

INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
Polskiej Akademii Nauk
ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków

www.ifj.edu.pl/publ/reports/2008/
Kraków, grudzień 2008

Raport Nr 2018/AP

**Ablacja laserowa tarczy grafitowej z użyciem
lasera Nd:YAG o długości fali 1064 nm**

K. Suchanek, J. Jaworski, B. Rajchel

Streszczenie

Diamentopodobne powłoki węglowe są obecnie intensywnie badane jako materiały o wielorakich potencjalnych zastosowaniach w elektronice, optyce i trybologii. W raporcie przedstawiamy pierwsze warstwy amorficznego węgla uformowane metodą PLD w IFJ PAN. Powłoki deponowane były na podłożach krzemowych w komorze próżniowej pod ciśnieniem 5×10^{-5} mbar przez ablację laserową tarczy grafitowej. W eksperymencie użyto lasera Nd:YAG o długości fali 1064 nm i gęstości energii w zakresie 10-50 J/cm². Mikrostruktura uzyskanych powłok została przebadana przy użyciu spektroskopii Ramana.

Abstract

Diamond like carbon (DLC) coatings are intensively investigated as materials with great number of potential applications in electronics, optics and mechanics. In the paper we describe the preparation of first amorphous carbon films by means of PLD technique in the Institute of Nuclear Physics. The DLC films have been deposited on silicon substrates ablating a graphite target in a vacuum chamber under the pressure of the order of 5×10^{-5} mbar. In all experiments Nd:YAG laser operating at 1064 nm and with fluence in the range of 10-50 J/cm² was used. The microstructure of produced films were examined by Raman spectroscopy.

1 Wprowadzenie

Diamentopodobne powłoki węglowe DLC (ang. *Diamond Like Carbon*) są obecnie przedmiotem szczególnego zainteresowania w wielu dziedzinach nauki i przemysłu. Powłoki te charakteryzują się wysoką odpornością na ścieranie i korozję, wysoką twardością, są obojętne chemicznie oraz biogodne [1, 2, 3]. Dalsze własności materiałów DLC to duży opór elektryczny, przezroczystość dla promieniowania podczerwonego oraz wysoka gładkość powierzchni. Na poziomie atomowym natomiast, pojęcie węgiel diamentopodobny odnosi się do grupy materiałów posiadających zarówno wiązania sp^2 (grafitowe) jak i sp^3 (diamentowe) pomiędzy atomami węgla tworzącymi strukturę. W zależności od parametrów formowania ilość wiązań sp^3 może się zmieniać od kilku do kilkudziesięciu procent. Ze względu na wymienione własności powłoki DLC mogą znaleźć zastosowanie jako powłoki ochronne ruchomych elementów maszyn, czy też jako powłoki ochronne implantów medycznych [4, 6, 5].

Jedną z technik, która umożliwia formowanie powłok DLC jest depozycja warstw poprzez ablację laserową tarczy grafitowej. W skrócie technika ta oznaczana jest jako metoda PLD (ang. *Pulsed Laser Deposition*). Formowanie warstw DLC z użyciem wiązki laserowej zostało po raz pierwszy zademonstrowane w roku 1985 [7]. W technice PLD wiązka lasera impulsowego uderza w tarczę umieszczoną w komorze próżniowej. W wyniku absorpcji promieniowania laserowego następuje podgrzanie, stopienie i częściowe odparowanie materiału tarczy. Powstałe pary ulegają jonizacji i tworzy się plazma. W plazmie powstaje fala uderzeniowa, czyli wąski obszar wysokiego ciśnienia i temperatury powstający w wyniku absorpcji promieniowania laserowego przez plazmę. W efekcie następuje ekspansja plazmy, a następnie jej rekondensacja na podłożu i formowanie powłoki [8]. Główne zalety oferowane przez metodę PLD to duża szybkość osadzania warstwy oraz możliwość kontrolowania stosunku wiązań sp^2/sp^3 w deponowanej warstwie węglowej. Mikrostruktura powłoki zależy bowiem od gęstości mocy i długości fali wiązki laserowej [9]. Parametry te wymagają więc starannego dopasowania. Dla światła 1064 nm istnieje progowa wartość gęstości mocy wynosząca 5×10^{10} W/cm⁻² (kryterium Nagela), powyżej której formowane są węglowe powłoki diamentopodobne o zawartości wiązań sp^3 powyżej 80% [9].

W Instytucie Fizyki Jądrowej, w Samodzielnej Pracowni Fizykochemii i Inżynierii Powierzchni uruchomiono stanowisko do formowania cienkich warstw metodą PLD. Głównym kierunkiem badań jest uzyskanie struktur na bazie węgla diamentopodobnego i krzemu. W poniższym raporcie opisano układ eksperymentalny oraz zaprezentowano pierwsze wyniki ablacji tarczy grafitowej, w wyniku której uformowane zostały powłoki węglowe.

