

03;07;11;12

©1995 г.

ЛАЗЕРНОЕ НАПЫЛЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК С АЛМАЗОПОДОБНЫМИ СВОЙСТВАМИ

С.А.Мысливец, О.П.Подалова, В.В.Слабко, В.П.Тимофеев

Институт физики им. Л.В.Киренского СО РАН,
660036, Красноярск, Россия
Красноярский государственный технический университет,
660074, Красноярск, Россия
(Поступило в Редакцию 16 ноября 1994 г.)

Методом импульсного лазерного осаждения получены пленки алмазоподобного углерода с коэффициентом поглощения $(1.5 \div 4.5) \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ и шириной запрещенной зоны порядка 1 эВ. Исследованы оптические и электрофизические характеристики пленок, полученных при двух различных по интенсивности лазерного излучения режимах напыления.

Импульсное лазерное напыление — один из эффективных методов осаждения тонких пленок как с сохранением стехиометрии и свойств материала мишени (пленок оксидных керамик со сверхпроводящими свойствами при высоких температурах [1]), так и с полным их отличием (алмазоподобный углерод при использовании графитовой мишени [2–9]). Углеродные пленки, получаемые при определенных технологических условиях лазерным испарением графитовой мишени, могут проявлять свойства, характерные для алмаза: твердость, химическая инертность, прозрачность, высокое удельное электросопротивление. Совокупность этих свойств делает алмазоподобные углеродные пленки (АПУ) перспективным материалом с широкими возможностями практического применения для просветляющих, защитных и антифрикционных покрытий, создания на их основе полупроводниковых элементов в микроэлектронике, использования в оптоэлектронных устройствах.

Изучение процесса получения пленок вакуумным лазерным испарением мишени из различных материалов показало, что критическим параметром, влияющим на процесс образования пленок, является интенсивность лазерного излучения, определяющая энергетический спектр частиц, поступающих на поверхность подложки. В свою очередь последний зависит от характера взаимодействия излучения с поверхностью мишени, характеристик образующегося над мишенью лазерного факела и плотности потока энергии в зоне взаимодействия, длительности импульса и длины волны лазерного излучения, материала и состояния поверхности мишени.

Для углеродных пленок характерны сильная изменчивость свойств и структуры под влиянием условий осаждения. Первые работы по применению метода лазерного напыления углеродных пленок с использованием непрерывного CO_2 лазера показали, что при плотности потока энергии на поверхности графитовой мишени $q \simeq 5 \cdot 10^3 \text{ Вт/см}^2$ конденсируются пленки аморфного графита с преобладанием sp^2 -графитовых связей [2]. В последующей работе Нагеля сообщалось, что конденсация пленок АПУ происходит при q , превышающих некоторое пороговое значение $q_H = 5 \cdot 10^{10} \text{ Вт/см}^2$ [3]. Ниже этого критического уровня осаждаются лишь мягкие графитовые слои, как и при термическом испарении графита. В серии работ Коллинза убедительно показано, что высококачественные АПУ пленки осаждаются при $q \simeq 10^{11} - 10^{12} \text{ Вт/см}^2$ [4-6]. Однако АПУ пленки в ряде работ были получены и при $q < q_H$ [7,8]. Наряду с работами, где интенсивности лазерного излучения довольно высоки при наносекундных длительностях импульсов, пленки АПУ получены и при q ниже или порядка порога ионизации графита при микросекундной длительности импульсов ($q \simeq 7 \cdot 10^7 \text{ Вт/см}^2$) [9]. Таким образом, напыление АПУ пленок возможно при различных режимах осаждения.

Цель данной работы состоит в получении АПУ пленок и сравнительном анализе их оптических и электрофизических параметров при двух режимах осаждения: а) при $q \simeq q_H$ и б) при плотностях мощности вблизи порогового значения ионизации графита.

