

Самоограничение толщины алмазоподобных пленок, осаждаемых при лазерном пиролизе жидких ароматических углеводородов

А.В.Симакин, Е.Н.Лубнин, Г.А.Шафеев

Обнаружен и исследован процесс саморегуляции толщины алмазоподобной пленки, осаждаемой при нагреве излучением лазера на парах меди границы раздела прозрачной диэлектрической подложки (стекло, сапфир, кварц) с жидким ароматическим углеводородом. Толщина пленки достигает 100 нм и перестает зависеть от числа лазерных импульсов, тогда как глубина абляционной области подложки, в которой происходит осаждение пленки, монотонно возрастает. Эффект саморегуляции, наблюдаемый в широком диапазоне давлений (от 0.08 до 10 атм), обусловлен как нагревом осаждаемой пленки лазерным излучением до температуры графитизации, так и механическим ее разрушением вследствие различия коэффициентов теплового расширения пленки и подложки. Последнее подтверждается с помощью рентгеновской оже-спектроскопии, результаты которой свидетельствуют об образовании в жидкости мелкодисперсной суспензии углеродных частиц с алмазным типом связи.

Ключевые слова: алмазоподобные пленки, лазерный пиролиз.

Введение

В недавних работах [1, 2] сообщалось об осаждении аморфных алмазоподобных пленок при лазерном облучении границы раздела твердой подложки, прозрачной для лазерного излучения, с жидкими ароматическими углеводородами, такими как толуол $C_6H_5CH_3$, бензол C_6H_6 , кумол $C_6H_5CH(CH_3)_2$. Исследование осажденных пленок с помощью рентгеновской оже-спектроскопии показывает, что доля алмазной sp^3 -фракции в осажденных пленках достигает 50–70 % (в зависимости от выбора углеводорода), а микротвердость равна 50–70 ГПа. В то же время максимальная толщина осажденных пленок остается порядка 100 нм в широком диапазоне экспериментальных параметров (плотность энергии в лазерном пучке, коэффициент поглощения углеводорода, число лазерных импульсов и т. д.). Очевидно, рост пленки прекращается по достижении некоторой ее толщины, т. е. процесс абляции осажденной пленки становится доминирующим.

Также сообщалось, что осаждение пленки всегда сопровождается абляцией подложки, независимо от ее материала [1, 2]. Действительно, в используемой схеме облучения инициирующее осаждение лазерное излучение проходит сквозь осаждаемую пленку. В зависимости от толщины и плотности энергии в пучке осажденная пленка будет нагреваться и при температуре около 600°C начнет трансформироваться в пленку, содержащую, в основном, стеклоуглерод. Кроме того, различие коэффициентов теплового расширения пленки и подложки приводит к локальному разрушению подложки (абляции). Это обстоятельство не позволяет измерить толщину осажда-

мой пленки профилометрированием и установить ее зависимость от экспериментальных параметров.

В настоящей работе толщина и комплексный показатель преломления осаждаемой алмазоподобной пленки определены с помощью лазерного эллипсометра. Экспериментально исследованы факторы, определяющие толщину осаждаемой алмазоподобной пленки и скорость абляции подложки, на которой происходит рост пленки. Показано, что в то время как толщина пленки насыщается с ростом числа лазерных импульсов, глубина абляции прозрачной подложки монотонно возрастает. Такая зависимость обнаружена для целого ряда диэлектриков, таких как плавленный кварц, стекло, сапфир, CaF_2 , $LiNbO_3$ и т. д. Скорость абляции определяется различием коэффициентов теплового расширения диэлектрика и осаждаемой алмазоподобной пленки.

1. Экспериментальная методика

Осаждение алмазоподобных пленок проводилось с помощью лазера на парах меди с длиной волны 510.6 нм при длительности импульсов 20 нс и частоте их повторения 10 кГц. Лазерное излучение формировалось плоским резонатором, проходило через горизонтальную прозрачную подложку и фокусировалось на границу раздела между подложкой и жидким ароматическим углеводородом с помощью объектива с числовой апертурой 0.3 в пятно диаметром около 50 мкм. Средняя мощность лазерного излучения варьировалась с помощью нейтральных светофильтров, устанавливаемых перед объективом, а ее непрерывный контроль осуществлялся калиброванным фотодиодом. Оптимальная плотность энергии в лазерном пучке для осаждения алмазоподобной пленки, определенная ранее, составила 0.2–0.5 Дж/см² [1, 2].

