

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 544.023.2

УЛЬТРАТОНКИЕ УГЛЕРОДНЫЕ ПЛЕНКИ НА САПФИРЕ, ВЫРАЩЕННЫЕ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ: СИНТЕЗ И АСМ-ИССЛЕДОВАНИЕ*

В.В. ИЛЯСОВ, Б.Ч. МЕСХИ, А.А. РЫЖКИН, И.В. ЕРШОВ

(Донской государственный технический университет)

Изложена методика синтеза ультратонких пленок на сапфире методом лазерной абляции и результаты их исследования методом атомно-силовой микроскопии.

Ключевые слова: *углеродные пленки, графен, синтез, микротопография, атомно-силовая микроскопия.*

Введение. Поиск новых эффективных технологий синтеза планарных наноуглеродных слоев (графена) и изучение механизмов этих процессов является одним из наиболее потенциально значимых и перспективных научных направлений. Существующие методы получения графена – механическое отшелушивание графита, плазмохимическое осаждение из газовой фазы, термодеструкция поверхности карбида кремния (SiC) – не обеспечивают запросов развивающейся отрасли нанoeлектроники [1]. В последние годы возрос интерес к методу лазерной абляции вследствие расширяющегося круга применения, например, нанесение тонких покрытий и производство нанокластеров. В результате взаимодействия лазерного излучения с поглощающими средами в процессе лазерной абляции наблюдаются самоорганизующиеся процессы зарождения и роста фрактальных микрокластеров и углеродных наноструктур на подложке [2, 3]. Для наносекундных лазерных импульсов одним из возможных основных механизмов рассматриваемой здесь термоабляции является взрывное кипение [4], приводящее к рассеиванию молекулярных ассоциатов в объеме реактора. При этом длина свободного пробега частиц в вакууме, как правило, составляет десятки сантиметров. Выбор в качестве подложки сапфира обусловлен высокой перспективностью его использования при создании элементов устройств в микроэлектронике. Наиболее изучены границы раздела (интерфейсы) типа «металл–оксид» (Me/Al₂O₃, Me = Ag, Au, Al, Cu и др.) [5–7] и «графен–полупроводник» (графен/SiC) [8–10] с использованием первопринципных и экспериментальных методов. Изучение морфологии графена на плоскостях (1102) и (0001) сапфира α – Al₂O₃ с использованием атомно-силовой микроскопии (AFM) позволило установить расстояние между атомными слоями в интерфейсе графен/Al₂O₃, которое составило 34 нм [11] и 36 нм [12].

Цель исследования – установление возможности синтеза ультратонких углеродных пленок и изучение микротопографии их поверхности.

Методика эксперимента. Нанесение углеродного покрытия на подложки из сапфира осуществляли методом лазерной абляции (испарения) мишени из графита высокой степени чистоты. В качестве источника излучения использован импульсный Nd-YAG лазер, в составе комплекса Д'Марк06, излучение которого составляло угол 30° с поверхностью мишени. Лазерное излучение длиной волны $\lambda = 1,06$ мкм фокусировалось на поверхность мишени, представляющей собой спектрально чистый нанокarbon марки TCS-CARB-1 [13], помещенной в реактор. Подложка, диаметром 10 мм, представляла собой тонкую пластинку из сапфира толщиной около 40 нм. Перед напылением подложку очищали и закрепляли в держателе по схеме, представленной на рис. 1.

* Работа выполнена по государственному контракту на проведение научно-исследовательских работ от 29 апреля 2011 г. № 16.552.11.7027 с Минобрнауки России.

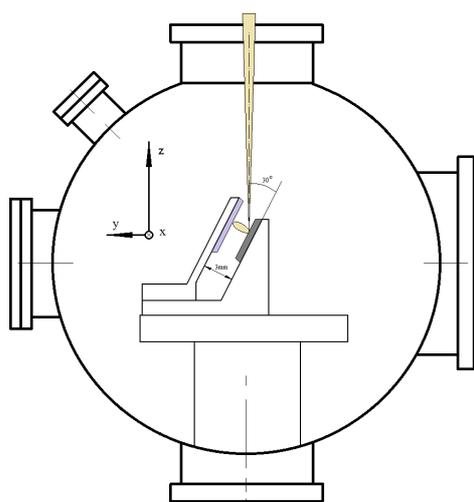


Рис. 1. Схема лазерной абляции с использованием плазменного факела из молекулярных ассоциатов углерода

Применение данной схемы обеспечивало получение однородной структуры покрытия. Реактор был заполнен воздухом при атмосферном давлении.

