

## АНИЗОТРОПНОЕ ЛАЗЕРНОЕ ИСПАРЕНИЕ ГРАФИТНЫХ ПЛЕНОК

Г. М. Михеев<sup>\*а</sup>, Р. Г. Зонов<sup>а</sup>, А. Н. Образцов<sup>б</sup>, А. П. Волков<sup>б</sup>

<sup>а</sup> *Институт прикладной механики Уральского отделения Российской академии наук  
426000, Ижевск, Россия*

<sup>б</sup> *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова  
119992, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 21 апреля 2003 г.

Проведено экспериментальное исследование воздействия мощного линейно поляризованного импульсного лазерного излучения на тонкопленочный углеродный материал, состоящий из пластинчатых кристаллитов графита с преимущественной ориентацией их базовой кристаллографической плоскости перпендикулярно поверхности подложки. Обнаружено увеличение доли графитных кристаллитов, расположенных перпендикулярно плоскости поляризации излучения лазера, падающего нормально к поверхности пленки. Установлено, что лазерное воздействие приводит к появлению значительной анизотропии в индикатрисе диффузно рассеянного света на поверхности пленок. Предложена модель, объясняющая экспериментальные наблюдения анизотропным испарением графитоподобного углеродного материала, обусловленным поляризационной зависимостью коэффициентов поглощения и отражения света для непрозрачной шероховатой поверхности.

PACS: 81.40.Wx, 61.80.Ba

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы изучение различных аллотропных форм углерода, включая алмаз, графит, углеродные нанотрубки, фуллерены и т. п., привлекает большое внимание ввиду уникальности их физических свойств. В частности, в наших недавних публикациях было показано, что пленочные графитоподобные материалы могут иметь аномально низкие пороговые значения для напряженности электрического поля, вызывающей туннелирование электронов с их поверхности в вакуум [1]. Параметры такой электронной эмиссии оказываются аналогичны тем, что наблюдаются для углеродных нанотрубок (см., например, [2–4]). Отличительной особенностью графитоподобных материалов, обладающих низким порогом для электронной эмиссии, является то, что они состоят из хорошо упорядоченных пластинчатых кристаллитов графита с преимущественной ори-

ентацией их базовой кристаллографической плоскости перпендикулярно поверхности пленки [1, 2]. Структурные особенности таких графитных пленок могут проявляться и в других явлениях. В данной работе представлены результаты исследования воздействия мощного лазерного излучения на структурно-морфологические и оптические свойства графитных пленок.

Необходимо отметить, что одной из хорошо известных особенностей импульсного лазерного воздействия на твердое тело является образование разнообразных периодических структур на его поверхности (см., например, [5–12]). Обычно поверхностные периодические структуры, появляющиеся в результате лазерного воздействия, представляют собой модуляцию рельефа поверхности с характерным периодом  $d \sim \lambda$ , где  $\lambda$  — длина волны лазерного излучения [6, 7]. Возможно также образование крупномасштабного (10–300 мкм) рельефа поверхности непрозрачного материала в зоне многоимпульсного лазерного воздействия при  $\lambda \leq 1$  мкм [8, 10, 12].

\*E-mail: gmmikheev@udmnet.ru

## 2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились на образцах углеродных пленок, полученных с помощью плазмо-химического осаждения из смеси метана и водорода по нашей стандартной методике (см., например, [1, 13]). Пленки осаждались на кремниевые подложки размером  $25 \times 25 \text{ мм}^2$ . В качестве источника мощного оптического излучения использовался одномодовый одночастотный YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазер. Схема используемого в лазере резонатора позволяла получить на его выходе линейно поляризованное излучение на длине волны 1064 нм с энергией импульсов до 50 мДж [14]. Полуширина лазерных импульсов гауссовой формы составляла около 22 нс, а диаметр лазерного пучка — 2 мм. Излучение лазера после собирающей линзы с фокусным расстоянием 10 см направлялось по нормали к поверхности исследуемой пленки. Варьирование расстояния от собирающей линзы до образца в диапазоне от 12 до 35 см использовалось для плавного изменения плотности мощности излучения, падающего на поверхность углеродной пленки. Лазерное облучение проводилось на воздухе одним или несколькими импульсами.