С целью уменьшения влияния газовых пузырей, способных блокировать процесс осаждения, прозрачная подложка служила дном стеклянной кюветы, которая

наполнялась жидким углеводородом. Лазерное излучение фокусировалось на заданном расстоянии от границы раздела стекло – жидкость снизу сквозь прозрачную подложку. Кювета могла откачиваться с помощью форвакуумного насоса, при этом давление в ней определялось давлением насыщенных паров бензола при комнатной температуре (около 60 Тор).

Алмазоподобные пленки осаждались также при избыточном давлении аргона до 10 атм над поверхностью жидкого углеводорода. Кювета располагалась на двухкоординатном столике, управляемом от компьютера с точностью позиционирования 2 мкм и скоростью сканирования 0.03 – 30 мм/с. Изменением скорости сканирования лазерного пучка v_{sc} по границе раздела варьировалось число лазерных импульсов N , инициирующих осаждение пленки на заданный участок подложки. При заданном диаметре лазерного пучка d_b число импульсов может быть оценено из соотношения

$$N = f \frac{d_b}{v_{sc}},$$

где f – частота следования лазерных импульсов.

Топология облученных участков стекла исследовалась с помощью механического профилометра с диаметром зонда 25 мкм. Толщина, показатель преломления и коэффициент экстинкции пленок измерялись с помощью эллипсометра ЛЭФ-3М-1 на длине волны 632.8 нм. Размеры пленки, необходимые для эллипсометрических измерений (несколько квадратных миллиметров), достигались при сканировании лазерного пучка по границе раздела со смещением 2 – 50 % диаметра пучка.

В качестве углеродсодержащих жидкостей использовался бензол C_6H_6 аналитической чистоты. Бензол практически прозрачен на длине волны 510.6 нм, поэтому в него добавлялся бензол, содержащий частицы стеклоуглерода размером 3–4 нм, который был приготовлен по методике [1, 2]. Типичный коэффициент поглощения жидкости на $\lambda = 510.6$ нм, перед началом осаждения пленки составляющий около 1 см^{-1} , в процессе облучения поглощение бензола постоянно возрастал в результате его разложения на наночастицах стеклоуглерода до газообразных продуктов и новых частиц стеклоуглерода [1]. После осаждения пленки подложка очищалась от остатков стеклоуглерода либо механически, либо в ультразвуковой ванне. Характер связи атомов углерода в осажденных пленках (доля алмазной sp^3 -фракции) определялся на установке ESCALAB MKII с помощью спектроскопии рентгеновских фотоэлектронов и сравнивался с таковым для стандартных образцов графита, стеклоуглерода и алмаза, измеренным на той же установке.

2. Результаты экспериментов

Как уже отмечалось, осаждение алмазоподобных пленок сопровождается эмиссией газовых пузырьков, при этом характер движения пузырьков из области лазерного нагрева существенно зависит от скорости сканирования лазерного пучка по границе раздела. Так, при скорости сканирования, превышающей 0.8–0.9 мм/с, траектория движения газовых пузырьков, сопровождающих осаждение пленки, весьма характерна: пузырьки разлетаются из облучаемой области, в основном вдоль гра-

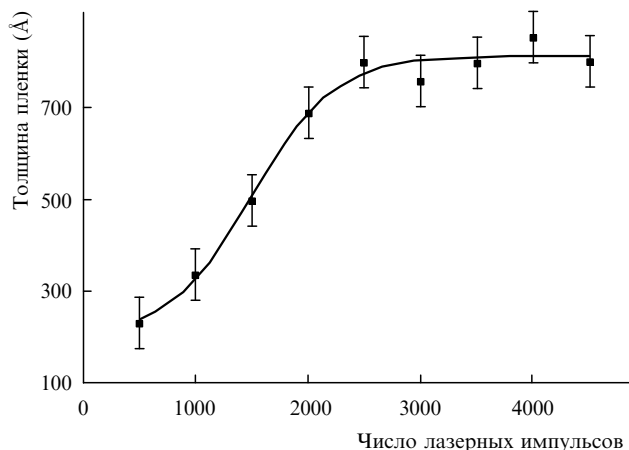


Рис.1. Зависимость толщины алмазоподобной пленки, осажденной на стекло из бензола, от числа лазерных импульсов при плотности энергии 0.2 Дж/см².