Лазерная плазма находилась в непосредственном контакте с подложкой. Расстояние между мишенью и подложкой составляло менее 3 мм. Мощность лазерного излучения варьировали от 14 Вт (одномодовый режим, пятно сфокусированного луча порядка 90 мкм) до 60 Вт (многомодовый режим, пятно сфокусированного луча порядка 170 мкм). Перемещение сфокусированного луча по поверхности мишени осуществляли с помощью гальванометрических сканаторов по оси y со скоростью 30 мм/с и по оси x со скоростью 6 мм/с. Частоту следования импульсов варьировали от 800 до 3000 Гц и до 10 кГц. Плотность мощности лазерного излучения на поверхности нанокарбона при частоте генерации около 1000 Гц составляла порядка $2 \cdot 10^3$ Вт/см². Осаждение фракталов углеродных микрокластеров осуществляли на подложку при температуре 300 К. Время осаждения около 2 мин.

Детальное изучение микротопографии поверхности подложки, мишени и синтезированных фракталов углеродных наноструктур осуществляли с использованием сканирующего атомно-силового микроскопа (АСМ) фирмы ОАО НТ-МДТ (г. Зеленогорск), на оборудовании МРЦКП ДГТУ.

Использованы кремниевые кантеливеры прямоугольной формы с радиусом кривизны 10 нм. Измерения выполнены в режиме полуконтактной микроскопии на воздухе при комнатной температуре. Фиксировали изменение амплитуды колебаний иглы кантеливера, которая определяла микротопографию поверхности. Резонансная частота и амплитуда колебаний составляли 7,87 кГц и 5,16 В соответственно. Исследованные поверхности сканов имели следующие размеры: 6×6 мкм², 10×10 мкм² и 17×17 мкм².

Результаты и их обсуждение. На двухмерном АСМ-снимке (рис. 2) показана типичная морфология поверхности ультратонких углеродных пленок, осажденных методом лазерной абляции на подложку из сапфира, при использовании импульсного 1,06 мкм Nd-YAG лазера. Пленки, синтезированные при температуре подложки 300 К, в основном представлены нанокластерами. Неровность (шероховатость) R_a углеродных пленок на площади скана 10×10 мкм, не содержащей крупных кластеров (левая нижняя часть скана 17×17 мкм² на рис. 2), определяли аналогично работе [14]:

$$R_a = \left[\sum (h_i - \langle h \rangle)^2 / N \right]^{1/2},$$

где h_i , $\langle h \rangle$ – i -е и среднее значения высоты пика; N – число пиков на данном скане.

Неровность (шероховатость) R_a данных углеродных пленок составила порядка $R \approx 60$ нм (рис. 2, справа). При оценке не учитывался единичный пик высотой 400 нм.

Шероховатость 60 нм предполагает наличие высокой пористости, которая является причиной низкой подвижности адатомов на поверхности [15] при температуре подложки 300 К. Известно [16], что при увеличении температуры подложки размер кластеров будет возрастать и, следовательно, толщина углеродной пленки будет расти. Анализ представленных на рис. 3 трехмерных АСМ-снимков углеродной пленки позволяет утверждать, что ультратонкие углеродные пленки, осаждаемые при комнатной температуре, образованы единообразными кластерами. Топология поверхности ультратонких аморфных углеродных пленок а-C/Al₂O₃ не обнаруживает фрактальности.

