

УДК 533.9:621.373.826:539.2

А. Н. ЧУМАКОВ¹, И. С. НИКОНЧУК¹, Н. А. ПОКЛОНСКИЙ²,
Н. И. ГОРБАЧУК², О. Н. ПОКЛОНСКАЯ², В. Е. ОБУХОВ³

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СТРУКТУРЫ В ЛАЗЕРНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛЕНКАХ АЛМАЗОПОДОБНОГО УГЛЕРОДА

¹Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси

²Белорусский государственный университет

³Физико-технический институт НАН Беларуси

(Поступила в редакцию 14.11.2014)

Введение. Покрытия из алмазоподобного углерода (АПУ), наносимые на различные твердые подложки, обычно содержат как sp^3 -, так и sp^2 -гибридизованные атомные орбитали. Интерес к использованию пленок АПУ в электротехнике вызван их однородностью, относительно низким значением температурного коэффициента электрического сопротивления, стойкостью к радиации, а также к высоким температурам и плотностям пропускаемого через них тока [1].

Для создания резисторных [2] и других приборных структур на базе пленок АПУ могут быть использованы лазерные технологии. В отличие от известных методов модификации пленок АПУ с помощью ионной имплантации [3, 4], посредством воздействия лазерного излучения можно сформировать электропроводящую структуру практически любой конфигурации и оперативно изменять ее геометрию в процессе оптимизации параметров разрабатываемых приборов. Для развития технологии модификации пленок АПУ под действием лазерного излучения и расширения сферы их использования в электронике необходима информация о связи лазерно-индуцированной проводимости с параметрами лазерного воздействия и структурных превращениях, происходящих в модифицированных пленках. Метод комбинационного рассеяния света (КРС) является традиционным [1] для оценки фазового состава углеродных материалов и может использоваться для исследования процессов, протекающих в пленках при их модификации.

Цель настоящей работы – получение лазерно-индуцированных электропроводящих структур в пленках АПУ и установление связи их проводимости со структурно-фазовыми превращениями, а также параметрами лазерного облучения.

Методика эксперимента. Пленки осаждались поверх адгезионного подслоя на ситалловые и алюминиевые подложки. Адгезионный слой и пленка АПУ формировались соответственно разложением паров гексаметилдисилазана и бензола в низкотемпературной плазме. Толщина адгезионного подслоя составляла $0,1 \div 0,2$ мкм; толщина пленок алмазоподобного углерода – $0,7 \div 1,2$ мкм. Для исследования влияния лазерной модификации на электропроводность АПУ использовались пленки, осажденные на ситалловые подложки. Для изучения методом КРС структурно-фазовых превращений, проходящих в пленках АПУ при воздействии лазерного излучения, применялись пленки, сформированные на подложках из полированного алюминия.

Модификация пленок АПУ осуществлялась лазерным излучением с длиной волны $\lambda = 532$ нм. Диаметр пятна лазерного излучения – 0,3 мм, режим работы лазера – импульсный (длительность импульса $\tau = 18$ нс, частота $5 \leq f \leq 10$ Гц). Энергетическая экспозиция H_e за время импульса составляла $0,4 \div 3,5$ Дж/см². В процессе модификации пленки линейно перемещались со скоростью 0,2 см/с.

Измерение поверхностного сопротивления модифицированных пленок выполнялось стандартным четырехзондовым методом при линейном расположении зондов; расстояние между зон-

дами – 1 мм. Поверхностная структура исходных и облученных пленок АПУ исследовалась атомно-силовым микроскопом многофункционального комплекса «Nanoflex», а их спектры отражения измерялись спектрофотометром «CARY-500 SCAN». Регистрация спектров КРС проводилась с помощью спектрально-аналитического комплекса «Nanofinder» на основе сканирующего конфокального микроскопа производства ООО «ЛОТИС ТИИ», обеспечивавшего фокусировку лазерного излучения на поверхности пленки в пятно площадью 1 мкм². Спектры комбинационного рассеяния регистрировались при возбуждении излучением твердотельного лазера, работающего в непрерывном режиме на длине волны $\lambda = 532$ нм. Регистрация КРС выполнялась в режиме накопления сигнала (длительность времени накопления составляла не более 30 с). Энергетическая экспозиция за время регистрации каждого из спектров не превышала $H_e = 7,2$ мДж/мкм², спектральное разрешение было не хуже 4 см⁻¹.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Исходные пленки АПУ имели удельное сопротивление $\geq 10^8$ Ом·см. После воздействия лазерным излучением сопротивление пленок уменьшалось. На рис. 1 приведена зависимость поверхностного сопротивления пленки АПУ от плотности энергии лазерного излучения. Рост проводимости пленок сопровождался появлением зернистой структуры на ее поверхности (рис. 2, а) и уменьшением отражательной способности R в широком спектральном интервале (рис. 2, б). Поверхностное сопротивление пленки нелинейно падает с ростом энергетической экспозиции. Максимальное снижение (почти в тысячу раз) наблюдается от 0,7 до 1,1 Дж/см². Дальнейший рост облученности пленок до 3,5 Дж/см² вызывает уменьшение поверхностного сопротивления лишь в 3 раза. Это может быть связано как с пороговым характером перестройки межатомных связей при воздействии лазерного излучения, в результате которого пленка АПУ переходит в проводящее состояние, так и с перколяционным характером переноса заряда по образующимся кластерам электропроводящей фазы. На замедлении спада сопротивления пленки с ростом энергетической экспозиции также может сказываться уменьшение ее толщины вследствие частичного испарения.