Структурно-морфологические особенности пленок до и после лазерного воздействия исследовались с помощью оптического микроскопа Neophot 32 с разрешением не менее 0.4 мкм, атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver P47 и растрового электронного микроскопа (РЭМ) LEO 1550. Пространственно-угловая зависимость эффективности диффузно рассеянного света от

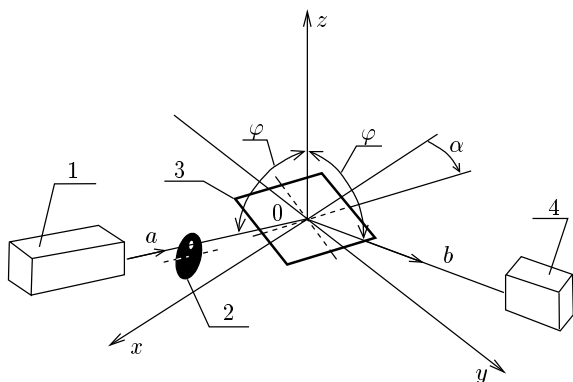


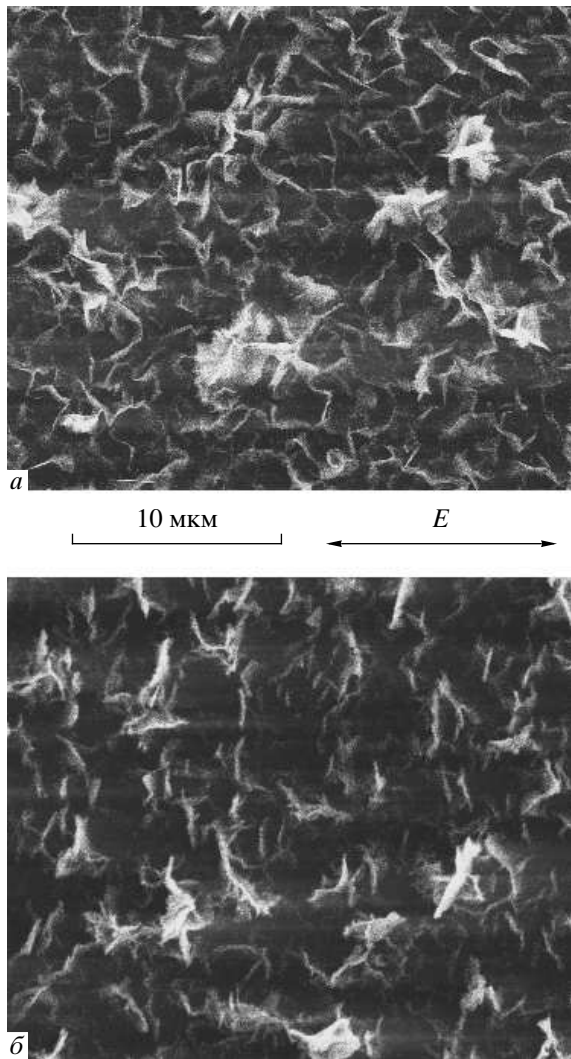
Рис. 1. Оптическая схема исследования диффузного рассеяния света от поверхности углеродных пленок: 1 — He-Ne-лазер, 2 — прерыватель пучка, 3 — исследуемая углеродная пленка на квадратной кремниевой подложке, 4 — фотозлектронный умножитель,  $xuz$  — декартова система координат

поверхности исследуемых углеродных пленок изучалась с помощью установки, изготовленной на базе эллипсометра ЛЭФ-3М (рис. 1), с использованием He-Ne-лазера с циркулярно поляризованным излучением мощностью 1 мВт. Диффузно рассеянный свет  $b$  наблюдался под фиксированным углом  $\varphi$  в плоскости  $yz$ , перпендикулярной плоскости падения  $xz$  луча  $a$ . При этом угол падения луча  $a$  в плоскости  $xz$  был равен углу отражения луча  $b$  в плоскости  $yz$ . При различных фиксированных значениях угла  $\varphi$  изучались зависимости интенсивности  $I_R$  отраженного света от ориентации образца, характеризуемой углом поворота  $\alpha$  в плоскости  $xy$ . В качестве исходного положения образца выбиралась такая его ориентация, при которой стороны квадратной кремниевой подложки были направлены вдоль осей  $x$  и  $y$ .

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исходная морфология поверхности графитоподобной пленки формируется пластинчатыми кристаллитами графита, имеющими толщину в несколько десятков нанометров при размерах в других направлениях от одного до нескольких микрометров (рис. 2а). При преимущественной ориентации плоскости пластинчатых кристаллитов, совпадающей с базовой кристаллографической плоскостью (0001) графита и перпендикулярной подложке, в других направлениях какая-либо выделенная ориентация кристаллитов отсутствует. Такая ориентация кристаллитов является причиной наблюдаемого невооруженным глазом изменения эффективности диффузного рассеяния света при изменении угла падения или угла наблюдения. При этом относительно угла поворота образца вокруг оси, перпендикулярной его поверхности, эффективность диффузного отражения изотропна. Эти наблюдения находятся в соответствии с ранее опубликованными результатами [1, 2, 13, 15].