ницы раздела стекло – жидкость, на несколько миллиметров и лишь затем поднимаются вверх.

Эллипсометрические измерения показывают, что в широком интервале изменения экспериментальных параметров (плотность энергии лазерного излучения, диаметр лазерного пучка на границе раздела, число лазерных импульсов и т. д.) толщина осаждаемой пленки остается практически постоянной. Зависимость толщины пленки от числа лазерных импульсов приведена на рис.1. Видно, что толщина пленки сначала возрастает, а затем практически перестает зависеть от числа лазерных импульсов. Средняя скорость осаждения за импульс, вычисленная как отношение толщины пленки к числу импульсов, монотонно уменьшается от 0.5 Å/имп. до нуля.

Профилометрия пленок показывает, что одновременно с возрастанием и насыщением толщины осажденной пленки увеличивается глубина области, в которую осаждается пленка. Увеличение глубины происходит монотонно с ростом числа лазерных импульсов, так что пленка всегда находится на дне протравленной области стекла. Необходимо отметить, что углубление подложки вследствие абляции идет независимо от ее материала, будь то стекло, сапфир или плавленый кварц. Это показано на рис.2 для случая осаждения алмазоподобной пле-

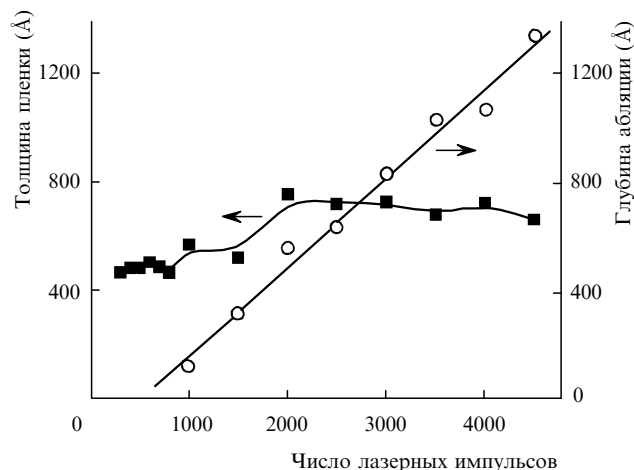


Рис.2. Зависимости толщины алмазоподобной пленки и глубины аблированной области от числа лазерных импульсов в присутствии толуола с добавлением ультрадисперсного алмазного порошка (размер частиц 4–5 нм); плотность энергии 0.3 Дж/см².

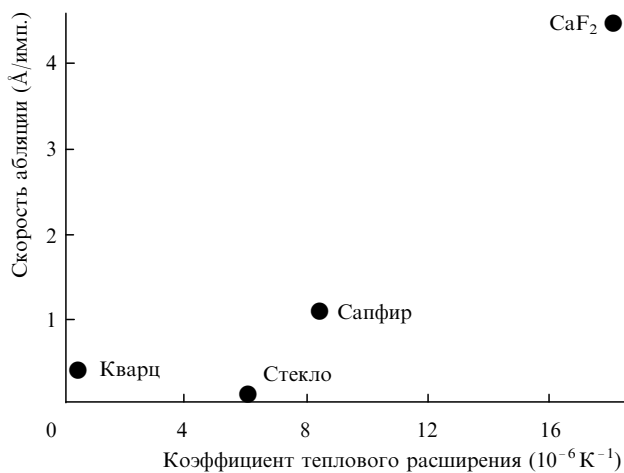


Рис.3. Зависимости скорости абляции различных прозрачных подложек от их коэффициента теплового расширения в присутствии бензола; плотность энергии лазерного излучения 1.1 Дж/см^2 , кристаллографическая ориентация сапфира (00.1), CaF₂ – (100).

нки из суспензии ультрадисперсных алмазов в толуоле. Глубина аблированной области измеряется от верхней поверхности пленки, так что истинная глубина абляции подложки больше указанной на толщину пленки.

Данные по скорости абляции различных подложек (прозрачных на длине волны генерации лазера на парах меди), сопровождающей осаждение алмазоподобной пленки, приведены на рис.3. Скорость абляции, вычисленная как отношение глубины абляции к числу лазерных импульсов, представлена в зависимости от коэффициента линейного расширения подложки. Видно, что она минимальна для стекла, тогда как плавленый кварц и флюорит аблируются заметно быстрее. Отметим, что при плотности энергии в лазерном пучке $0.2 - 1.5 \text{ Дж/см}^2$ глубина абляции всех исследованных диэлектриков плавно растет с числом лазерных импульсов и микроскопическое растрескивание не наблюдается. Глубокое растрескивание прозрачной подложки имеет место при больших плотностях энергии, когда линейная зависимость глубины аблированной области от числа лазерных импульсов отсутствует.

