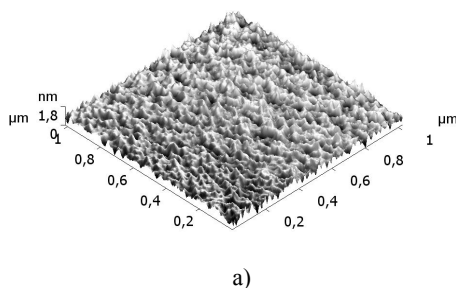


Рис. 5. Спектры поглощения света углеродных пленок, осажденных при различной плотности мощности лазерного излучения: 1 – $2 \cdot 10^8$ Вт/см²; 2 – $6,7 \cdot 10^8$ Вт/см²; 3 – $2,5 \cdot 10^9$ Вт/см²



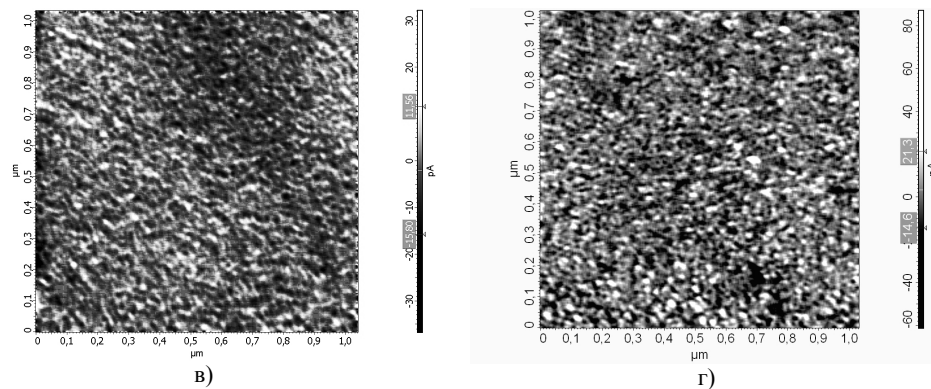


Рис.6. АСМ-изображения углеродных пленок, осажденных при различной плотности мощности лазерного излучения: (а,б) рельеф поверхности пленки; (в,г) распределение локальной жесткости; (а,в) - 2×10^8 Вт/см²; (б,г) - $2,5 \times 10^9$ Вт/см²

Результаты исследований УП методом АСМ приведены на рисунке 6. Все исследованные пленки имели гладкую однородную поверхность (рисунок 6 а,б). Средне-квадратичные значения шероховатости плавно уменьшались с ростом плотности мощности от 0,2 до 0,08 нм. Шероховатость порядка 0,1 нм характерна для АУП с высоким содержанием sp^3 -связанного углерода [2]. На рисунках 6 в и г приведены полученные в режиме модуляции силы распределения локальной жесткости по поверхности углеродных пленок, осажденных при различных плотностях мощности лазерного излучения. Светлые участки на изображении соответствуют областям с более высоким модулем упругости. Видно, что исследованные образцы имеют выраженную неоднородную структуру. Области с различными механическими характеристиками (т.е. с различным содержанием sp^3 -связанного углерода) достаточно четко ограничены и имеют размер в интервале от 10 до 50 нм. С ростом плотности мощности наблюдается увеличение числа и размеров областей с высоким модулем упругости, а также усиливается контраст между областями с различными механическими характеристиками. Данный результат также свидетельствует о росте содержания sp^3 -связанного углерода в осаждаемых покрытиях с увеличением плотности мощности лазерного излучения.

Полученные в настоящей работе зависимости характеристик УП, осаждаемых лазерно-плазменным методом, от плотности мощности лазерного излучения хорошо согласуются с результатами других авторов (например, [3]). Особый интерес представляют данные о структуре покрытий, полученные нами при помощи метода АСМ в режиме модуляции силы. Наличие в структуре УП четко выраженных областей размером несколько десятков нанометров с высоким содержанием sp^3 -связанного углерода свидетельствует в пользу модели [4,5], согласно которой образование структуры аморфного алмаза происходит в термоупругих пиках – наноразмерных областях вблизи траектории иона в веществе, где сосредоточена термализованная энергия иона. По данным [5] в случае ионов $^{12}C^+$ благоприятным для образования алмазной фазы является диапазон энергий от 25 до 300 эВ. Ионы с такой энергией вполне могут присутствовать в углеродной плазме, образующейся при лазерной абляции графита. Однако, для окончательного ответа на вопрос о механизмах образо-

вания АУП при лазерно-плазменном осаждении необходимы дополнительные исследования, и прежде всего, исследования влияния плотности мощности лазерного излучения на кинетику углеродной плазмы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ferrari, A.C.* Interpretation of Raman Spectra of disordered and amorphous carbon / A.C. Ferrari and J. Robertson // Phys. Rev. B. 2000. V.61. P.14095.
2. *Casiraghi, C.* Dynamic Roughening of Tetrahedral Amorphous Carbon / C.Casiraghi [et.al.] // Phys. Rev. Lett. 2003. V.91. P.226104.
3. *Bonelli, M.* Structure and mechanical properties of low stress tetrahedral amorphous carbon films prepared by pulsed laser deposition/ M. Bonelli [et.al.] //Eur.Phys.J.B. 2002. V.25. P.269.
4. *Hofsäss, H.* Cylindrical spike model for formation of diamondlike thin films by ion deposition/ H. Hofsäss [et.al.] // Appl. Phys. A. 1998. V.81. P.1351.
5. *Калиниченко, А.И.* Структурная перестройка углеродной мишени в термоупругих пиках ионов $^{12}\text{C}^+$ и $^{40}\text{Ar}^+$ низких энергий/ А.И.Калиниченко [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. 2005. №3. С.182.