В данной работе использовались две лазерные системы, обеспечивающие два вышеуказанных режима осаждения. Первая позволяла достигать плотности мощности лазерного излучения на поверхности мишени до $q = 7 \cdot 10^{10} \text{ Вт/см}^2$. При таких высоких интенсивностях поверхность мишени в области взаимодействия разогревается до температуры, достаточной для режима испарения и лавинной ионизации вещества с преобладанием у поверхности мишени ионов с кинетическими энергиями $10^2 - 10^3 \text{ эВ}$ [6]. В этом случае использовался лазер на $\text{YAlO}_3 : \text{Nd}^{3+}$ с модулированной добротностью. Лазерная система включала задающий генератор и два усилителя. Параметры выходного излучения: длина волны $\lambda = 1079.6 \text{ нм}$, длительность импульса $\tau = 10 \text{ нс}$, частота повторения $f = 12.5 \text{ Гц}$, энергия в импульсе $E = 120 - 200 \text{ мДж}$. Вторая лазерная система позволяла проводить конденсацию пленок при плотности мощности излучения на мишени $q \leq 10^8 \text{ Вт/см}^2$. Уменьшение выноса вещества с мишени, обусловленное снижением интенсивности лазерного излучения, можно компенсировать удлинением лазерного импульса. В работе использовался лазер на алюмоиттриевом гранате с непрерывной накачкой и периодической модуляцией добротности. Параметры излучения лазера: $\lambda = 1.06 \text{ мкм}$, средняя мощность $W = 4 - 8 \text{ Вт}$, $f = 10 \text{ кГц}$, $\tau = 0.2 \text{ мкс}$. Напыление могло осуществляться гибридным методом, сочетающим в себе лазерное и плазменно-стимулированное осаждение [7]. В этом случае используется дополнительный кольцевой электрод, располагаемый на середине расстояния мишень-подложка. На дополнительный электрод подается потенциал ($U = 0 - 600 \text{ В}$ относительно заземленной мишени), полярность которого можно менять (рис. 1). Конденсатор разряжается синхронно с лазерным импульсом, как только пароплазменный поток испаренного с мишени вещества достигает кольцевого электрода.

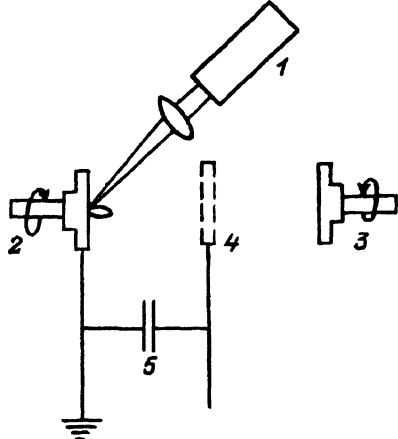


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 — лазерная система, 2 — мишень, 3 — подложка, 4 — дополнительный кольцевой электрод, 5 — конденсатор.

Излучение лазера направлялось в вакуумную камеру и жестко фокусировалось на поверхность мишени — графитовый или угольный стержень. Для равномерного съема вещества с поверхности мишени стержень приводился во вращение и луч лазера сканировался по мишени вдоль ее образующей. Напыление проводилось в рабочей камере при давлении остаточных газов $P \approx 5 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст. В качестве подложек использовались стеклянные, кварцевые и кремниевые пластины. Расстояние мишень-подложка варьировалось в пределах $l = 3-8$ см. Для получения более однородных по поверхности подложек пленок при квазисферическом характере разлета плазмы подложки вращались во круг своей оси.