Ряд экспериментов проводился при пониженном давлении в кювете (вплоть до давления насыщенных паров бензола при комнатной температуре, составляющего около 60 Тор). Было обнаружено, что в этом случае толщина осаждаемой пленки меньше приблизительно в 10 раз (при прочих равных условиях). Одновременно изменяется вид газовых пузырьков, испускаемых из облучаемого участка границы раздела: пузырьки разлетаются практически изотропно без явно выраженной горизонтальной составляющей скорости; при малых давлениях они возникают почти во всем объеме жидкого углеводорода. Напротив, при повышенном давлении размеры газовых пузырьков в несколько раз меньше, чем при атмосферном давлении. В то же время толщина осаждаемой пленки практически не отличается от толщины пленки, осаждаемой при атмосферном давлении. Таким образом, стабилизация толщины пленки с числом лазерных импульсов наблюдается во всем исследованном диапазоне давлений.

Показатель поглощения пленки k , определенный из эллипсометрических измерений, лежит в диапазоне $0.02 - 0.05$, что соответствует коэффициенту поглощения

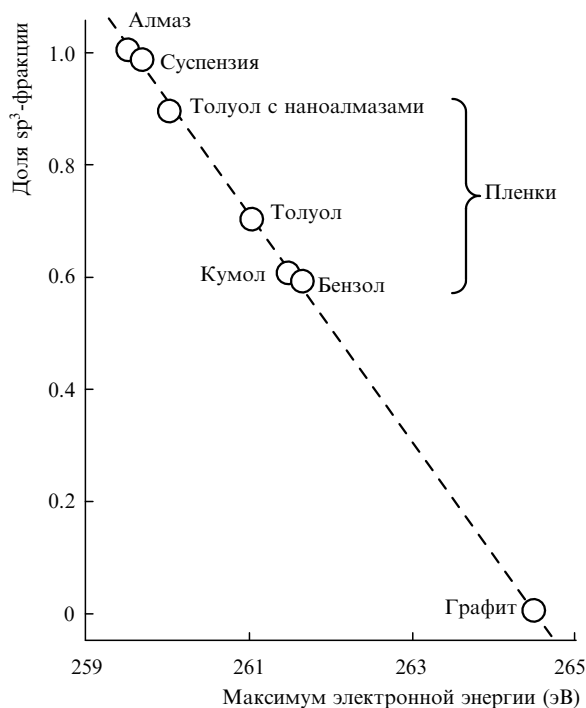


Рис.4. Доля алмазных sp^3 -связей в осажденных из различных жидких углеводородов пленках и в испаренной суспензии, определенная из положения максимума энергии рентгеновских оже-электронов.

пленки $\alpha = 8 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ на длине волны 632.8 нм . Эти данные относятся к пленкам, толщина которых достигла насыщения с увеличением числа лазерных импульсов. Следует ожидать, что коэффициент поглощения пленки на основной длине волны генерации лазера на парах меди (510.6 нм) еще больше. Такой коэффициент поглощения, несмотря на малую толщину пленки, позволяет осуществлять ее нагрев до нескольких сотен градусов в течение лазерного импульса при типичной плотности энергии лазерного пучка около 0.5 Дж/см^2 на длине волны 510.6 нм , что может перевести часть sp^3 -связей в осажденной пленке в sp^2 -связь.

В то же время вследствие механических напряжений в пленке ее частицы могут переходить в объем жидкости, так что при больших временах облучения жидкий углеводород должен содержать заметное количество фрагментов алмазоподобной пленки. Это предположение подтверждается анализом жидкости, остающейся после многочасового осаждения алмазоподобной пленки ($\sim 10^8$ лазерных импульсов). Как показывает хроматографический анализ, эта жидкость в основном является бензолом, хотя и содержит небольшое количество менее летучих углеводородов с более высокой молекулярной массой [1, 2]. После осаждения алмазоподобной пленки жидкий углеводород отстаивался в течение двух недель, в результате чего частицы стеклоуглерода полностью осаждались на дно сосуда. Верхний прозрачный слой жидкости отделялся и выпаривался на стеклянной пластинке при давлении 10^{-3} Тор и температуре около 200°C . Рентгеновский оже-анализ полученного твердого осадка позволяет на основании положения максимума энергии электронов заключить, что доля алмазной sp^3 -фракции в нем составляет около 98%. Это иллюстрирует рис.4, где показано содержание алмазной фракции в пленках, осажденных в различных экспериментальных условиях. Поскольку оседание частиц на дно сосуда заняло