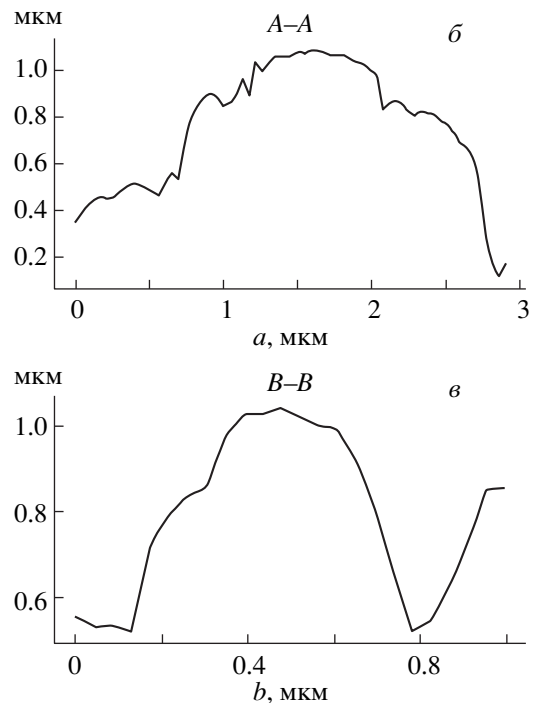
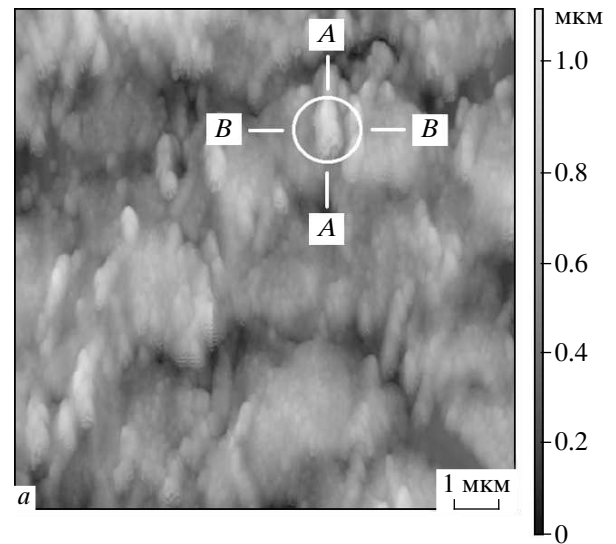
Воздействие мощного лазерного излучения приводит к существенному изменению морфологии поверхности пленок, как это видно из полученных с помощью РЭМ (рис. 2б) и АСМ (рис. 3) изображений. После первых 5–10 вспышек, в зависимости от плотности мощности излучения ( $10\text{--}30 \text{ МВт/см}^2$ ), на поверхности отмечается большое количество вытянутых вдоль некоторого выделенного направления образований, являющихся, по-видимому, пластинчатыми кристаллитами графита, существовавшими на исходной поверхности пленки,



**Рис. 2.** Электронно-микроскопические изображения исходной (а) и облученной лазером (б) углеродных поверхностей (стрелками показано направление вектора электрического поля  $E$  лазерного излучения)

и не подвергшихся существенным изменениям после лазерного воздействия. Сравнительное электронно-микроскопическое исследование исходной (рис. 2а) и облученной лазером (рис. 2б) углеродной поверхности позволяет сделать следующие выводы.

1. В результате облучения лазером происходит частичное разупорядочение исходного графитоподобного материала, заключающееся в изменении морфологии его поверхности и в изменении эффективности вторичной электронной эмиссии на поверхности пленки, проявляющееся в значительном изменении контраста РЭМ-изображений. Факт разупоря-



**Рис. 3.** АСМ-изображение поверхности углеродной пленки после лазерного воздействия (а) и профили сечений одного из структурных образований на поверхности пленки во взаимно перпендикулярных направлениях А-А (б) и В-В (в)

дочения материала подтверждается проведенными с помощью комбинационного рассеяния света дополнительными исследованиями.