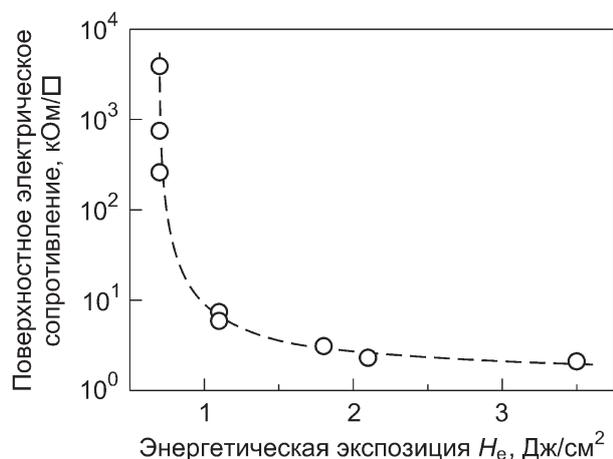


Рис. 1. Зависимость поверхностного электрического сопротивления пленки АПУ от энергетической экспозиции лазерного излучения с длиной волны 532 нм и частотой следования импульсов 5 Гц (штриховая линия проведена для удобства восприятия)

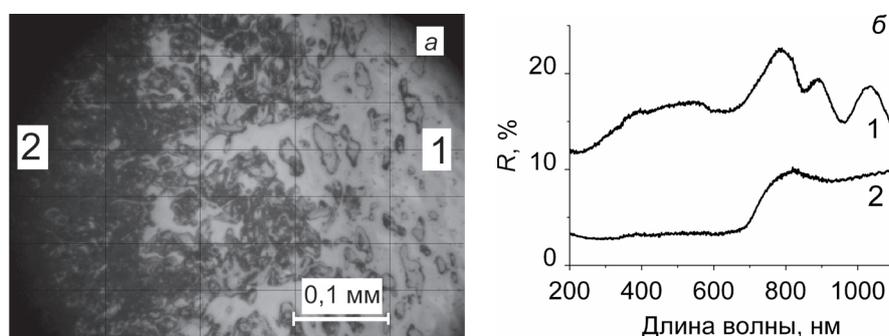


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности пленки АПУ (а) (цифрами 1 и 2 обозначены исходные участки пленки и подвергнувшиеся воздействию лазерного излучения) и соответствующие им спектры отражения (б)

