

Формирование тонких пленок при прямом и обратном переносе аблированных частиц в результате воздействия фемтосекундным лазерным излучением на пенографит в атмосфере азота

В.М.Гордиенко, В.А.Дьяков, Ю.Я.Кузяков, И.А.Макаров, Е.В.Раков, М.А.Тимофеев

Впервые проведены сравнительные исследования формирования углеродных пленок методами прямого и обратного лазерного напыления в атмосфере азота с использованием импульсов фемтосекундной длительности. Обнаружено, что поверхность пленки обратного напыления практически свободна от микрочастиц, в изобилии покрывающих поверхность пленки прямого напыления. Измерена зависимость параметра шероховатости поверхностей пленок от радиуса – расстояния до центра области напыления. Показано, что шероховатость поверхности пленки на коллекторе обратного сбора меньше шероховатости пленки, образованной на коллекторе прямого сбора. Определены скорости абляции пенографита, а также объемы выносимого и напыляемого за выстрел материала.

Ключевые слова: фемтосекундная абляция, пенографит, лазерное напыление.

1. Введение

В последние годы проявляется большой интерес к напылению тонкопленочных покрытий на основе углерода при фемтосекундной лазерной абляции графита в атмосфере различных газов [1–5]. Традиционная методика основана на схеме прямого напыления с использованием лазерных импульсов наносекундной длительности, когда продукты абляции из расширяющегося плазменного факела собираются на коллекторе, расположенном на некотором расстоянии от мишени [6]. Введение буферного газа позволяет эффективно управлять как физическими свойствами пленок (морфология поверхности, электрооптические параметры и др.), так и химическими (при использовании химически активных газов).

Существенное влияние на физические и химические свойства напыляемых покрытий оказывает также выбор таких параметров лазерного излучения, как плотность энергии на мишени и длительность импульса. При сопоставимых плотностях энергии лазерного излучения на мишени тонкопленочные покрытия, полученные при фемтосекундной лазерной абляции графита, имеют более ровную структуру напыления, с меньшим количеством капель аблированного материала на поверхности, чем при использовании наносекундных лазерных импульсов [7, 8].

Иной метод управления параметрами тонкопленочных покрытий, связанный с возможностью использова-

ния обратного потока аблированных частиц, рассеивающихся как на частицах плазменного факела, так и на молекулах газа, был предложен в работе [9] и развит в [10]. Он получил название метода обратного лазерного напыления. В [9] показано, что морфология пленок, полученных этим методом в режиме наносекундного лазерного воздействия на графитовую мишень в атмосфере азота, существенно лучше морфологии пленок, получаемых традиционным методом прямого напыления, слабее зависит от плотности энергии лазерного излучения и давления окружающего газа (азота). Вместе с тем в литературе не рассмотрен процесс формирования тонкопленочных углеродных покрытий методом обратного напыления с использованием лазерных импульсов фемтосекундной длительности. Обычно при лазерном напылении покрытий такого типа используются графитовые мишени кристаллической или поликристаллической формы. В настоящей работе мишенью служила относительно недавно полученная новая форма химически чистого графита (99.99%) – пенографит с плотностью $\rho = 0.7$ г/см³. В [11] обнаружена высокая эффективность лазерной абляции пенографита за счет его более развитой поглощающей поверхности.

Цель данной работы – сравнительное исследование морфологии поверхностей тонкопленочных углеродных покрытий, полученных методами прямого и обратного напыления, в условиях единого эксперимента при фемтосекундной лазерной абляции пенографита в атмосфере азота, а также определение эффективности прямого и обратного массопереносов аблированных частиц.

2. Эксперимент

В экспериментах использовалось излучение фемтосекундной лазерной системы на хром-форстерите ($\tau = 140$ фс, $\lambda = 1.24$ мкм, энергия в импульсе $E = 400$ мкДж, частота следования импульсов $\nu = 10$ Гц) [12].

