

УДК 533.9:621.373.826

С.А. ПЕТРОВ, Г.В. ШАРОНОВ

ОСАЖДЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК ИЗ ЛАЗЕРНО-ЭРОЗИОННОЙ ПЛАЗМЫ В ВАКУУМЕ

Scientific researches of structure and optical properties of the thin films, deposited in vacuum on the hot glass substrates by evaporating of graphite with the help of impulsive laser irradiation of nanosecond duration with the density of power below the degree of ionization of laser-erosive plasma, were conducted by the methods of transmission electron microscopy, electronic paramagnetic resonance and optical spectroscopy.

Синтез однородных наноструктурных алмазоподобных пленок (АПП) приборного качества, в частности методом импульсного лазерного испарения графита в вакууме, является актуальной проблемой. В связи с этим необходимо решить ряд технологических задач, среди которых контроль примесного состава осажденных АПП.

В последние годы наметилась тенденция получения наноструктурных алмазоподобных пленок, поскольку наночастицы повышают абразивную стойкость осажденных слоев [1, 2]. Это связано с перспективами использования АПП в технике в качестве просветляющих и защитных покрытий элементов оптических устройств, а также диэлектрических слоев в МДП-структурах [3–6].

Целью настоящей работы являлось исследование методами просвечивающей электронной дифракции (ПЭД) и микроскопии (ПЭМ), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и оптической спектроскопии структуры и оптических свойств тонких пленок, осажденных в вакууме на горячие стеклянные подложки путем испарения графита импульсным лазерным излучением наносекундной длительности с плотностью мощности ниже порога ионизации лазерно-эрозионной плазмы.

Материал и методика

Исследовавшиеся пленки были получены на установке лазерно-плазменного напыления, представленной на рис. 1. Для получения плазмы использовался импульсный неодимовый лазер с $\lambda = 1,06$ мкм, длительностью импульса генерации по полувысоте 30 нс и энергией $E = 2\div 8$ Дж. При помощи оптической системы на графитовой мишени формировалось лазерное пятно с четкими краями и практически однородным распределением плотности лазерной энергии. Площадь пятна облучения ≈ 254 мм². Мишень устанавливалась в вакуумную камеру с давлением остаточных газов $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па под углом 45° к оси пучка воздействующего излучения. В направлении нормали к поверхности облучаемого вещества на расстоянии 100 мм располагались стеклянные подложки толщиной 1,2 мм. Пленки напылялись на стеклянные подложки, нагретые до температуры 500 К. Каждому значению энергии соответствовало облучение серией моноимпульсов в количестве 100.

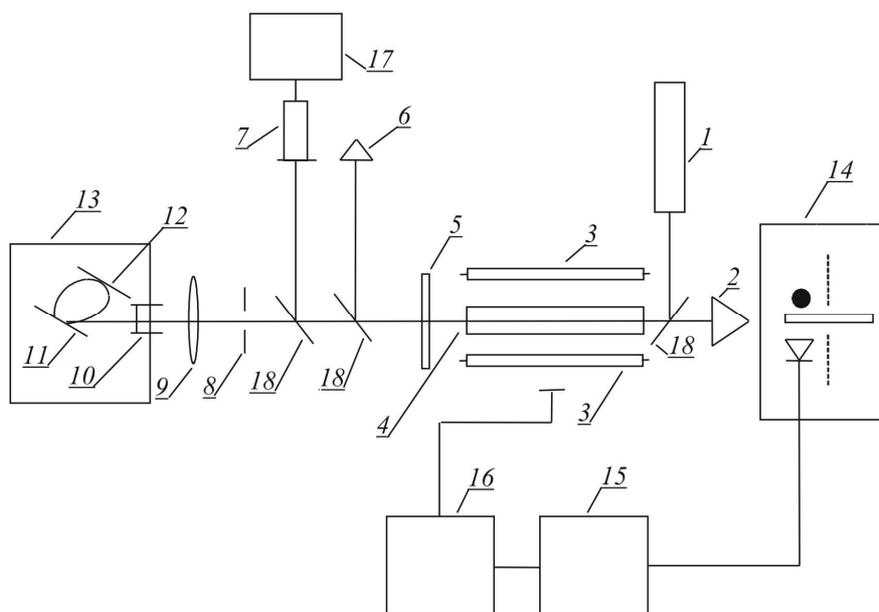


Рис. 1. Блок-схема установки лазерно-плазменного напыления алмазоподобных углеродных пленок:

1 – юстировочный лазер ЛГН-207А, 2 – призма полного внутреннего отражения, 3 – лампы накачки ИФП-20000, 4 – неодимовое стекло ГЛС-6, 5 – выходное зеркало, 6 – калориметр ИМО-3, 7 – фотоземлет ФК-19, 8 – диафрагма, 9 – линза, 10 – входное окно вакуумной камеры, 11 – графитовая мишень, 12 – подложка, 13 – вакуумная камера, 14 – система синхронизации, 15 – генератор сигналов Г5-63, 16 – блок питания лазера, 17 – осциллограф С7-10Б, 18 – светоделительные пластинки

Спектры пропускания осажденных слоев в УФ-, видимом и ИК-диапазонах снимались на двухлучевом спектрометре «SPECORD» модели М 40 61 NIR. Их структуры анализировались с помощью просвечивающего электронного микроскопа «HITACHI» при ускоряющем напряжении 100 кВ и спектрометра «VARIAN E112». ЭПР-спектры снимались при температурах комнатной и жидкого азота. Концентрация парамагнитных центров (ПЦ) в синтезированных пленках рассчитывалась на основании известной концентрации ПЦ эталонного образца с учетом оценки толщины осажденного слоя.

Результаты и их обсуждение

ПЭД-исследования осажденных пленок на разогреваемых до 500 К стеклянных подложках показали, что при всех значениях $E = 2\div 8$ Дж слои имеют аморфную алмазоподобную структуру углерода, о чем свидетельствует присутствие на электронограммах пары размытых диффузных колец: (111) – $d^* = 0,207 \pm 0,003$ нм и (311) – $d^* = 0,108 \pm 0,003$ нм, где d^* – эффективное межплоскостное расстояние (рис. 2 а).