2. Отсутствуют какие-либо указания на формирование периодических структур на поверхности,

которые могут образоваться после многоимпульсного лазерного воздействия [5–7, 11]. Аналогичное отсутствие поверхностных периодических структур отмечалось в работе [7], посвященной изучению воздействия излучения ХеСl-экимерного лазера с длительностью импульсов 40 нс на поверхность шероховатых алмазных пленок.

3. Наблюдается увеличение доли графитных пластинчатых кристаллитов, расположенных перпендикулярно направлению поляризации лазерного излучения. Этот вывод о преимущественной ориентации кристаллитов на облученной области подтверждается исследованиями морфологии поверхности с помощью атомно-силовой микроскопии (рис. 3).

Последнее обстоятельство особенно явно проявляется в АСМ-изображении поверхности пленок, представленном на рис. 3, где также показано, что для одного из таких кристаллитов ширина  $a$  на уровне высоты 0.6 мкм в плоскости сечения А–А доходит до 2 мкм (рис. 3б), в то время как соответствующая ширина  $b$  в плоскости перпендикулярного сечения В–В составляет 0.6 мкм (рис. 3в). Аналогичные характеристики имеют и другие морфологические особенности на поверхности облученной лазером пленки. При этом все они вытянуты в направлении А–А. Необходимо отметить, что после лазерной обработки 5–10 импульсами поверхность пленки приобретает бархатно-черный оттенок в отличие от исходного металлически-серого. Дальнейшее увеличение количества вспышек лазера  $N$  приводит к уменьшению высоты поверхностных образований. При достаточно большом  $N$  черная поверхность пленки опять приобретает серый цвет. Одновременно в АСМ-изображениях исчезают морфологические структуры, имеющие какое-либо выделенное направление.

Анализ экспериментальных данных показывает, что фиксируемое с помощью РЭМ и АСМ выделенное направление морфологических структур на поверхности графитных пленок перпендикулярно плоскости поляризации падающего лазерного излучения. Поворот облучаемого образца вокруг оси, перпендикулярной к его плоскости и совпадающей с осью лазерного пучка, приводит к соответствующему повороту выделенного направления. Изменение направления плоскости поляризации излучения лазера с помощью двух четвертьволновых пластин без вращения образца также приводит к соответствующему повороту выделенного направления структур, возникающих на поверхности углеродной пленки после лазерного воздействия.

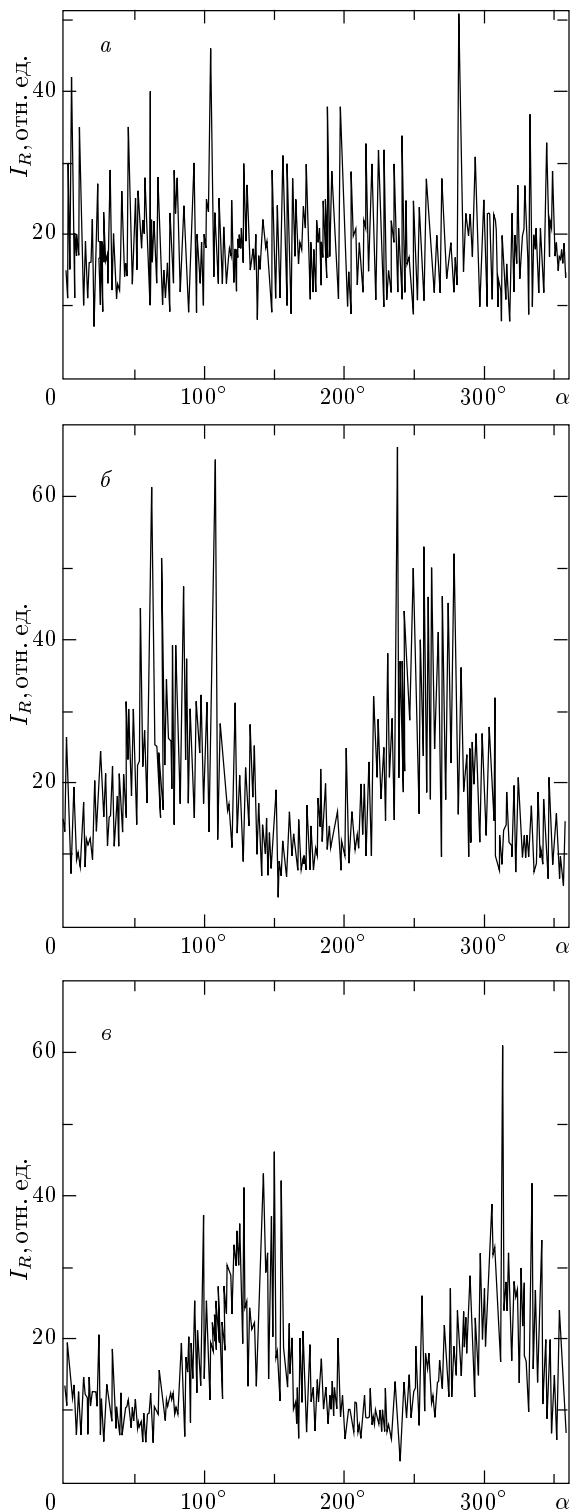
Наличие преимущественной ориентации кристал-