Схема эксперимента представлена на рис.1. Фемтосе-

В.М.Гордиенко, В.А.Дьяков, И.А.Макаров, Е.В.Раков. Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, физический факультет, Россия, 119992 Москва, Воробьевы горы; e-mail: gord@femto.phys.msu.ru

Ю.Я.Кузяков. Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, химический факультет, Россия, 119992 Москва, Воробьевы горы

М.А.Тимофеев. НИИ ядерной физики им. Д.В.Скобельцына МГУ им. М.В.Ломоносова, Россия, 119992 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 5 июля 2006 г., после доработки – 26 сентября 2006 г.

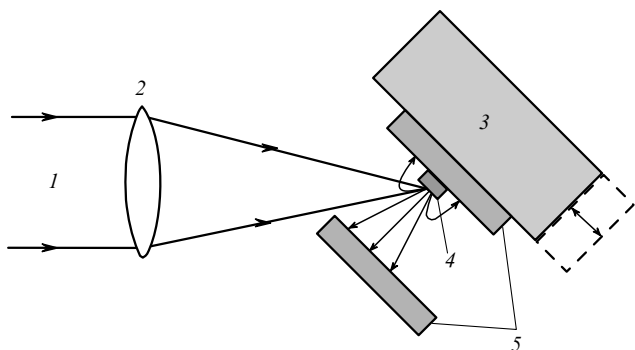


Рис.1. Схема эксперимента: 1 – излучение хром-форстеритового лазера; 2 – линза; 3 – программно-управляемая подвижная платформа; 4 – мишень из пенографита; 5 – кремниевые коллекторы.

кундное лазерное излучение фокусировалось при помощи линзы с $F = 10$ см на мишень под углом 45° . При этом размеры лазерного пучка на поверхности мишени составляли 60×80 мкм. Плотность лазерной энергии ϵ на мишени достигала ~ 10 Дж/см², что соответствовало интенсивности лазерного излучения на мишени $I \sim 10^{14}$ Вт/см². Мишенью служила узкая полоса фольги из пенографита (ширина 2000 мкм, толщина 160 мкм), наклеенная на кремниевый (Si(100)) коллектор обратного сбора. На расстоянии 1 см от мишени параллельно ей располагался, не перекрывая падающее лазерное излучение, кремниевый (Si(100)) коллектор прямого сбора аблированных частиц. Поверхности кремниевых коллекторов специальной обработке не подвергались. Сложная мишень закреплялась на двухкоординатной программно-управляемой подвижной платформе. Вся система мишень – коллектор была помещена в вакуумную камеру, которая откачивалась в течение одного часа форвакуумным насосом до остаточного давления не более 10^{-2} Тор, а затем, также в течение одного часа, турбомолекулярным насосом до остаточного давления не более 10^{-4} Тор. После этого в камеру осуществлялся напуск азота (99,5 %) до давления 0,3 Тор. Эта величина соответствовала приведенному в литературе давлению, при котором скорости напыления вперед и назад были приблизительно одинаковы (в режиме наносекундного лазерного воздействия). Итоговое число выстрелов в процессе напыления составило 72000. Поверхности пленок исследовались при помощи техники сканирующей микроскопии (электронной и атомно-силовой), а также методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Кроме того, для оценки объема материала мишени, выносимого за выстрел при импульсно-периодическом воздействии ($\nu = 10$ Гц) фемтосекундным лазерным излучением на пенографит, нами был проведен вспомогательный эксперимент по перфорации фольги пенографита толщиной 160 мкм в атмосфере азота при давлении 1 Тор. За мишенью располагался фотоприемник на основе фотодиода с интегральной сферой, сигнал с которого через АЦП поступал на плату цифрового осциллографа и обрабатывался далее при помощи специальной программы на компьютере. Момент пробивания фольги фиксировался по резкому возрастанию сигнала на осциллографе. Среднее число выстрелов N , необходимое для перфорации мишени при этих условиях, оказалось равным 250 ± 50 .