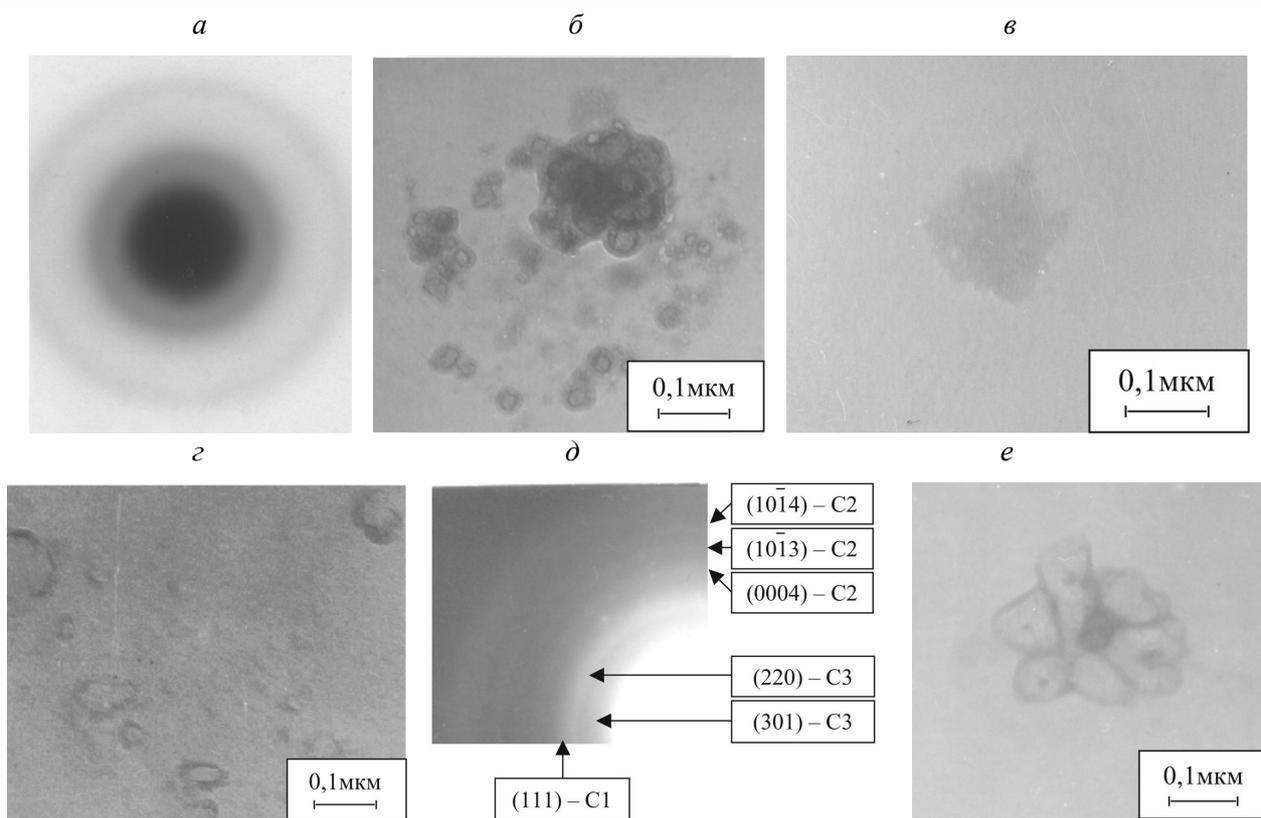


Рис. 2. Электронограммы (а, д) и ПЭМ-микрофотографии (б, в, з, е) осажденных алмазоподобных пленок путем воздействия на графит наносекундных лазерных моноимпульсов с $\lambda = 1,06$ мкм при разных энергиях: а, б – 3 Дж, в – 4, з – 5, д, е – 8 Дж; С1 – алмазоподобная структура углерода, С2 – вюрцитная фаза графита, С3 – чаоит

При $E = 2$ Дж получены тонкие прозрачные (неграфитизированные) аморфные АПП. Процесс графитизации приповерхностного слоя АПП наблюдается при воздействии на графитовую мишень лазерного излучения с энергией $E = 3$ Дж, что отмечается также и визуально как потемнение напыленной пленки. На ПЭМ-картине (рис. 2 б), полученной для данной пленки, видны включения графита округлой или ограненной формы (глобулярная или гранная морфология) размером от 1 до 50 нм, а также их чешуйчатые агрегаты диаметром $140 \div 240$ нм.

В экспериментах с $E = 4$ Дж на электронных микрофотографиях обнаружены темные графитовые пятна диаметрами до 200 нм, в которых контрастно выделяются светлые пирамидальные кристаллики алмаза размерами от менее 6 до 12 нм (рис. 2 в). Аналогичные алмазные включения практически таких же размеров наблюдались в напыленных пленках при воздействующих на графит энергиях лазерного импульса 5 и 6 Дж.

Для всех исследованных пленок независимо от температуры исходной подложки на ЭПР-спектре зафиксирован одиночный изотропный сигнал с g -фактором $2,0023 \pm 0,0005$. Исключение составляют тонкие прозрачные пленки, полученные при минимальном значении энергии лазерного излучения ($E = 2$ Дж), для которых данный сигнал при комнатной температуре измерения зафиксировать не удалось. Только при понижении температуры до 77 К на спектре ЭПР был зарегистрирован широкий одиночный сигнал с g -фактором $2,0023 \pm 0,0005$. В то же время углеродные АПП, синтезированные при $E > 2$ Дж, характеризовались значительным ростом интенсивности сигнала с небольшим уменьшением ширины линии ΔH , причем концентрация ПЦ увеличивалась в 4 раза. Заметим, что для пле-