литов также подтверждается анизотропией диффузного рассеяния света на поверхности пленки. Как уже отмечалось, визуальные наблюдения показывают наличие анизотропии диффузного рассеяния для исходной пленки при изменении угла падения света в плоскости, перпендикулярной поверхности пленки, что отражает преимущественную ориентацию кристаллитов вдоль нормали к поверхности [2]. Для облученной лазером поверхности, кроме того, наблюдается зависимость эффективности диффузного рассеяния света от угла поворота образца вокруг оси, перпендикулярной плоскости подложки. Данный эффект был проанализирован подробно с помощью измерений интенсивности диффузно рассеянного света при различных углах поворота образца.

Результаты измерения зависимости интенсивности диффузно рассеянного излучения Хе–Не-лазера ( $I_R$ ) от угла поворота образца ( $\alpha$ ) показаны на рис. 4. Для поверхности исходного образца никакой ориентационной зависимости  $I_R$  от  $\alpha$  зарегистрировано не было (см. рис. 4а). В то же время после воздействия мощного лазерного излучения с направлением поляризации, характеризуемым углом  $\gamma_1$ , зависимость  $I_R(\alpha)$  имеет иной характер с двумя явно выраженными максимумами при полном обороте пластины вокруг оси (рис. 4б). При измерении угла вращения  $\alpha$  относительно произвольно выбранного исходного направления максимумы зависимости  $I_R(\alpha)$  соответствуют углам  $\alpha_{11} \approx 83^\circ$  и  $\alpha_{12} \approx 264^\circ$ , при этом  $\alpha_{12} - \alpha_{11} \approx 180^\circ$ . Исследование зависимости  $I_R(\alpha)$  для пленки, обработанной излучением лазера с поляризацией, характеризуемой углом  $\gamma_2$  и повернутой на угол  $\Delta\gamma$  относительно исходного положения  $\gamma_1$ , показало, что соответствующие максимумы в зависимости  $I_R(\alpha)$  наблюдаются при углах, отличающихся от исходных на величину  $\Delta\gamma$ . Например, на рис. 4в показана зависимость  $I_R(\alpha)$ , измеренная для  $\Delta\gamma = 45^\circ$ , в которой  $\alpha_{21} \approx 129^\circ$  и  $\alpha_{22} \approx 309^\circ$ . При этом в пределах точности проводившихся измерений выполняются следующие соотношения:  $\alpha_{21} - \alpha_{11} \approx \alpha_{22} - \alpha_{12} \approx \Delta\gamma$ .

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

В соответствии с работой [6] эффект возникновения поверхностных периодических структур обусловлен дифракцией падающей пространственно-когерентной световой волны на исходных поверхностных шероховатостях и интерференцией диффра-



**Рис. 4.** Зависимости интенсивности  $I_R$  отраженного излучения He-Ne-лазера от угла  $\alpha$  поворота образца, измеренные при  $\varphi = 75^\circ$ : *a* — до лазерной обработки, *b* и *v* — после импульсной лазерной обработки излучением лазера, поляризованным в некоторых плоскостях  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ , составляющих между собой угол  $45^\circ$

гированных волн с прошедшей в среду волной, создающей пространственно-периодическое (вдоль поверхности) температурное поле. Формирование крупномасштабных периодических структур связывается с развитием неустойчивостей на границе расплава с плазмой оптического пробоя, вытеснением материала расплава парами мишени, возникновением исходной периодической структуры, обусловленной капиллярными волнами, а также другими причинами [12]. В наших экспериментах, как уже было отмечено выше, отсутствуют какие-либо указания на формирование периодических структур на поверхности облученных углеродных пленок. Однако, несомненно, наблюдается наличие протяженных структур с преимущественным направлением, перпендикулярным к плоскости поляризации лазерного излучения. Примечательно, что такие одинаково направленные структуры распределены на поверхности пленки достаточно хаотично, однако их наличие хорошо проявляется в угловой зависимости диффузно рассеянного света. Все это может быть следствием анизотропного испарения графитных пластинчатых кристаллитов, существующих на исходной поверхности пленок.