3. Результаты и обсуждение

В наших экспериментах для фокусировки фемтосекундного лазерного излучения использовалась линза с фокусным расстоянием $F = 10$ см. Ранее методом переноса увеличенного изображения лазерного пучка из фокуса линзы на ПЗС-камеру нами был измерен его диаметр d , который оказался равным 10 мкм (по уровню $1/e$). Следовательно, интенсивность I фемтосекундного лазерного излучения в фокусе достигала $\sim 3 \times 10^{15}$ Вт/см². Фокусировка лазерного излучения на мишень производилась визуально по максимумам ширины плазменного факела и выброса макрочастиц из зоны абляции пенографита, которые сильно зависели от величины отстройки от фокуса. Точность фокусировки таким методом (не более 100 мкм) оказалась вполне достаточной, учитывая, что длина перетяжки b пучка, оцененная по формуле $b = \pi d^2 / \lambda$ [13], составляла в эксперименте 260 мкм. Далее осуществлялось перемещение фокуса в глубину мишени на 700 мкм, при этом диаметр лазерного пучка должен был составлять 60 мкм (по уровню e^{-1}), а интенсивность лазерного излучения на мишени $I \approx 10^{14}$ Вт/см². Во всех описанных здесь экспериментах использовался такой способ фокусировки фемтосекундного лазерного излучения на мишень из пенографита.

В эксперименте по перфорации фольги пенографита сфокусированным фемтосекундным лазерным излучением в импульсно-периодическом режиме воздействия мишень располагалась под углом падения, равным 53° . При этом эффективная толщина фольги l_{eff} составляла 270 мкм. Поскольку число лазерных выстрелов, необходимых для перфорации фольги, равнялось 250 ± 50 , средняя глубина абляции за выстрел $l_a = l_{\text{eff}} / N$ оказалась равной 1.1 ± 0.2 мкм. Размеры кратера на передней поверхности мишени, измеренные на оптическом микроскопе, составили 80×60 мкм, а следовательно, суммарный объем аблированного вещества $V = \frac{1}{3} SH = 3 \times 10^{-7}$ см³, где S – площадь основания кратера на поверхности мишени, H – толщина фольги из пенографита. Таким образом, выносимый за выстрел объем вещества мишени $V_1 = V / 250 = (12 \pm 3) \times 10^{-10}$ см³.

В процессе фемтосекундного лазерного напыления мишень совершала программно-управляемые периодические горизонтальные перемещения (со средней скоростью 200 мкм/с) по полосе длиной 0,4 см. Время остановки в крайних точках на одном проходе составляло 2 с. По одной горизонтальной полосе осуществлялось 30 последовательных проходов, после чего мишень перемещалась вертикально на 200 мкм на следующую полосу. В выбранном импульсно-периодическом режиме воздействия сфокусированным фемтосекундным лазерным излучением на фольгу из пенографита, закрепленную на подложке из кремния, число выстрелов в одну точку внутри каждой полосы составляло 60–80, а в крайних точках полосы – 300. Таким образом, в эксперименте по формированию тонкопленочных покрытий основой пленок служил углерод, а не материал подложки сложной мишени. Кроме того, конечная глубина абляции материала внутри полосы составляла 60–80 мкм и, следовательно, интенсивность лазерного воздействия оставалась равной $\sim 10^{14}$ Вт/см².

При естественном освещении интерференционная картина пленки прямого напыления имела вид концентрических цветных колец, а для пленки обратного напы-