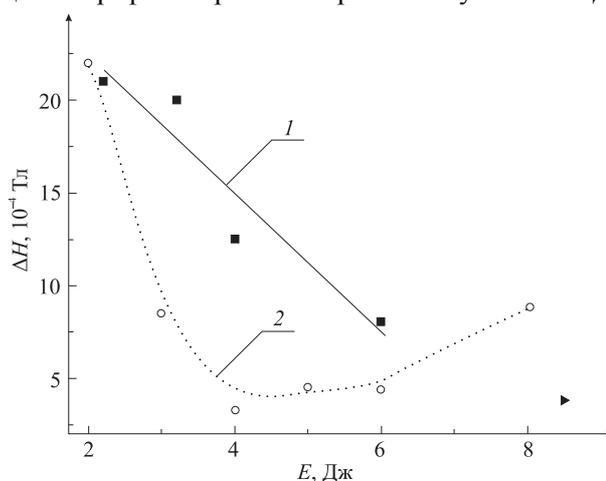


Рис. 3. Зависимость ширины линии ЭПР-спектра от энергии воздействующего лазерного импульса при разных температурах подложки: 1 – при комнатной, 2 – при 500 К

нок, осажденных на подложки при комнатной температуре, с ростом энергии лазерного воздействия вплоть до 6 Дж и при сохранении общего количества моноимпульсов наблюдается практически линейное уменьшение ΔH и большой разброс численных значений концентрации ПЦ (рис. 3, 1). В случае синтеза аморфных АПП на разогреваемых до 500 К подложках обнаружено немонотонное изменение ΔH , сопровождаемое увеличением интенсивности ЭПР-сигнала (см. рис. 3, 2). Объяснение данной зависимости ширины линии ЭПР-сигнала от энергии лазерного импульса можно связать с поликристаллическим характером вкраплений углерода алмазоподобной модификации. Анализ ПЭД- и ПЭМ-картин от образцов, напыляемых при $E = 4 \div 8$ Дж, подтверждает формирование поликристаллической алмазоподобной фазы углерода: на электронограмме присутствует (111)-кольцо (межплоскостное расстояние $d = 0,207 \pm 0,003$ нм (рис. 2 д)). Концентрация ПЦ растет с увеличением энергии лазерного излучения и для пленок, полученных при $E = 8$ Дж, имеет максимальное значение. ПЭД-, ПЭМ-исследования, выполненные при данной энергии лазерного воздействия на графитовую мишень, выявили наличие в АПП вкраплений как графита, характеризующегося двухслойной структурной модификацией 2Н (вюрцит) с параметрами решетки: $a = 0,246$ нм и $c = 0,680$ нм, так и гексагонального углерода с $a = 0,8948$ нм и $c = 1,4078$ нм – чаюита (рис. 2 д). Указанные включения имеют поликристаллическую структуру. Для оценки их структурной модификации при съемке электронограмм использовался гониометр, с помощью которого изменяли угол наклона исследуемого объекта к пучку электронов на $40 \div 50^\circ$. Как видно из электронных микрофотографий (рис. 2 е), поликристаллические образования алмазоподобной модификации углерода представляют собой разориентированные по кругу пирамидальные кристаллики алмаза с деформированной решеткой. Средний диаметр такого шестиконечного звездообразного агрегата составляет ≈ 320 нм, а размер его составляющих – $\approx 70 \div 130$ нм.

Следует отметить, что особенностью ЭПР-спектров всех исследованных образцов является отсутствие характерного для синтетических алмазов азотного триплета, доминирующего относительно широкого сигнала с g -фактором $2,0023 \pm 0,0005$. Сравнивая данные ЭПР- и (ПЭД, ПЭМ)-исследований, можно предположить, что ПЦ в пленках, осажденных при испарении в вакууме графитовой мишени импульсным наносекундным излучением, связаны с неспаренными электронами sp^3 -гибридизированных электронных орбиталей атомов углерода, расположенных на межкристаллических или межфазных границах. При малых энергиях воздействия на графитовую мишень 2–3 Дж происходит формирование аморфной алмазоподобной пленки с незначительным количеством включений графита, размер которых составляет от 1 до 50 нм, поэтому большие $(8,5 \div 22,2) \cdot 10^{-4}$ Тл значения ширины линии ЭПР согласуются с незначительным количеством парамагнитных дефектов, расположенных в основном на межкристаллических границах.