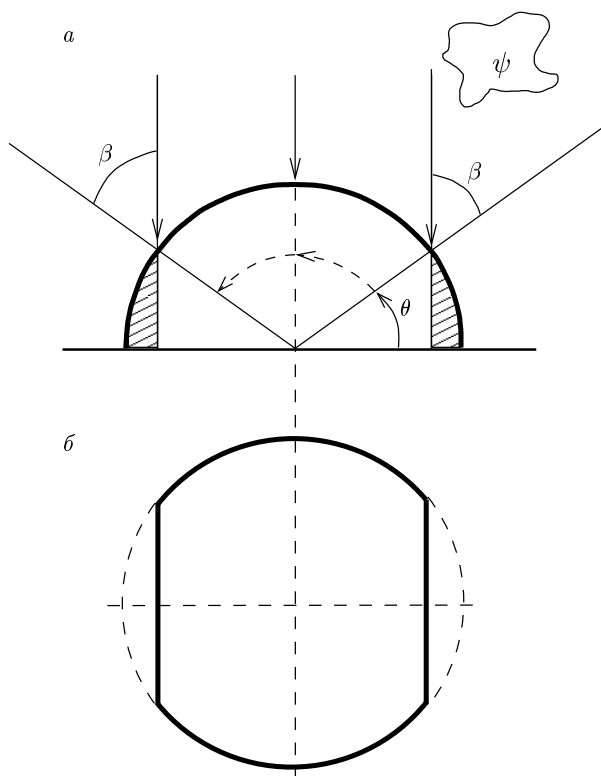
Для пояснения этого эффекта рассмотрим воздействие лазерного излучения на поверхность пленки, состоящей из полусферических образований. Пусть лазерный пучок падает нормально к поверхности пленки. В этом случае для лазерного излучения в плоскости  $\psi$ , проходящей через произвольный диаметр полусферы, угол  $\beta$  падения света на поверхность полусферического образования будет определяться азимутальным углом  $\theta$ :  $\beta = |90^\circ - \theta|$  (см. рис. 5).

Эффективность отражения и коэффициент поглощения для поглощающих сред существенно зависят от угла падения и поляризации света. Для оценки коэффициентов отражения можно воспользоваться точными формулами, описывающими коэффициенты отражения  $R_p$  и  $R_s$  света, поляризованного в плоскости падения (*p*-поляризация) и в плоскости, перпендикулярной плоскости падения (*s*-поляризация), для изотропных поглощающих сред. Они имеют следующий вид [16, 17]:

$$R_s = \frac{a^2 + b^2 - 2a \cos \beta + \cos^2 \beta}{a^2 + b^2 + 2a \cos \beta + \cos^2 \beta},$$

$$R_p = R_s \frac{a^2 + b^2 - 2a \sin \beta \operatorname{tg} \beta + \sin^2 \beta \operatorname{tg}^2 \beta}{a^2 + b^2 + 2a \sin \beta \operatorname{tg} \beta + \sin^2 \beta \operatorname{tg}^2 \beta},$$

$$\frac{R_p}{R_s} = \frac{a^2 + b^2 - 2a \sin \beta \operatorname{tg} \beta + \sin^2 \beta \operatorname{tg}^2 \beta}{a^2 + b^2 + 2a \sin \beta \operatorname{tg} \beta + \sin^2 \beta \operatorname{tg}^2 \beta},$$



**Рис. 5.** Модельное представление взаимодействия пучка лазера, направленного перпендикулярно к поверхности, с полушаром на поверхности: *а* — профиль сечения полушара диаметральной плоскостью  $\psi$ , *б* — вид сверху полушарового образования после обработки излучением лазера, поляризованным в плоскости  $\psi$

где

$$a = \left\{ \frac{1}{2} \left[ \left( (n^2 - \chi^2 - \sin^2 \beta)^2 + 4n^2 \chi^2 \right)^{1/2} + (n^2 - \chi^2 - \sin^2 \beta) \right] \right\}^{1/2},$$