Одним из ключевых вопросов при синтезе АПУ пленок являются измерение и контроль различных параметров, определяющих их физико-химические свойства. Достаточно надежно алмазоподобные свойства пленок могут быть охарактеризованы совокупностью следующих параметров: оптическим показателем поглощения $\alpha(\lambda)$, шириной запрещенной зоны E_g и удельным электрическим сопротивлением ρ . Вместо размерного показателя поглощения $\alpha(\lambda)$ более удобно использовать параметр n_i , представляющий собой мнимую часть комплексного показателя преломления и выражающийся через $\alpha(\lambda)$ следующим образом: $n_i(\lambda) = \alpha(\lambda) \cdot \lambda / 4\pi$, где $\alpha(\lambda) = t^{-1} \ln[I(\lambda)/I_0(\lambda)]$ (см $^{-1}$). Здесь t — толщина пленки; $I(\lambda)$, $I_0(\lambda)$ — интенсивность излучения на длине волны λ , прошедшего через пленку с подложкой и подложку соответственно. Величина n_i определялась на длине волны излучения He-Ne лазера $\lambda = 633$ нм. Ширина запрещенной зоны E_g определялась по графику зависимости величины $[\alpha(\lambda)E]^{1/2}$ как функции энергии кванта E , связанных соотношением $\alpha(\lambda)E = B(E - E_g)^2$. Здесь B — константа, характерная для данного вещества. Величина E_g получается экстраполяцией линейного участка зависимости до пересечения с осью абсцисс. Электрическое сопротивление ρ определялось путем измерения сопротивления сформированных однородных участков пленки с хорошо измеряемыми геометрическими размерами. Определение указанных параметров предполагает знание толщины пленки, которая измерялась интерферометрическим методом.

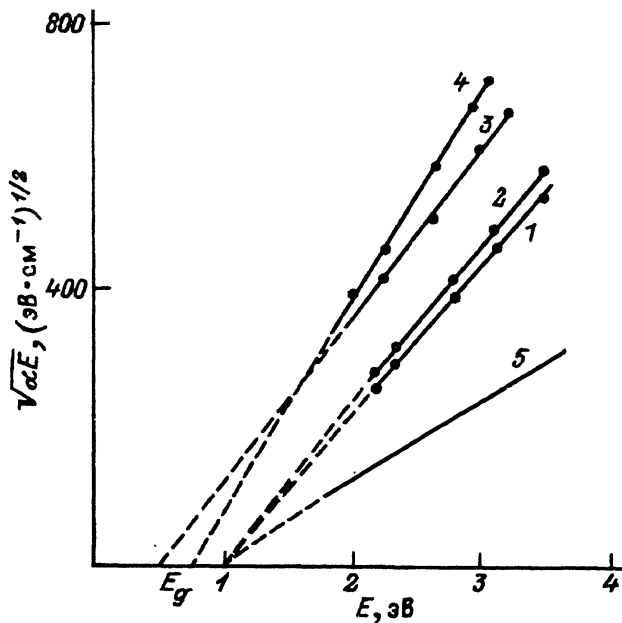


Рис. 2. Зависимость величины $(\alpha E)^{1/2}$ (α — показатель поглощения) от энергии кванта E .

Структурные исследования, выполненные в [4-6], показали, что пленки, характеризующиеся совокупностью параметров, значения которых лежат в диапазоне $n_i \leq 0.2-0.3$, $E_g \geq 1$ эВ, $\rho \geq 10^3$ Ом · см, представляют собой аморфный материал с плотностью 3.2-3.5 г/см³, твердостью 13-37 ГПа, состоящий из плотно упакованных конгломератов размером 100-200 Å с преобладанием (до 75%) sp^3 -алмазоподобных связей. Такие АПУ пленки отличает высокая адгезия к широкому классу материалов.

С использованием обеих лазерных систем была проведена серия напылений образцов углеродных пленок и исследованы их характеристики. Измерения оптических и электрофизических характеристик проводились для пленок, напыленных на стеклянные и кварцевые подложки, прозрачные в видимом диапазоне. При этом не было замечено каких-либо отличий в свойствах напыленных пленок.

На рис. 2 представлены результаты измерений на спектрофотометре Spresol-21 значений $\alpha(\lambda)$ осажденных углеродных пленок. Каждая кривая получена усреднением значений параметров по нескольким образцам. Кривые 1-4 соответствуют пленкам, напыленным на лазерной установке 1, 5 — на установке 2. Справа на графике приведены значения параметров n_i ($i = 1-5$) и относительной интенсивности $I_i = q/q_n$. Здесь q — плотность мощности лазерного излучения при напылении, $q_n = 5 \cdot 10^{10}$ Вт/см² — пороговое значение интенсивности по Нагелю [3] (кривые 1-4). Для кривой 5 за q_n взято значение порога ионизации графита $q_n = 7 \cdot 10^7$ Вт/см² [9]. Пленки, оптические характеристики которых представлены кривой 4, напылялись при наличии в выходном излучении лазера доли (порядка 15%) свободной генера-