ления – эллипсов. Для измерения профилей распределения напыленного материала в зависимости от расстояния до центра области напыления (радиальное распределение) нами использовалась техника атомно-силовой микроскопии. Предварительно на обе пленки при помощи скальпеля наносились метки (в виде царапин), простирающиеся от центра области напыления к периферии. Ширина каждой метки составляла около 100 мкм. Дно царапины представляло собой гладкую поверхность, параметр шероховатости которой (1 нм) совпадал с измеренным на пробном образце кремниевой пластины в отсутствие пленки. После этого в заранее отмеченных под оптическим микроскопом областях на границе метки при помощи атомно-силового микроскопа измерялась высота соответствующей «ступеньки». В результате диаметр пленки прямого напыления по уровню 1/2 составил 0.7 см, а максимальная толщина – 0.8 мкм (рис.2). Большие и малые оси пленки обратного напыления были равны 0.7 и 0.9 см соответственно (по уровню 1/2) при максимальной толщине пленки 0.7 мкм. Распределение материала на коллекторе обратного сбора измерялось по малым полуосям видимых эллиптических колец напыления, начиная от края полосы пенаграфита (рис.2). Распределение материала по большой оси эллиптических колец, напыленных на коллекторе обратного сбора, оценивалось в предположении, что соответствующие кольца одного цвета сохраняют толщину по большой и малой осям видимых колец. Таким образом, объемы напыления V на коллекторы прямого и обратного потоков аблированных частиц оказались практически равными и составили $3 \times 10^{-5} \text{ см}^3$ (соответственно объем напыления за один выстрел в каждую из сторон $V_1 = V/72000 = 4 \times 10^{-10} \text{ см}^3$). В итоге суммарный объем напыления аблированного вещества на коллекторы прямого и обратного сбора составил около 70 % от общего объема аблированного вещества.

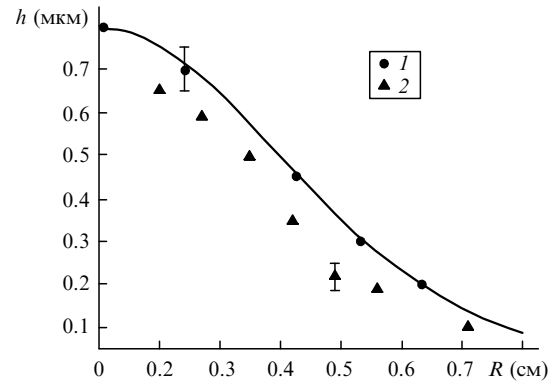


Рис.2. Зависимость толщины h пленки прямого (1) и обратного (2) напыления от радиуса R ; сплошная кривая хорошо описывается функцией $\cos^n \theta$ ($n = 11 \pm 1$), где θ – угол между нормалью к поверхности мишени и направлением на соответствующую область на коллекторе прямого сбора.

В результате скотч-тестирования обеих пленок оказалось, что малярным скотчем с относительно слабым сцеплением с поверхностью пленки материал пленок не удаляется. При использовании же канцелярского скотча центральные области пленок удаляются относительно легко, но периферия остается на кремниевой подложке.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии был исследован химический состав сформированных пленок, который оказался следующим: С – 88%, О – 12 % (пленка прямого напыления) и С – 90 % и О – 10 % (пленка обратного напыления). В напыленных пленках азот зарегистрирован не был.

Поверхности пленок прямого и обратного напыления исследовались на электронном микроскопе LEO-1430VP вблизи центральных областей и на расстоянии 0.4 см от них. На снимках участков пленок размером $80 \times 100 \text{ мкм}$ (рис.3) было обнаружено, что в центральной области