длительное время, то их размеры малы и составляют предположительно несколько нанометров. Следовательно, осаждаемая пленка аблируется проходящим через нее лазерным пучком, и ее фрагменты образуют в жидком углеводороде мелкодисперсную суспензию. В то же время оже-анализ испаренной жидкости, содержащей осевшие частицы стеклоглерода, подтверждает высокую долю sp^2 -связей, что хорошо согласуется с данными комбинационного рассеяния, полученными ранее [1, 2].

3. Обсуждение результатов

Полученные данные позволяют заключить, что самоограничение толщины алмазоподобной пленки обусловлено поглощением в ней лазерного излучения. Очевидно, что этот эффект возникает вследствие нагрева осаждаемой пленки проходящим сквозь нее лазерным излучением и в этом смысле не является специфическим для осаждения из жидкой фазы. Хотя уменьшение скорости роста алмазоподобной пленки при УФ лазерном инициировании осаждения при низком давлении с ростом ее толщины уже отмечалось, однако обнаружить абляцию сапфировой подложки, которая должна иметь место, с помощью профилометра не удалось [3, 4]. В экспериментальных условиях настоящей работы коэффициент экстинкции осажденной пленки, найденный из эллипсометрических данных, достаточен для нагрева пленки до температуры 200–500 °С при плотности энергии в лазерном импульсе 0.2–0.5 Дж/см².

Образование достаточно толстой пленки означает изменение режима осаждения: вместо гомогенного пиролиза углеводорода вблизи относительно холодной подложки и закалки его продуктов на ней [1, 2] происходит пиролиз жидкого углеводорода на осажденной пленке. При этом скорость охлаждения продуктов пиролиза уже не столь велика, и образующиеся углеродные частицы представляют собой в основном стеклоглерод. Нагрев пленки приводит к ее удалению с подложки, и в этом случае возможны по меньшей мере два процесса. Во-первых, при повышенной температуре пленка может частично переходить в стеклоглеродную sp^2 -модификацию, вследствие чего толщина слоя, содержащего в основном sp^3 -модификацию, перестает расти. Во-вторых, коэффициент теплового расширения осажденной пленки в общем случае отличен от коэффициента теплового расширения прозрачной подложки, причем адгезия алмазоподобной пленки к подложке исключительно велика.

При нагреве пленки до достаточно высокой температуры вследствие поглощения в ней лазерного излучения относительное удлинение участка подложки, на который осаждена пленка, отличается от удлинения пленки. Как уже отмечалось, твердость алмазоподобной пленки, осаждаемой в описанных выше экспериментальных условиях, превышает твердость сапфира. Различие коэффициентов теплового расширения пленки и подложки приводит к возникновению значительных механических напряжений в подложке, сопровождающихся «скалыванием» последней, и к ее переходу в объем углеводорода.

Анализ жидкого углеводорода после длительного осаждения пленки позволяет предположить, что реализуется, в основном, вторая возможность, т.е. абляция пленки происходит до ее трансформации в стеклоглеродную модификацию. Это подтверждается высокой долей sp^3 -связей частиц суспензии в жидком углеводороде, которая

заметно превышает долю sp^3 -фракции в алмазоподобных пленках, осажденных на стеклянную подложку из различных ароматических углеводородов (рис.4). Сказанное позволяет предположить, что основным механизмом самоограничения толщины пленки скорее является ее механическое разрушение вместе с подложкой, нежели графитизация.

Скорость абляции различных подложек, очевидно, зависит от соотношения между коэффициентами теплового расширения подложки и алмазоподобной пленки. Значение последнего неизвестно, однако из рис.4 можно заключить, что он ближе всего к коэффициенту теплового расширения стекла, для которого наблюдаемая скорость абляции близка к минимуму. В то же время скорость абляции плавленного кварца, имеющего аномально низкий коэффициент расширения, в несколько раз больше.