ции. Визуально больших различий между пленками замечено не было: все они имели зеркальный блеск, характерный коричневатый оттенок, прозрачны. Как видно из графиков, оптические характеристики пленок, представленных кривыми 1 и 2, соответствуют значениям параметров, присущих пленкам АПУ, кривые 3 и 4 не отвечают критериям для n_i и не могут быть отнесены к пленкам алмазоподобного углерода. Это подтверждает и качественная проверка их механической прочности посредством нанесения парапин стальной иглой. На образцах 1 и 2 не остается следов при максимальных усилиях, графитовые пленки легко повреждаются, образцы 3 и 4 занимают промежуточное положение. Как следует из рис. 2, уменьшение относительной интенсивности лазерного излучения на мишени I_i от значения 1.1 (кривая 2) до 0.4 (кривая 1) существенно не сказывается на характеристиках пленок. Дальнейшее ее снижение (кривая 3) приводит к значительному изменению свойств конденсата. Это согласуется с выводом работы [3] о пороговом характере процесса напыления АПУ, хотя интенсивности, используемые в нашей работе, несколько ниже значения, приводимого в [3] в качестве порогового. Это может быть связано с некоторой вариацией величины пороговой интенсивности, определяемой значением совокупности рабочих параметров данного процесса напыления. Ухудшение характеристик пленок также наступает при наличии в лазерном излучении некоторой доли свободной генерации (кривая 4).

При напылении в режиме 2 и отсутствии напряжения на катодевом электроде, а также подаче отрицательного потенциала вплоть до $U = -600$ В конденсировались темные мягкие графитовые пленки без зеркального блеска с плохой адгезией и металлическим характером проводимости. При подаче потенциала $U = +600$ В относительно заземленной мишени прозрачность образцов и их механическая прочность резко возрастали (кривая 5 на рис. 2). Плотность мощности q на мишени в этом режиме меньше порога ионизации графита при микросекундных длительностях импульса лазерного излучения с $\lambda = 1.06$ мкм [9]. При лазерном испарении графита формируется пароплазменный поток вещества мишени, в основном содержащий нейтральные частицы с энергией порядка нескольких электрон-вольт [9]. В этом случае в условиях данного эксперимента осаждались графитовые пленки. Приложение отрицательного ускоряющего потенциала к дополнительному электроду не приводило к изменению результатов напыления ввиду незначительности содержания ионов в пароплазменном потоке. При подаче положительного потенциала на электрод относительно мишени они составляли анодно-катодную пару для разряда, поджигаемого лазерным импульсом. В разрядном факеле происходит ионизация пароплазменного сгустка вещества мишени, степень которой зависит от прилагаемого потенциала, давления остаточных газов в камере и ряда других рабочих параметров. Резкое изменение свойств углеродных пленок от графитовых к алмазоподобным, по-видимому, можно связать с ролью ионов в формировании алмазоподобных связей. Увеличение доли ионов в пароплазменном потоке может быть достигнуто и увеличением q . Однако в данном режиме лазерного испарения это сопровождается увеличением доли кластеров, оказывающих сильное отрицательное влияние на формирование алмазоподобных связей в процессе конденсации пленок. Полученный результат, отличаясь от результатов работы [9], не находится в противоречии с работами [2-8],