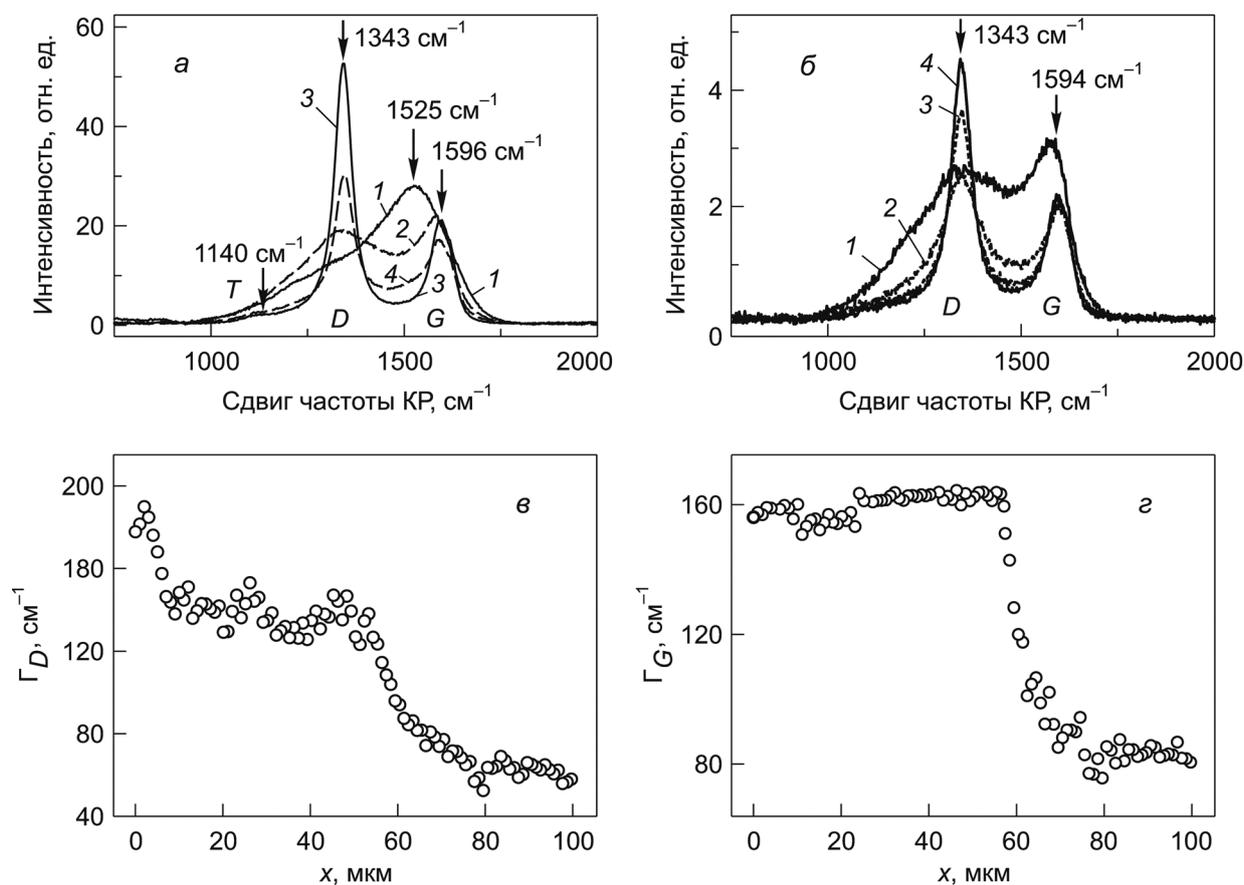


Рис. 3. Спектры КРС в центре (а) и на периферии (б) модифицированной области пленок АПУ и изменение спектральной ширины $\Gamma_{0,5}$ полос D (в) и G (г) при перемещении от периферии ($x = 0$) к центру ($x = 100$ мкм): а – исходная пленка (1) и лазерно-облученные пленки при энергетической экспозиции 0,4 Дж/см² (2), 1,0 Дж/см² (3), 2,3 Дж/см² (4); б – спектр на краю модифицированной области (1), на расстоянии 10 мкм (2), 40 мкм (3) и 100 мкм (4) от края

Для определения состава электропроводящей фазы проводилось исследование исходных и модифицированных пленок методом КРС (рис. 3, а). На спектре исходной пленки наблюдается сигнал, являющийся суперпозицией D- и G-полос, при этом доминирует полоса G с максимумом при 1525 см⁻¹. Подобный спектр КРС характерен для пленок аморфного тетраэдрического углерода с преобладанием sp^3 -гибридизованных связей [5]. Лазерная модификация пленки АПУ приводит к уменьшению ширины как D-, так и G-полосы. При этом амплитуда сигнала D-полосы растет с увеличением энергетической экспозиции от 0,4 до 2,3 Дж/см². С дальнейшим ростом энергетической экспозиции до 7,1 Дж/см² амплитуда сигнала КРС уменьшается, что связано с эрозией пленки. В спектрах КРС пленки, модифицированной при $H_e = 1$ Дж/см², отчетливо разрешается полоса D с максимумом при 1343 см⁻¹ и полоса G с максимумом при 1596 см⁻¹. В интервале 1130–1150 см⁻¹ наблюдается особенность спектра, которая может быть интерпретирована как известная полоса T, происхождение которой связывают либо с изогнутыми графеновыми слоями [6], либо с sp^3 -гибридизованным углеродом [5]. Спектры КРС с отношением интенсивностей D- и G-полос близкой к двум и максимумом G-полосы в окрестности 1600 см⁻¹ характерны для нанокристаллического графита [5]. Сопоставление полученных результатов и данных [5] позволяет предположить, что в результате воздействия лазерного излучения в пленках АПУ происходит формирование наноразмерных включений sp^2 -гибридизованного углерода.

Увеличение энергетической экспозиции может приводить к росту доли sp^2 -гибридизованного углерода и фактически к превращению алмазоподобного углерода в нанокристаллический графит.