Практически линейная зависимость глубины абляции от числа лазерных импульсов, наблюдаемая для всех исследованных в работе прозрачных подложек, позволяет рассматривать описанный выше процесс лазерного облучения границы раздела подложка – жидкий углеводород как одну из возможностей микроструктурирования прозрачных диэлектриков. Такая проблема интенсивно исследуется настоящее время в оптоэлектронике в связи с необходимостью создания волноводов заданной конфигурации. Прямая абляция диэлектриков с большой шириной запрещенной зоны, таких как SiO₂, CaF₂, MgF₂, Al₂O₃, оказывается зачастую невозможной вследствие отсутствия соответствующих УФ лазерных источников. Абляция диэлектриков, рассмотренная в настоящей работе, осуществляется с помощью лазера видимого диапазона.

Процесс осаждения алмазоподобной пленки из жидких углеводородов является самоорганизующимся, т.к. ее толщина зависит от плотности энергии лазерного пучка, и при достаточно большой толщине пленки (около 100 нм для длины волны 510.6 нм) возникающие в ней механические напряжения приводят к ее абляции одновременно с участком подложки. Очевидно, что толщина области подложки, в которой возникают заметные механические напряжения, по порядку величины близка к толщине алмазоподобной пленки. Это позволяет осуществлять достаточно гладкую абляцию диэлектриков, что было показано для случая сапфира [5–7]. Как следует из полученных результатов, такой же процесс реализуется и для многих других диэлектриков, поскольку действие абляции состоит в возникновении механических напряжений в осаждаемой с высокой адгезией алмазоподобной пленке и в локальном разрушении подложки под ней.

Абляция алмазоподобной пленки, протекающая одновременно с ее осаждением, приводит к образованию устойчивой суспензии углеродных частиц с алмазным типом связи. Образование концентрированной суспензии таких частиц обусловлено в итоге высокой частотой повторения импульсов лазера на парах меди. В самом деле, исследованная суспензия была получена в результате облучения жидкого углеводорода ~10⁸ лазерными импульсами, что соответствует нескольким часам экспозиции. При частоте следования порядка десятков герц, типичной для эксимерных лазеров, такой процесс занял бы значительно большее время. Устойчивость суспензии частиц с алмазным типом связи говорит о малости их размера, составляющего, по-видимому, несколько нанометров.

1. Lyalin A.A., Simakin A.V., Shafeev G.A., Loubnin E.N. *Appl.Phys.*, **A**, **68**, 373 (1999).
2. Лялин А.А., Бобырев В.А., Лубнин Е.Н., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **27**, 73 (1999).
3. Агеев В.П., Белоконов И.Н., Конов В.И., Кузьмичев А.В. *Кр. сообщ. физ. ФИАН*, № 12, 16 (1987).
4. Ageev V.P., Konov V.I., Kuzmichev V.I. *Proc.SPIE*, **1033**, 192 (1988).
5. Долгаев С.И., Лялин А.А., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **23**, 65 (1996).
6. Dolgaev S.I., Lyalin A.A., Simakin A.V., Shafeev G.A., Voronov V.V. *Appl.Surf.Sci.*, **109/110**, 201 (1997).
7. Blatter A., Maillat M., Pimenov S.M., Shafeev G.A., Simakin G.A. *Tribology Letts*, **4**, 237 (1998).

A.V.Simakin, E.N.Lubnin, G.A.Shafeev. Self-limiting of the thickness of diamond-like films deposited in the laser pyrolysis of liquid aromatic hydrocarbons.

The process involving the self-regulation of the thickness of a diamond-like film, deposited on the interface between a transparent dielectric substrate (glass, sapphire, quartz) when a liquid aromatic hydrocarbon is heated by the radiation of a copper vapour laser, was observed and investigated. The film thickness reaches 100 nm and ceases to depend on the number of laser pulses, whereas the depth of the ablated region of the substrate, in which the film is deposited, increases monotonically. The self-regulation effect, observed over a wide range of pressures (from 0.08 to 10 bar), is caused both by the heating of the deposited film by the laser radiation to the graphitisation temperature and by its mechanical damage as a consequence of the difference between the coefficients of thermal expansion of the film and the substrate. The latter has been confirmed with the aid of x-ray Auger spectroscopy, the results of which indicate the formation in the liquid of a microdisperse suspension of carbon particles with the diamond type of bonding.