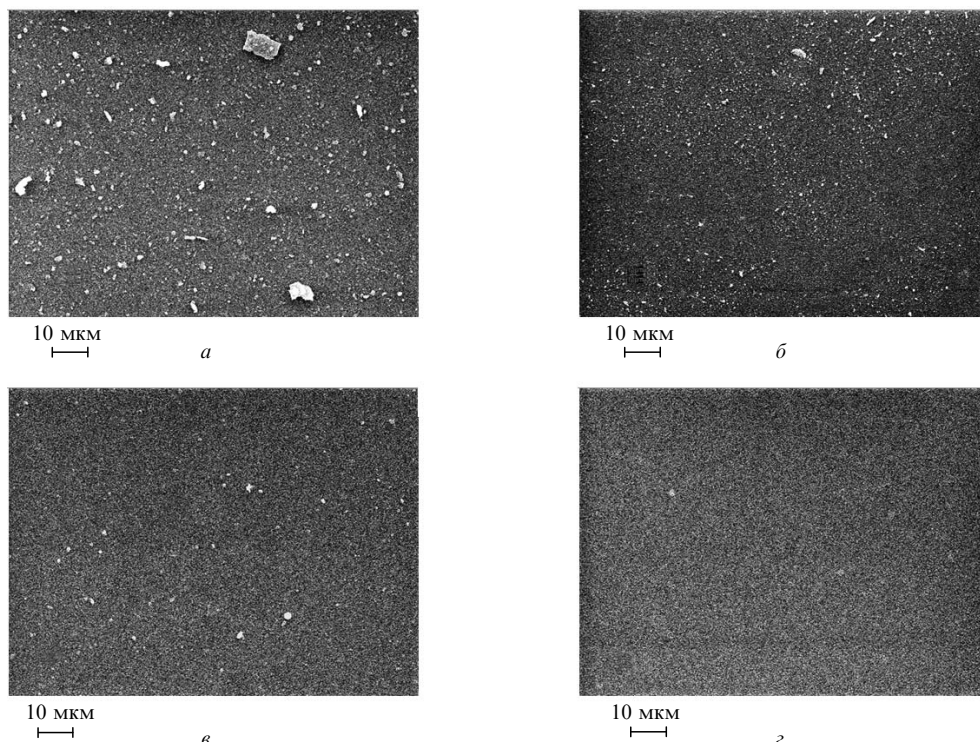


Рис.3. Снимки поверхностей пленок прямого (а, б) и обратного (в, г) напыления, полученные сканирующим электронным микроскопом LEO-1430VP; а, в – центральные области напыления, б, г – периферийные области (0.4 см от центров).