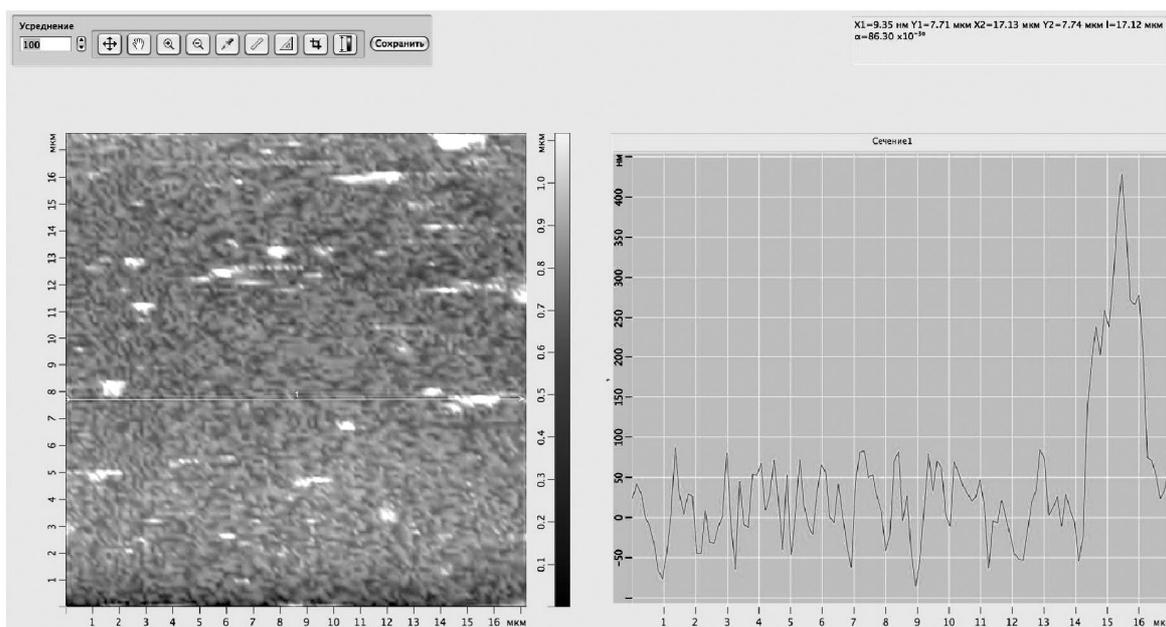


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности углеродной ультратонкой пленки для скана 17×17 мкм² (слева); высота пиков углеродных нанокластеров на сапфире (по данным АСМ-снимка) (справа)

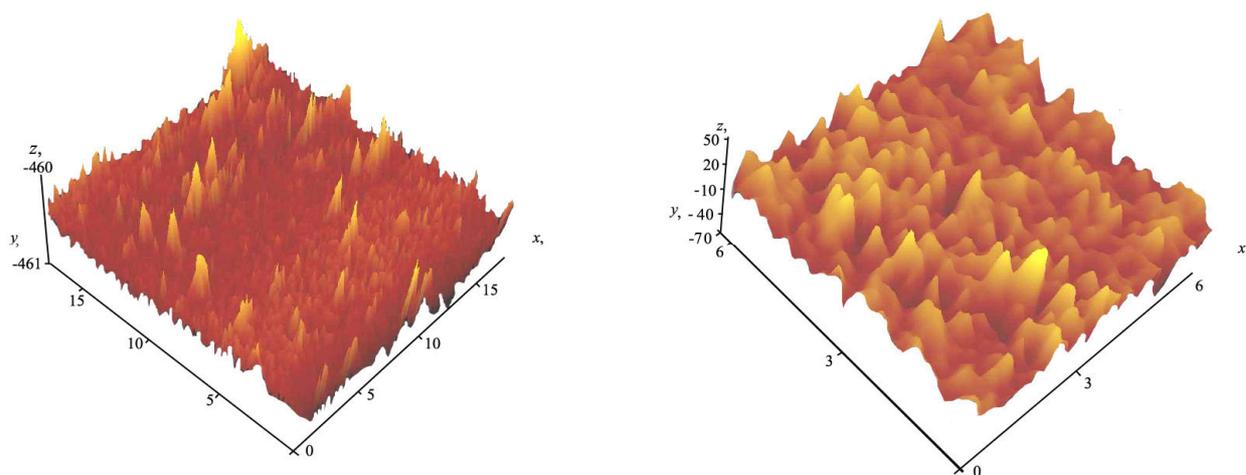


Рис. 3. Трехмерный АСМ-снимок углеродной ультратонкой пленки на сапфире для разных сканов: 17×17 мкм² (слева) и 6×6 мкм² (справа)

Как показали рентгеноструктурные исследования (дифрактометр ДРОН-3, $\text{CuK}\alpha$ -излучение), ультратонкие углеродные пленки, полученные лазерной абляцией на сапфире, являются рентгеноаморфными $\text{a-C/Al}_2\text{O}_3$. В традиционном представлении [17] пленки аморфного углерода a-C состоят из двух встроенных друг в друга фаз – алмазоподобной, характеризующейся sp^3 -гибридизацией атомов углерода, и графитоподобной, состоящей из фрагментов графитовых плоскостей и искаженных фрагментов, подобных молекуле фуллерена. Графитоподобная фаза характеризуется sp^2 -гибридизацией углерода и сравнительно большой электропроводностью. На полученных дифрактограммах рефлексов, соответствующих алмазоподобной фазе с sp^3 -гибридизацией, не установлено.