Обнаружено, что в интервале $E = 4 \div 6$ Дж ширина линии ЭПР-сигнала практически не изменяется (см. рис. 3, 2). Анализ просвечивающих электронных микрофотографий показывает, что в рассматриваемом случае имеет место интенсивное испарение графитовых вкраплений на поверхности аморфной алмазоподобной пленки (рис. 2 з). Как видно из рис. 4, осажденная в вакууме ($8 \cdot 10^{-4}$ Па) при энергии лазерного импульса 5 Дж и температуре 500 К пленка оптически прозрачна, коэффициент пропускания в видимом диапазоне – $58 \div 85$ % и ближнем ИК – 85 %.

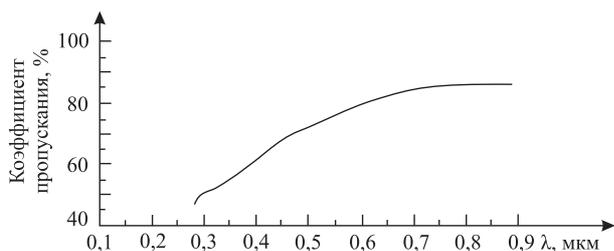


Рис. 4. Зависимость коэффициента пропускания алмазоподобной пленки от длины волны для энергии лазерного импульса 5 Дж

С повышением энергии лазерного излучения от 6 до 8 Дж происходит резкий рост разориентированных пирамидальных кристалликов алмаза: размеры увеличиваются более чем в 10 раз. При $E = 8$ Дж значительным образом усложняется структура формируемого материала из-за наличия как алмазных зерен различной формы и размера, так и включений: вюрцита и чаюита с поликристаллической структурой.

Таким образом, комплексные исследования структуры осажденных покрытий методами просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов, электронного парамагнитного резонанса и оптической спектроскопии показали возможность осаждения на горячих (500 К) стеклянных подложках тонких ($15 \div 145$ нм) однородных наноструктурных АПП с помощью лазерного испарения графита в вакууме при использовании импульсного Nd-излучения наносекундной длительности. Установлено, что наряду с графитизацией возможно возникновение поликристаллических алмазных

вкраплений, повышенной дефектности. Определен интервал плотности мощности $((5,2 \div 7,9) \cdot 10^7 \text{ Вт/см}^2)$ воздействующего в вакууме на графит лазерного излучения, позволяющий получить однородные аморфные алмазоподобные слои с наноразмерными включениями алмаза и прозрачные в видимом и ближнем ИК-диапазонах спектра, что и улучшает их адгезию. По данным ПЭМ-исследований, в диапазоне энергий $3 \div 8 \text{ Дж}$ протекает процесс двухступенчатого лазерно-эрозионного травления аморфных АПП. Суть механизма травления заключается в графитизации поверхностного слоя осажденной алмазоподобной пленки и его испарении под действием пароплазменного потока с одновременным продвижением в глубь пленки в каждом моноимпульсе энергии лазерного воздействия на графит.

Авторы выражают глубокую благодарность профессору В.Б. Оджаеву и кандидату физико-математических наук И.И. Азарко за помощь при проведении экспериментов по снятию ЭПР-спектров и их анализ.

Работа выполнена частично за счет средств БРФФИ (проект Ф10-128).

1. Руденко А.П., Горшков А.И., Спивак В.А. и др. // Сверхтвердые материалы. 1991. № 6. С. 6.
2. Витязь П.А. // Теоретические и технологические основы упрочнения и восстановления изделий машиностроения: Сб. науч. тр. / Под ред. С.А. Астапчика, П.А. Витязя. Мн., 2001. С. 4.
3. Oh J.E. et al. // Sol. St. Electron. 1986. Vol. 29. № 9. P. 933.
4. Ong H.C., Chang R.P.H. // Phys. Rev. 1997. Vol. 55B. № 19. P. 13213.
5. Siegal M.P. et al. // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 73. № 6. P. 759.
6. Hou Q.R., Gao J., Li S.J. // Eur. Phys. J. 1999. Vol. 8B. P. 493.

Поступила в редакцию 24.08.10.

Сергей Александрович Петров – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории обработки и передачи информации НИИПФП им А.Н. Севченко БГУ.

Геннадий Викторович Шаронов – кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий лабораторией обработки и передачи информации НИИПФП им А.Н. Севченко БГУ.