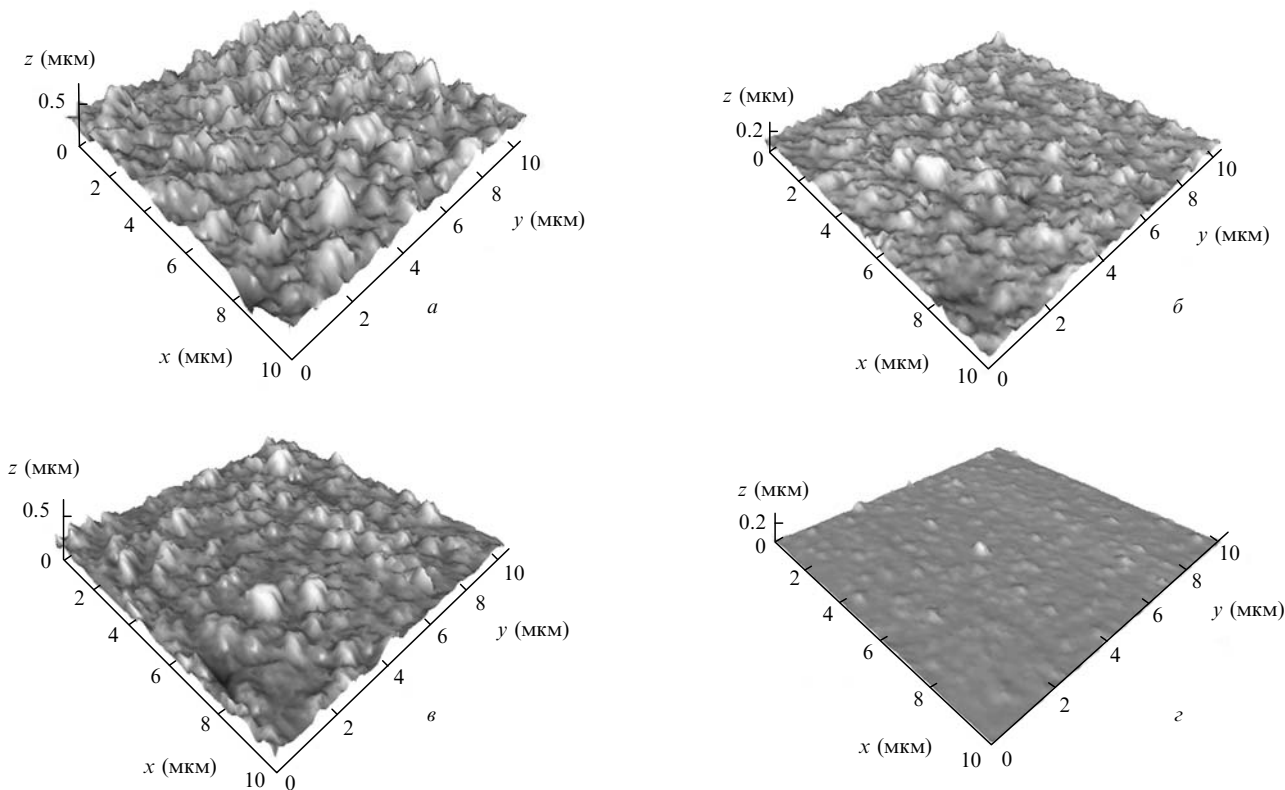


Рис.4. Снимки поверхностей пленок прямого (а, б) и обратного (в, з) напыления, полученные сканирующим зондовым микроскопом СЗМ Stand Alone «Smena»; а, в – центральные области напыления, б, з – периферийные области (0.4 см от центров).

поверхности пленки прямого напыления содержатся крупные частицы с линейными размерами ~ 1 мкм и более (рис.3). Их количество и линейные размеры уменьшаются к периферии напыленной области. В то же время на соответствующих участках центральной области поверхности пленки обратного напыления отмечено практически полное отсутствие микрочастиц, а на периферии пленка выглядит как поверхность гладкой мишени. Структуры поверхностей пленок прямого и обратного напыления вне микрочастиц исследовались по снимкам, выполненным с большим увеличением (6 × 8 мкм). Для пленки прямого напыления характерна более рыхлая, крупнодисперсная структура поверхности, как в центральной области, так и на периферии, по сравнению со

структурами соответствующих участков поверхности пленки обратного напыления. Обращает на себя внимание и тот факт, что поверхность пленки прямого напыления в центре состоит из сферических конгломератов, а на периферии они имеют произвольную форму. Это обстоятельство может указывать на неравномерное радиальное распределение химического состава осажденных частиц в пленке прямого напыления. В структуре пленки обратного напыления обнаружена слабая радиальная зависимость формы осажденных частиц.

При помощи техники атомно-силовой микроскопии нами была исследована морфология участков пленок прямого и обратного напыления (с размерами 10 × 10 мкм) и определен параметр шероховатости dh , равный величине отклонения толщины пленки от среднего значения на заданной площади соответственного участка поверхности пленки (рис.4). Как показали измерения, параметр шероховатости в зависимости от радиуса изменяется от 0.055 мкм (0.04 мкм) в центре до 0.02 мкм (0.01 мкм) на расстоянии 0.4 см от центра для пленок прямого (обратного) напыления соответственно (рис.5).

Таким образом, установлено, что на поверхности пленки обратного напыления практически отсутствуют микрокапли аблированного вещества и ее структура является более плотной и более ровной по сравнению со структурой пленки прямого напыления (параметр шероховатости меньше в соответственных областях поверхностей пленок). Высокое качество поверхности углеродной пленки, сформированной на коллекторе обратного сбора, по-видимому, объясняется тем, что массивные и высокоэнергетичные частицы аблированного материала улетают вперед и не рассеиваются назад в процессе их взаимодействия с буферным газом.