Таким образом, в результате осаждения из углеродной плазмы на поверхности подложки из сапфира наблюдается аморфная графитовая структура, которая требует дальнейшего детального изучения их свойств и перспектив применения.

Заключение. Показана возможность синтеза ультратонких углеродных пленок с аморфной структурой методом лазерной абляции на подложку из сапфира при использовании импульсного Nd-YAG-лазера длиной волны $\lambda=1,06$ мкм. Толщина получаемой пленки зависела от выбранного режима и времени экспозиции. Использование метода атомно-силовой микроскопии позволило установить величину шероховатости и отсутствие фрактальности поверхности.

Библиографический список

1. Морозов С.В. Электронный транспорт в графене / С.В. Морозов, К.С. Новосёлов, А.К. Гейм // Успехи физ. наук. – 2008. – Т.178. – С. 776–780.
2. Козлов Г.И. Синтез одностенных углеродных нанотрубок в расширяющемся парогазовом потоке продуктов лазерной абляции графита с катализатором / Г.И. Козлов, И.Г. Ассовский // Журн. техн. физики. – 2003. – Т.73. – С. 76–82.
3. Синтез пленок нитрида углерода методом лазерной абляции в двухимпульсном режиме / Ю.Я. Кузяков [и др.] // Вестн. моск. ун-та. Серия 2. Химия. – 2007. – Т.48. – С. 134–138.
4. Абляция тонких эпитаксиальных пленок GaN под действием импульсного излучения KrF эксимерного лазера / Р.П. Сейсян [и др.] // Письма в журн. техн. физики. – 2007. – Т. 33. – С. 64–70.
5. Feng J. *Ab initio* study of Ag/Al₂O₃ and Au/Al₂O₃ interfaces/J. Feng, W. Zhang, W. Jiang // Physical Review B. – 2005. – Vol. 72. – P. 115423-1-11.
6. Investigation of the electronic structure of Me/Al₂O₃(0001) interfaces / S.V. Eremeev [et al.] // Physica B: Physical Condensed Material. – 2009. – Vol. 404. – P. 2065–2071.
7. Band structures of Metal-Oxide Capped Graphene: A First Principles Study / H. Liu [et al.] // Chinese Physics Letters. – 2010. – Vol. 27, N 7. – P. 077201-1-4.
8. Electron states of mono- and bilayer graphene on SiC probed by STM [Electronic resource] / P. Mallet [et al.] // arXiv:cond-mat/0702406v1 19 Feb 2007.
9. Ramasubramaniam A. Substrate-induced magnetism in epitaxial graphene buffer layers /A. Ramasubramaniam, N.V. Medhekar, V.B. Shenoy // Nanotechnology. – 2009. – Vol. 20. – P. 275705-1-7.
10. Electronic structure of epitaxial graphene layers on SiC: Effect of the substrate / F. Varouchon [et al.] // Physical Review Letters. – 2007. – Vol. 99. – P. 126805-1-4.
11. Electric field effect tuning of electron-phonon coupling in graphene /J. Yan [et al.] // Physical Review Letters. – 2007. – Vol. 98. – P. 166802-1-4.
12. Tsukamoto T. Morphology of graphene on step-controlled sapphire substrates / T. Tsukamoto and T. Ogino // Applied Physics Express. – 2009. – Vol. 2. – P. 075502-1-3.
13. CarbonProducts [Electronic resource]. – http://www.thickfilmttech.com/CarbonProducts_R202009.pdf.
14. Surface properties of ultra-thin tetrahedral amorphous carbon films for magnetic storage technology / C. Casiraghi [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2004. – Vol. 13. – P. 1416–1421.
15. Твердые нанокристаллические углеродные покрытия на основе фуллерита / К.В. Оскомов [и др.] // Письма в журн. техн. физики. – 2009. – Т. 35, вып.19. – С. 2–29.
16. Properties of TiC thin films grown by pulsed laser deposition / F. Santerre [et al.] // Applied Surface Science. – 1999. – Vol. 148. – P. 24–33.
17. Иванов-Омский В.И. Сканирующие туннельная микроскопия и спектроскопия аморфного углерода. Обзор / В.И. Иванов-Омский, А.Б. Лодыгин, С.Г. Ястребов // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34, № 12. – С. 1409–1417.

Материал поступил в редакцию 01.12.2011.