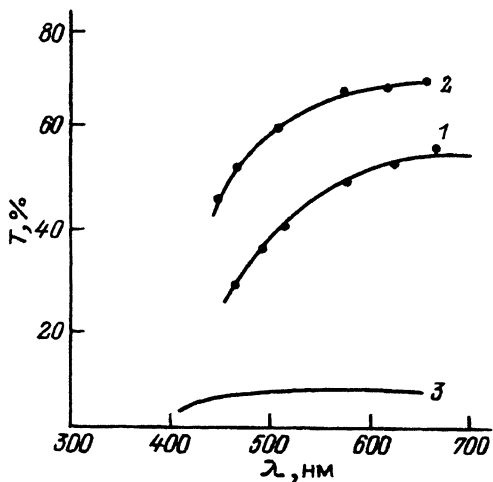


Рис. 3. Спектр пропускания образцов. 1 — осажденных в режиме 1 при $q = 2 \cdot 10^{10}$ Вт/см² и $\tau = 10$ нс, 2 — осажденных в режиме 2 при $q = 2 \cdot 10^7$ Вт/см² и $\tau = 0.2$ мкс, 3 — кривая пропускания графитовой пленки толщиной 0.1 мкм [2].

что показывает необходимость дальнейшего исследования механизмов формирования АПУ при импульсном лазерном напылении.

На рис. 3 представлены кривые пропускания для образцов, полученных в режиме 1 (кривая 1) и 2 (кривая 2). На том же рисунке для сравнения нанесена кривая (нижняя) пропускания графитовых пленок при $t = 0.1$ мкм [2].

Рабочие параметры, при которых проводилось напыление, и соответствующие параметры пленок представлены в таблице. Значения электрического сопротивления ρ для всех образцов, по-видимому, являются существенно заниженными. Это обусловлено вкраплениями в пленку микрочастиц графита, образующихся вследствие механического разрушения материала мишени при лазерном воздействии (более интенсивного при первом режиме) и выбрасывании с поверхности мишени микрокусков, внедряющихся в напыляемую пленку.

Анализ данных, приведенных на графиках, показывает, что совокупность оптических и электрофизических свойств образцов 1, 2 и 5 позволяет отнести их к пленкам алмазоподобного углерода.

Проведенные исследования показали возможность получения углеродных пленок с алмазоподобными свойствами методом импульсного лазерного напыления при использовании излучения наносекундной длительности с интенсивностью ниже тех значений, которые указаны в [3-6] в качестве пороговых, а также микросекундной длительности с интенсивностью ниже порога ионизации графита.

Номер образца	I_i	τ, c	l, cm	$t, \mu m$	n_i	E_g, eB	$\rho, \text{Om} \cdot cm$
1	0.4	10^{-8}	4	0.25	0.2	1	$1-2 \cdot 10^4$
2	1.1	10^{-8}	3.5	0.2	0.21	0.98	$4-6 \cdot 10^3$
3	≤ 0.2	10^{-8}	4	0.27	0.36	0.7	$2-4 \cdot 10^3$
4	0.68	10^{-8}	3	0.4	0.43	0.5	$2-3 \cdot 10^3$
5	0.3	$2 \cdot 10^{-7}$	8	0.4	≤ 0.1	1	$1-5 \cdot 10^5$

Список литературы

- [1] *Соболь Э.Н., Баграташвили В.Н., Жеризин А.Н., Свиридов А.П.* // *Обзоры по высокотемпературной сверхпроводимости.* Вып. 3. 1990.
 - [2] *Fujimori S., Kasai T., Inamura T.* // *Thin Solid Films.* 1982. Vol. 92. P. 71.
 - [3] *Marquardt C.L., Williams R.T., Nagel D.J.* // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1985. Vol. 38. P. 325.
 - [4] *Davanloo F., Juengerman E.M., Jander D.R. et al.* // *J. Mater. Res.* 1990. Vol. 5. N 11. P. 2398.
 - [5] *Davanloo F. et al.* // *J. Appl. Phys.* 1990. Vol. 67. P. 2081.
 - [6] *Collins C.B. et al.* // *J. Appl. Phys.* 1991. Vol. 69. P. 7862.
 - [7] *Pappas D.L., Saenger K.L., Bruley J. et al.* // *J. Appl. Phys.* 1992. Vol. 71. P. 5675.
 - [8] *Pompe W., Scheibe H.-J., Richter A., Bauer H.-D.* // *Thin Solid Films.* 1986. Vol. 144. P. 77.
 - [9] *Быковский Ю.А., Козленков В.П., Николаев И.Н. и др.* // *Поверхность. Физика, химия, механика.* 1990. № 4. С. 145.
-