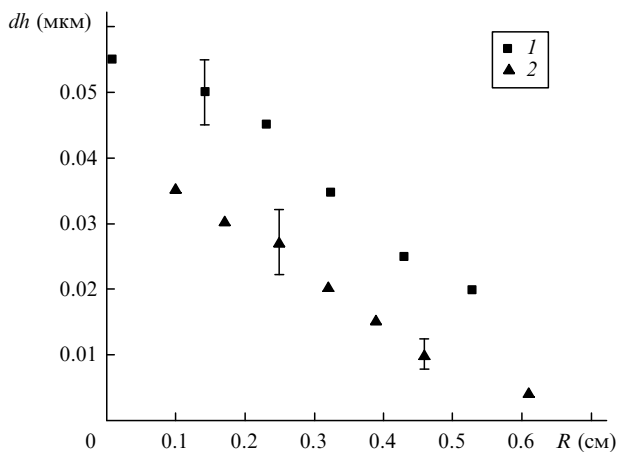


Рис.5. Зависимость параметра шероховатости dh поверхностей пленок прямого (1) и обратного (2) напыления от радиуса R .

4. Заключение

Впервые проведены сравнительные исследования формирования углеродных пленок методами прямого и обратного лазерного напыления в атмосфере азота с использованием импульсов фемтосекундной длительности.

Обнаружено, что поверхность пленки обратного напыления практически свободна от микрочастиц, в избытке покрывающих поверхность пленки прямого напыления. Измерена зависимость параметра шероховатости поверхностей пленок от радиуса. Показано, что поверхность пленки обратного напыления более гладкая, чем поверхность пленки прямого напыления. Определены скорости абляции пенографита, а также объемы выносимого и напыляемого за выстрел материала.

Вместе с тем остается открытым вопрос о влиянии как плотности энергии аблирующего фемтосекундного лазерного излучения на мишени, так и величины давления буферного газа на морфологию поверхностей тонкопленочных покрытий, полученных рассмотренным методом обратного напыления.

Работа поддержана РФФИ (гранты № 04-03-32864 и 05-02-16476).

1. Geretovszky Z., Kantor Z., Bertoti I., Szörenyi T. *Appl. Phys. A*, **70**, 9 (2000).
2. Roy S., Papakonstantinou P., Mccann R., Mclaughlin J., Klini A., Papadogiannis N. *Appl. Phys. A*, **79**, 1009 (2004).
3. Katsuno T., Godet C., Orlianges J.C., Loir A.S., Garrelie F., Catherinot A. *Appl. Phys. A*, **81**, 471 (2005).
4. Gareth M.F., Ashfold M.N.R., Henley S.J. *J. Appl. Phys.*, **99**, 014309-1 (2006).
5. Henley S.J., Carey J.D., Silva S.R.P., Fuge G.M., Ashfold M.N.R., Anglos D. *Phys. Rev. B*, **72**, 205413-1 (2005).
6. Willmott P.R., Huber J.R. *Rev. Mod. Phys.*, **72**, 315 (2000).
7. Szörenyi T., Fogarassy E., Fuchs C., Hommet J., Le Normand F. *Appl. Phys. A*, **69**, 941 (1999).
8. Acquaviva S., Perrone A., Zocco A., Klini A., Fotakis C. *Appl. Surf. Sci.*, **373**, 266 (2000).
9. Szörenyi T., Hopp B., Geretovszky Z. *Appl. Phys. A*, **79**, 1207 (2004).
10. Egerhazi L., Geretovszky Zs., Szorenyi T. *Appl. Surf. Sci.*, **247**, 182 (2005).
11. Kudryashov S.I., Karabutov A.A., Zorov N.B., Kuznetsov S.V., Kuzyakov Yu.Ya. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **2801**, 240 (1999).
12. Gordienko V.M., Ivanov A.A., Podshivalov A.A., Savelev A.B., Rakov E.V. *Laser Phys.*, **16**, 1 (2006).
13. Ахманов С.А., Никитин С.Ю. *Физическая оптика* (М.: Наука, 2004, с. 469).