References

1. Morozov S.V. E`lektronny`j transport v grafene / S.V. Morozov, K.S. Novosyolov, A.K. Gejm // Uspexi fiz. nauk. – 2008. – T.178. – S. 776–780. – In Russian.
2. Kozlov G.I. Sintez odnostenny`x uglerodny`x nanotrubok v rasshiryayushhemsya parogazovom potoke produktov lazernoj ablyacii grafita s katalizatorom / G.I. Kozlov, I.G. Assovskij // Zhurn. texn. fiziki. – 2003. – T.73. – S. 76–82. – In Russian.
3. Sintez plyonok nitrida ugleroda metodom lazernoj ablyacii v dvuximpul`snom rezhime / Yu.Ya. Kuzyakov [i dr.] // Vestn. mosk. un-ta. Seriya 2. Ximiya. – 2007. – T.48. – S. 134–138. – In Russian.
4. Abl'yaciya tonkix e`pitaksial`ny`x plyonok GaN pod dejstviem impul`snogo izlucheniya KrF e`ksimernogo lazera / R.P. Sejsyan [i dr.] // Pis`ma v zhurn. texn. fiziki. – 2007. – T. 33. – S. 64–70. – In Russian.
5. Feng J. *Ab initio* study of Ag/Al₂O₃ and Au/Al₂O₃ interfaces / J. Feng, W. Zhang, W. Jiang // Physical Review B. – 2005. – Vol. 72. – P. 115423-1-11.
6. Investigation of the electronic structure of Me/Al₂O₃(0001) interfaces / S.V. Eremeev [et al.] // Physica B: Physical Condensed Material. – 2009. – Vol. 404. – P. 2065–2071.
7. Band structures of Metal-Oxide Capped Graphene: A First Principles Study / H. Liu [et al.] // Chinese Physics Letters. – 2010. – Vol. 27, N 7. – P. 077201-1-4.
8. Electron states of mono- and bilayer graphene on SiC probed by STM [Electronic resource] / P. Mallet [et al.] // arXiv:cond-mat/0702406v1 19 Feb 2007.
9. Ramasubramaniam A. Substrate-induced magnetism in epitaxial graphene buffer layers / A. Ramasubramaniam, N.V. Medhekar, V.B. Shenoy // Nanotechnology. – 2009. – Vol. 20. – P.275705-1-7.
10. Electronic structure of epitaxial graphene layers on SiC: Effect of the substrate / F. Varchon [et al.] // Physical Review Letters. – 2007. – Vol. 99. – P. 126805-1-4.
11. Electric field effect tuning of electron-phonon coupling in graphene / J. Yan [et al.] // Physical Review Letters. – 2007. – Vol. 98. – P. 166802-1-4.
12. Tsukamoto T. Morphology of graphene on step-controlled sapphire substrates / T. Tsukamoto and T. Ogino // Applied Physics Express. – 2009. – Vol. 2. – P. 075502-1-3.
13. CarbonProducts [Electronic resource]. – http://www.thickfilmttech.com/CarbonProducts_R202009.pdf.
14. Surface properties of ultra-thin tetrahedral amorphous carbon films for magnetic storage technology / C. Casiraghi [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2004. – Vol. 13. – P. 1416–1421.
15. Tvoryd`e nanokristallicheskie uglerodny`e pokry`tiya na osnove fullerita / K.V. Oskomov [i dr.] // Pis`ma v zhurn. texn. fiziki. – 2009. – T. 35, vy`p. 19. – S. 2–29. – In Russian.
16. Properties of TiC thin films grown by pulsed laser deposition / F. Santerre [et al.] // Applied Surface Science. – 1999. – Vol. 148. – P. 24–33.
17. Ivanov-Omskij V.I. Skaniruyushhie tunnel`naya mikroskopiya i spektroskopiya amorfnoy ugleroda. Obzor / V.I. Ivanov-Omskij, A.B. Lody`gin, S.G. Yastrebov // Fizika i texnika poluprovodnikov. – 2000. – T. 34, # 12. – S. 1409–1417. – In Russian.

ULTRATHIN CARBON FILMS ON SAPPHIRE GROWN BY LASER ABLATION: SYNTHESIS AND AFM-STUDY

V.V. ILYASOV, B.C. MESKHI, A.A. RYZHKIN, I.V. YERSHOV
(Don State Technical University)

The synthesis technique of ultrathin films on sapphire by laser ablation, and the results of their study by the atomic force microscopy (AFM) method are stated.

Keywords: carbon films, graphene, synthesis, microtopography, atomic force microscopy.