Полученные данные подтверждаются спектрами КРС, зарегистрированными при сканировании периферийной части модифицированной области (рис. 3, б); энергетическая экспозиция модифицировавшего пленку лазерного излучения $H_e = 1$ Дж/см². Видно, что по мере продвижения

от края области к центру происходят изменения в спектрах КРС, аналогичные изменениям, которые вызваны увеличением энергетической экспозиции, т. е. чем дальше от края (либо больше H_e), тем больше амплитуда G -полосы и меньше ширина D - и G -полос [7]. На рис. 3, в, г показаны зависимости ширины $\Gamma_{0,5}$ полос D и G в спектрах КРС по мере продвижения от края в глубь области модификации АПУ. Достаточно резкое изменение в ширине полос D и G , происходящее в интервале расстояний 50–80 мкм, может служить косвенным подтверждением гипотезы о перколяционном характере образования электропроводящих кластеров нанокристаллического графита.

Для установления связи изменения проводимости пленки с ее нагревом лазерным излучением было рассчитано [8] распределение температуры по глубине мишени путем решения задачи теплопроводности в диапазоне энергетической экспозиции H_e от 0,4 до 3,5 Дж/см², использованных нами в эксперименте. Рассчитанные пороговые значения энергетической экспозиции излучения, необходимые для достижения температуры графитизации поверхности АПУ и температуры испарения графитизованного слоя, равны соответственно 0,14 и 0,8 Дж/см². Следовательно, частичное испарение пленки АПУ также вносит вклад в изменение ее проводимости, если поверхность облучается с энергетической экспозицией, большей порогового значения, необходимого для начала испарения графитизованного слоя. На замедление роста проводимости может также влиять лазерно-индуцированное откалывание наноразмерных слоев в пленках АПУ [9], особенно выраженное для коротких лазерных импульсов.

Заключение. При импульсном лазерном облучении пленок алмазоподобного углерода с энергетической экспозицией 0,4–3,5 Дж/см² получены и исследованы электропроводящие структуры с поверхностным сопротивлением от тысяч до единиц кОм/□. Установлена связь электрической проводимости пленок АПУ с образованием и ростом областей sp^2 -гибридизованного углерода, а при определенной мощности лазерного излучения – с образованием кластеров нанокристаллического графита. Выявлено влияние испарения графитизованного слоя на изменение поверхностного сопротивления пленок АПУ при плотностях энергии воздействующего лазерного излучения свыше 0,8 Дж/см².

Работа выполнена в рамках проекта Ф11СРБ-004 Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, задания 2.4.05 программы «Конвергенция», задания 1.29 программы «Кристаллические и молекулярные структуры» Республики Беларусь.

Литература

1. Robertson J. // Materials Science and Engineering R. 2002. N 37. P. 129–281.
2. Армеев В. Я., Волков Ю. Я., Конов В. И. и др. // Письма в ЖТФ. 1990. № 16. С. 54–56.
3. Файзрахманов И. А., Базаров В. В., Степанов А. Л., Хайбуллин И. Б. // ФТП. 2003. № 37. С. 748–752.
4. Грицкевич Р. Н., Поклонский Н. А., Горбачук Н. И., Шнак Е. П. Пат. 14221 Респ. Беларусь / Афіц. бюл. Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2011. № 2. С. 136.
5. Ferrari A. C., Robertson J. // Phys. Rev. B. 2001. N 301. P. 075414 (13).
6. Tan P. H., Dimovsky S., Gogotsi Yu. // Phil. Trans. R. Soc. Lond. 2004. A362. P. 2289–2310.
7. Поклонский Н. А., Горбачук Н. И., Ксенович В. К. и др. // Аморфные и микрокристаллические полупроводники: сб. тр. IX Междунар. конф. СПб., 2014. С. 29–30.
8. Chumakov A., Nikonchuk I., Poklonski N. et al. // Proc. of the X Symp. of Belarus and Serbia on Physics and Diagnostics of Laboratory and Astrophysical Plasmas. Belgrade, 2014. P. 23–26.
9. Kononenko T. V., Pimenov S. M., Kononenko V. V. et al. // Appl. Phys. A. 2004. N 79. P. 543–549.

A. N. CHUMAKOV, I. S. NIKONCHUK, N. A. POKLONSKI, N. I. GORBACHUK, O. N. POKLONSKAYA, V. E. OBUKHOV

ELECTRICALLY CONDUCTING STRUCTURES IN LASER-MODIFIED DIAMOND-LIKE CARBON FILMS

Summary

Modification of diamond-like carbon (DLC) films by pulsed laser radiation with a wavelength of 532 nm and a pulse duration of 18 ns was investigated. Irradiation of DLC films with laser fluence over 0.4 J/cm² was accompanied by the formation of electrically conducting structures with a surface resistance varying from thousands to a kΩ/sq. The dependence of conductivity of films on the laser fluence was established. A relationship between the energy density of laser radiation and the structural changes in films, their heating and evaporation is discussed.