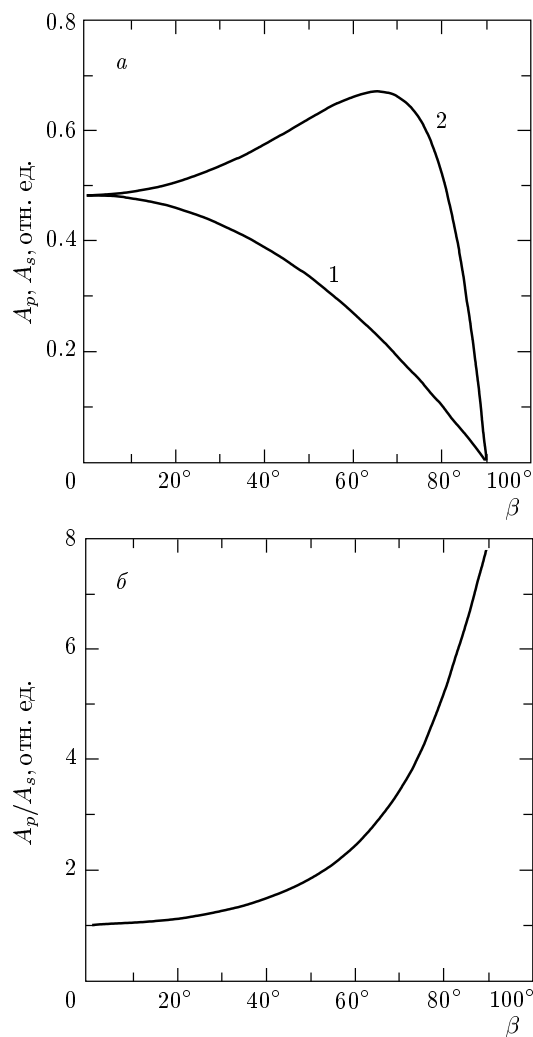
$$b = \left\{ \frac{1}{2} \left[ \left( (n^2 - \chi^2 - \sin^2 \beta)^2 + 4n^2 \chi^2 \right)^{1/2} - (n^2 - \chi^2 - \sin^2 \beta) \right] \right\}^{1/2},$$

$n$  и  $\chi$  — действительная и мнимая части комплексного показателя преломления поглощающей среды. Для определения  $n$  и  $\chi$  используем значения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости для графита на длине волны 1 мкм из работы [18]. В результате для графита на длине волны неодимового лазера получаем  $n^2 = 1.3$  и  $\chi^2 = 4.9$ . Отсюда, используя представленные выше формулы, можно построить зависимости для коэффициентов

поглощения  $A_p$  и  $A_s$  для  $p$ - и  $s$ -поляризации от угла падения  $\beta$ , где  $A_p = 1 - R_p$ ,  $A_s = 1 - R_s$  (рис. 6*а*). На рис. 6*б* показана зависимость  $A_p/A_s$  от  $\beta$ , построенная аналогичным образом. Из рис. 6 следует, что при  $\beta = 0$   $A_p = A_s = 0.48$ , а при  $\beta = 90^\circ$  имеем  $A_p = A_s = 0$ . При изменении  $\beta$  от 0 до  $90^\circ$  коэффициент поглощения  $A_s$  монотонно уменьшается. Зависимость  $A_p$  от  $\beta$  носит иной характер. При  $\beta_{max} = 66^\circ$  коэффициент поглощения  $A_p$   $p$ -поляризованного излучения имеет максимальное значение 0.67, в то время как коэффициент поглощения  $A_s$   $s$ -поляризованного излучения составляет только 0.23. Таким образом, при  $\beta_{max} = 66^\circ$  отношение  $A_p/A_s = 2.9$ . При дальнейшем увеличении угла падения  $\beta$  отношение  $A_p/A_s$  монотонно возрастает.

Заметим, что лазерное разрушение и испарение материала носит пороговый характер и зависит от коэффициента поглощения света. Следовательно, при некоторой плотности мощности лазерного излучения, поляризованного в плоскости падения  $\psi$  (случай  $p$ -поляризации), испарение (или разрушение) графитового материала, находящегося на точках сферической поверхности, имеющих азимутальные углы  $\theta \leq \beta_{max}$  и  $\theta \geq \pi - \beta_{max}$  (см. рис. 5*а*), будет происходить значительно эффективнее, чем при  $s$ -поляризации. Форма графитных кристаллитов в исследованных пленках существенно отличается от полусферической, однако приведенный анализ позволяет понять механизм селективной абляции таких кристаллитов с различной ориентацией относительно направления поляризации лазера. В случае линейно поляризованного излучения лазера нагрев и последующее разрушение различных частей полусферических образований происходит анизотропно. С боковых частей таких образований за счет испарения материала преимущественно будут удалены сферические полусегменты, расположенные перпендикулярно плоскости поляризации. В результате исходная полусферическая форма образований изменится, а их вид сверху приобретает форму криволинейной трапеции, параллельные стороны которой направлены перпендикулярно плоскости поляризации лазерного пучка (рис. 5*б*).

