

УДК 535.339.04:544.032.4

ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НА ИМПУЛЬСНОЕ ЛАЗЕРНОЕ ТРАВЛЕНИЕ УЛЬТРАНАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК, ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ

М. С. Комленок¹, В. Г. Ральченко, В. И. Конов

Продемонстрировано, что скорость лазерного окисления ультрананокристаллических пленок в режиме наноабляции ограничена наличием физически и химически адсорбированных водородсодержащих молекул на поверхности и может быть увеличена предварительным термическим отжигом. Наблюдаемому насыщению скорости лазерного травления пленок от числа импульсов предложено объяснение, связанное с диссоциацией молекул воды на поверхности и насыщением пленки гидридными и гидроксильными группами.

Ключевые слова: лазерное травление, нанокристаллические алмазные пленки, состояние поверхности, адсорбция, десорбция.

Введение. Недавно был обнаружен режим низкоскоростной абляции для природного монокристалла алмаза (скорость менее 1 нм/импульс, вследствие чего он был назван “наноабляцией”), обусловленный окислением поверхности при облучении эксимерным лазером [1]. Впоследствии такой окислительный режим травления короткими и ультракороткими лазерными импульсами был установлен и для других углеродных материалов [2]. В указанных работах рассматривалось влияние кислорода на лазерное травление материала, в то время как наличие воды, гидридных и гидроксильных групп на поверхности не учитывалось, хотя облучение проводится, как правило, в воздушной атмосфере. Интерес к лазерно-индуцированному травлению ультрананокристаллических алмазных (УНКА) пленок вызван тем, что они представляют собой композиционный материал, состоящий из алмазной и графитовой фаз с высокой удельной поверхностью. Значительная пористость пленок позволяет повысить чувствительность скорости

¹ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: komlenok@nsc.gpi.ru.

их травления к функциональному состоянию поверхности. Свойства таких пленок существенно зависят от условий их получения. Так добавление азота в смесь $\text{Ar}:\text{CH}_4:\text{H}_2$ во время осаждения в СВЧ-плазме вызывает сильные изменения в оптическом поглощении [3] и проводимости [4] пленок за счет увеличения соотношения sp^2/sp^3 фаз. При этом пленки могут состоять, в основном, из алмазных наностержней, окутанных графитовой оболочкой [5], что повышает пористость материала.

Эксперимент. В качестве образцов использовались УНКА пленки толщиной 2 мкм, полученные при добавлении 30% N_2 в газовую смесь $\text{Ar}:\text{CH}_4:\text{H}_2$ при осаждении в СВЧ-разряде на подложки из кремния [4]. Их травление проводилось с помощью импульсного эксимерного KrF ($\lambda = 248$ нм, $\tau_{\text{puls}} = 20$ нс, $f = 50$ Гц) лазера с плотностью энергии ниже порога испарительной абляции, который составлял 0.62 Дж/см². В этом случае лазерное воздействие вызывало нагрев пленки до температуры $T_1 \sim 1500$ °С, меньшей температуры испарения, но достаточной для окисления материала пленки. При лазерном облучении окисление пленки происходит за время, когда она находится в нагретом состоянии $\sim \tau_{\text{puls}}$. В интервалы времени между импульсами (~ 20 мс) на поверхность из воздуха адсорбируется вода и гидроксилы, и следующий лазерный импульс взаимодействует снова с пленкой, покрытой слоем адсорбата.

Скорость удаления материала рассчитывалась из значений глубины кратера и числа импульсов. Глубина кратера измерялась с помощью интерференционного микроскопа (New View 5000, Zygo Corp.). Функциональное состояние поверхности пленок менялось, используя стационарный нагрев в диапазоне от 0 до 500 °С. Такой нагрев сам по себе не вызывает еще окисления УНКА пленок. В нашей предыдущей работе было показано, что порог их окисления превышает 500 °С [6].

Результаты и обсуждение. Для исследования зависимости скорости травления УНКА пленок от функционального состояния поверхности были проведены эксперименты по их лазерному облучению на воздухе совместно со стационарным нагревом. Плотность энергии в импульсе составляла $F = 0.23$ Дж/см², число импульсов – 10^5 . На рис. 1 приведена зависимость скорости лазерного травления пленки от температуры внешнего стационарного нагрева. Сначала пленка ступенчато нагревалась до температуры 500 °С (пунктирная кривая 1), затем охлаждалась (сплошная кривая 2), и на каждой ступени измеряли скорость лазерного травления. Согласно уравнению Аррениуса скорость реакции окисления зависит экспоненциально от температуры. Однако на кривой 1 наблюдается резкий скачок при нагреве от комнатной температуры до 100 °С, а при дальнейшем увеличении температуры от 100 до 300 °С скорость трав-

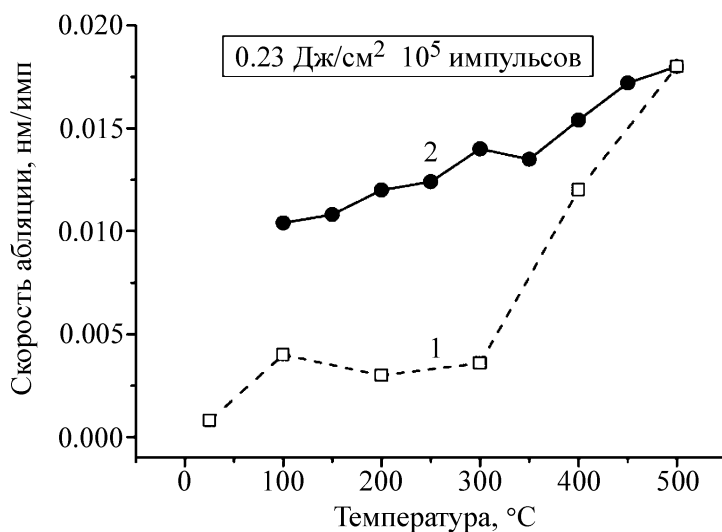


Рис. 1: Скорость абляции УНКА пленки (30% N_2) в зависимости от температуры внешнего нагрева. Пунктирная кривая соответствует нагреву пленки, сплошная – охлаждению.

ления не возрастает. Такая зависимость скорости травления пленки от температуры объясняется влиянием температуры нагрева на состояние поверхности. При комнатной температуре в течение импульса происходит нагрев пленки до T_1 и активируются окислительные реакции. Но, чтобы процесс окисления был интенсивным – надо удалить слой воды, который успевает формироваться в паузах между импульсами облучения и препятствует поступлению кислорода к поверхности. Лидирующая часть лазерного теплового импульса удаляет воду, и затем происходит реакция кислорода с отдельными углеродными атомами на поверхности пленки. При стационарном нагреве от комнатной температуры до 100 °C происходит десорбция физически адсорбированных молекул воды, что освобождает доступ кислорода к поверхностным атомам углерода и приводит к увеличению скорости травления при лазерном воздействии. Дальнейший нагрев от 100 до 300 °C должен вызывать еще большее увеличение скорости окисления (согласно уравнению Аррениуса), однако на поверхности остались еще химически адсорбированные молекулы, которые также ограничивают скорость окисления.

Десорбция химически адсорбированных молекул происходит только при нагреве до 400 °C, что отражается в увеличении скорости травления на кривой 1 рис. 1. Наблюдаемый эффект согласуется с работой Хомича А.В. и др. [7], в которой нагрев аналогичных пленок до температур свыше 300 °C вызывал полное удаление связанного водорода. Известно [8], что УНКА пленки содержат значительное количество водорода (10–15 ат.%),

который располагается на границе между кристаллитами. В нашем случае значения скорости травления на кривой охлаждения от 500 до 100 °С (кривая 2, рис. 1) больше, чем на кривой 1 при одних и тех же значениях температуры, что свидетельствует об эффузии водорода из объема при нагреве вплоть до 500 °С. Если бы в нашем случае нагрев до 400 °С вызывал полное удаление связанного водорода из пленки, то точки на кривых 1 и 2, соответствующие температуре 400 °С, должны были совпасть. Нужно отметить, что точки на кривой 2 в отличие от кривой 1 подчиняются аррениусовой зависимости (с энергией активации $E_a = 48.3$ кДж/моль при лазерном нагреве до T_1), что также говорит о том, что после термического нагрева до 500 °С произошла очистка образца от физически и химически адсорбированных водородсодержащих молекул, и скорость окисления стала зависеть только от температуры.

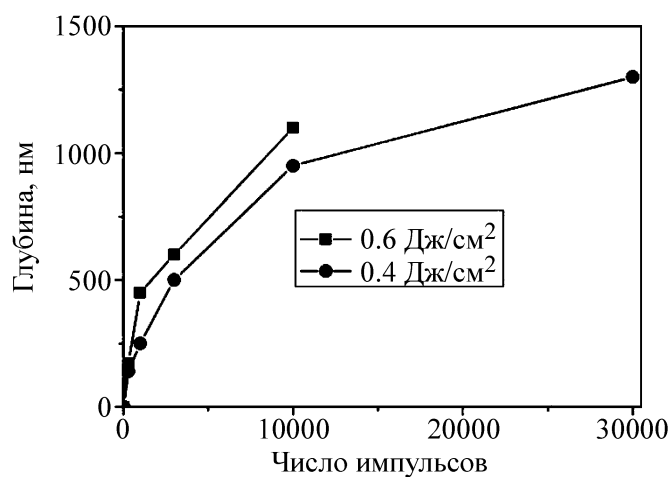


Рис. 2: Зависимость глубины кратера УНКА пленок, легированных азотом (30% N₂), от числа импульсов при различных плотностях энергии.