Таким образом, можно объяснить возникновение на исходно изотропной шероховатой поверхности пленки выделенного направления после воздействия мощного лазерного излучения. Морфология поверхности реальной углеродной пленочной структуры неоднородна и существенно отличается от модели, рассмотренной выше. Однако очевидно, что и в этом случае изложенный выше механизм ани-



**Рис. 6.** Расчетные зависимости коэффициентов поглощения  $A_s$  (кривая 1),  $A_p$  (кривая 2) (а) и  $A_p/A_s$  (б) от угла падения  $\beta$  для графита на длине волны 1 мкм

зотропного испарения может проявляться аналогичным образом.

В экспериментах по диагностике пленочных структур излучением He-Ne-лазера угол между падающим лучом и направлением приема рассеянного излучения составлял  $90^\circ$  (рис. 1). Поэтому зависимость, представленную на рис. 4а, можно объяснить диффузным рассеянием света на шероховатой поверхности, имеющей фрактальную структуру [19]. Очевидно, что возникновение ориентированных структур на облученной поверхности приводит к существенному изменению индикатрисы диффузного рассеяния, что и проявляется в экспериментальных зависимостях, представленных на рис. 4б, в.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показано, что воздействие мощного импульсного линейно поляризованного лазерного излучения на графитоподобные пленки сопровождается возникновением пространственно ориентированных структур. Ориентация указанных структур, определяемая плоскостью поляризации лазерного излучения, объясняется анизотропным испарением углеродного материала пленки.

Авторы искренне признательны А. Е. Муравьеву, А. Ю. Попову и К. Ефимову за техническую помощь, оказанную при выполнении данной работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS (грант № 01-0254).

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Образцов, А. П. Волков, А. И. Боронин, С. В. Кошечев, ЖЭТФ **120**, 970 (2001).
2. А. Н. Образцов, А. П. Волков, И. Ю. Павловский и др., Письма в ЖЭТФ **69**, 381 (1999).
3. J.-M. Bonard, H. Kind, Th. Stöckli, and L.-O. Nilson, Sol. St. Electr. **45**, 893 (2001).
4. А. В. Елецкий, УФН **172** (4), 401 (2002).
5. M. J. Birnbaum, Appl. Phys. **36**, 3688 (1965).
6. С. А. Ахманов, В. И. Емельянов, Н. И. Коротеев, В. Н. Семиногов, УФН **147**, 675 (1985).
7. В. П. Агеев, Л. Л. Буйлов, В. И. Конов и др., ДАН СССР **303**, 598 (1988).
8. В. П. Агеев, Л. Л. Буйлов, В. И. Конов, КЭ **16**, 1214 (1989).
9. Д. О. Барсуков, Г. М. Гусаков, А. И. Фролов, КЭ **18**, 1477 (1991).
10. А. Б. Брайловский, И. А. Дорофеев, А. Б. Езерский и др., ЖТФ **61**, 129 (1991).
11. A. F. Banishev, V. S. Golubev, and O. D. Khranova, Laser Phys. **3**, 1198 (1993).
12. В. В. Воронов, С. И. Долгаев, С. В. Лаврищев и др., КЭ **30**, 710 (2000).

13. A. N. Obraztsov, A. A. Zolotukhin, A. O. Ustinov et al., *Carbon* **41**, 836 (2003).
14. Г. М. Михеев, Д. И. Малеев, Т. Н. Могилева, КЭ **19**, 45 (1992).
15. A. N. Obraztsov, I. Yu. Pavlovsky, A. P. Volkov et al., *Diamond and Related Mat.* **8**, 814 (1999).
16. А. П. Пришивалко, *Отражение света от поглощающих сред*, АН БССР, Минск (1963), с. 26.
17. Г. М. Михеев, В. С. Идиатулин, КЭ **24**, 1007 (1997).
18. Справочник, *Оптические свойства полупроводников*, под ред. В. И. Гавриленко, А. М. Грехова, Д. В. Корбутяка, В. Г. Литовченко, Наукова Думка, Киев (1987), с. 198.
19. А. А. Потапов, *Фракталы в радиофизике и радиолокации*, Логос, Москва (2002), с. 194.