Особенностью лазерного окисления УНКА пленок, легированных азотом, является изменение скорости абляции в процессе облучения при фиксированной плотности энергии. На рис. 2 приведены зависимости глубины кратера пленок от числа импульсов при различных значениях плотностей энергии. По углу наклона можно рассчитать скорость травления на каждом участке кривой. Оказалось, что скорости в начале и в конце процесса облучения отличаются почти на порядок: 0.47 нм/имп и 0.04 нм/имп для $F = 0.4$ Дж/см² и 0.57 нм/имп и 0.11 нм/имп для $F = 0.6$ Дж/см². Влиянием подложки на скорость абляции можно пренебречь, т.к. толщина пленки составляет 2 мкм, а уменьшение скорости наблюдается уже на глубине 500 нм. Падение скорости травления материала образца связано, по нашему мнению, с модификацией пленки

при лазерном воздействии и может объясняться двумя причинами. Одна из них связана с удалением графитоподобной sp^2 фазы с ростом числа импульсов [9]. Высокое значение коэффициента оптического поглощения УНКА пленок обусловлено именно значительным количеством sp^2 фазы, поэтому ее постепенное избирательное удаление должно приводить к уменьшению поглощения. Как следствие, происходит уменьшение температуры лазерно-индуцированного нагрева пленки, что вызывает падение скорости травления пленки. Другая причина заключается в диссоциации воды на поверхности пленки в промежутках времени между лазерными импульсами с последующим образованием С–Н и С–ОН связей, которые пассивируют поверхность. Известно, что вода при наличии рядом оборванных углеродных связей может диссоциировать [10, 11], а при лазерном травлении на поверхности остаются атомы углерода с оборванными связями. Таким образом, при лазерном облучении с ростом числа импульсов может происходить постепенное насыщение поверхностных слоев пленки гидридными и гидроксильными группами, которые ограничивают скорость лазерно-индуцированного окисления.

Заключение. Полученные результаты показали, что скорость лазерного окисления и травления УНКА пленок ограничена наличием физически и химически адсорбированных водородсодержащих молекул на поверхности и может быть увеличена предварительным термическим отжигом. Наблюдаемый эффект насыщения скорости лазерного травления пленок с ростом числа импульсов может объясняться просветлением пленки благодаря удалению аморфной sp^2 фазы и/или диссоциацией молекул воды на поверхности и постепенным насыщением пленки гидридными и гидроксильными группами.

Авторы благодарны В. В. Кононенко, А. В. Хомичу и И. И. Власову за ценные обсуждения при подготовке этой статьи.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам (СП-1987.2012.1).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] В. В. Кононенко, М. С. Комленок и др., Квантовая электроника **37**(11), 1043 (2007).
- [2] M. S. Komlenok, V. V. Kononenko, et al., Physics Procedia **12**(Part 2), 37 (2011).
- [3] I. I. Vlasov, E. Goovaerts, et al., Diamond and Related Materials **16**(12), 2074 (2007).
- [4] V. Ralchenko, S. Pimenov, et al., Diamond and Related Materials **16**(12), 2067 (2007).

- [5] I. I. Vlasov, O. I. Lebedev, et al., *Advanced Materials* **19**(22), 4058 (2007).
- [6] М. С. Комленок, А. А. Хомич, *Научные ведомости БелГУ, Серия: Математика, Физика*, N 11(106)(23), 118 (2011).
- [7] А. В. Хомич, М. В. Канзюба и др., *Журнал прикладной спектроскопии* **78**(4), 601 (2011).
- [8] D. Ballutaud, F. Jomard, et al., *Diamond and Related Materials* **17**(4-5), 451 (2011).
- [9] М. С. Комленок, V. V. Kononenko, et al., *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics* **4**(2), 286 (2009).
- [10] A. Laikhtman, A. Lafosse, et al., *Surface Science* **551**(1-2), 99 (2004).
- [11] O. Manelli, S. Corni, M. C. Righi, *The Journal of Physical Chemistry C* **114**(15), 7045 (2010).

Поступила в редакцию 26 ноября 2013 г.