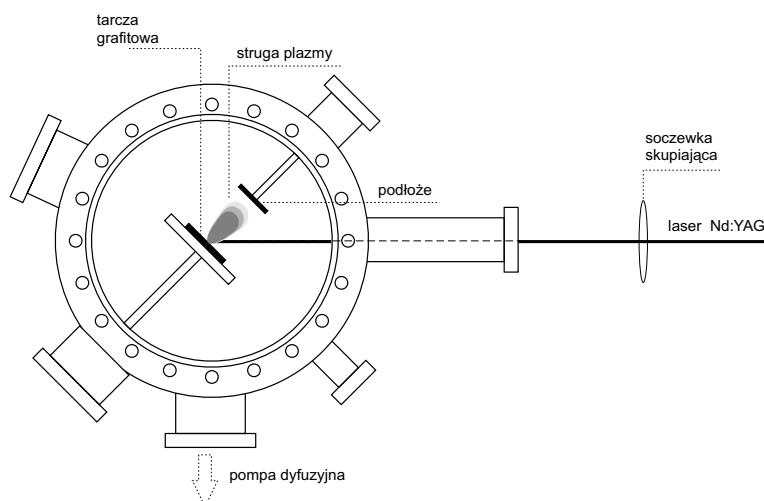
2 Stanowisko do osadzania warstw metodą ablacji laserowej

W celu uformowania powłok DLC wykorzystano układ eksperymentalny pokazany na rysunku 1. W eksperymentach wykorzystano laser impulsowy Nd:YAG (*Quantel*

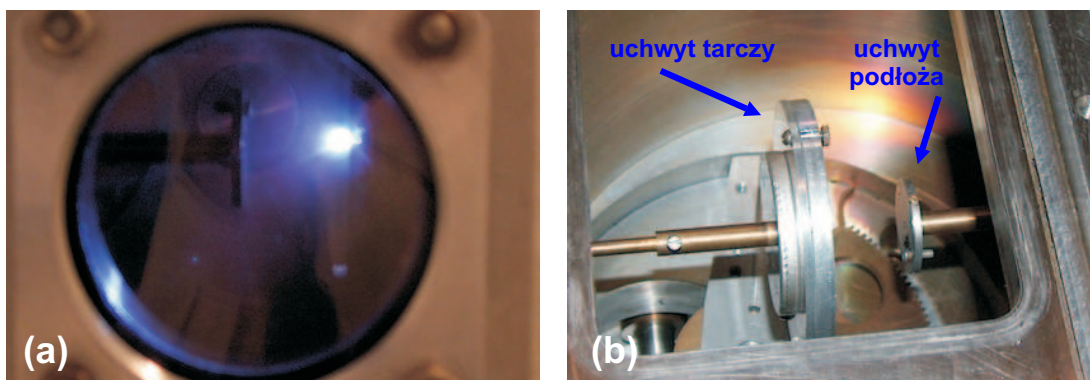
Tabela 1: Parametry lasera Nd:YAG *Quantel YG980*.

długość fali	1064nm	532nm	355nm	255nm
energia	1600mJ	820mJ	490mJ	150mJ
czas repetycji	<10Hz			
czas trwania impulsu @1064	10ns			

YG980). Parametry lasera umieszczone zostały w tabeli 1. We wszystkich opisywanych w raporcie eksperymentach wykorzystano światło o długości fali 1064 nm. Wiązka lasera jest ogniskowana na tarczy umieszczonej wewnątrz komory próżniowej, z wykorzystaniem soczewki o ogniskowej 150 mm. Średnica wiązki po zogniskowaniu wynosiła 1 mm. Gęstość energii światła lasera była zmienna w przedziale $10\text{-}50\text{ J/cm}^{-2}$. Czas depozycji wynosił 10 minut co odpowiada $n=6000$ impulsom lasera. W celu uniknięcia powstawania głębokich kraterów w tarczy, zmieniano położenie plamki laserowej w trakcie depozycji.



Rysunek 1: Schemat układu eksperymentalnego do osadzania warstw metodą ablacji laserowej.



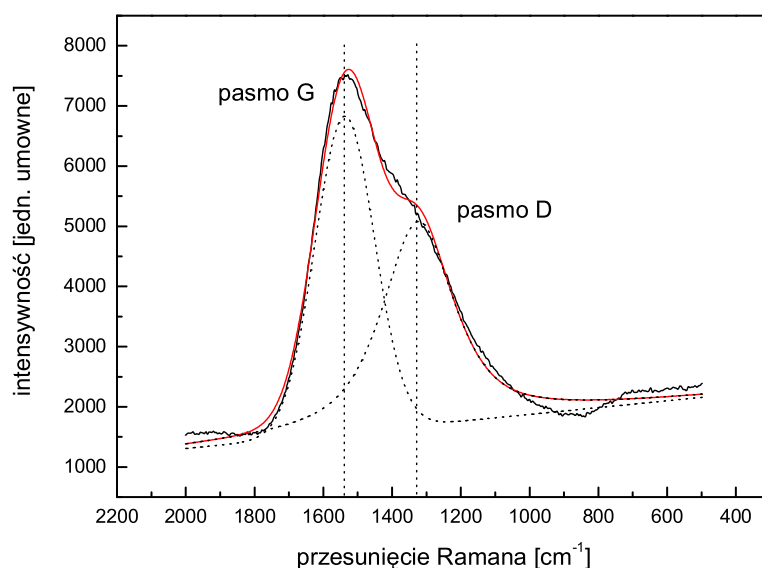
Rysunek 2: Typowy wygląd plazmy generowanej podczas ablacji laserowej (a). Komora robocza (b).

Do eksperymentu zastosowano tarczę grafitową (99.9%) zamontowaną na uchwycie wewnątrz komory próżniowej pod kątem 45° do padającej wiązki laserowej. Ciśnienie w komorze roboczej podczas depozycji utrzymywano na stałym poziomie 5×10^{-5} mbar poprzez układ pompujący składający się z pompy rotacyjnej (próżnia wstępna) i pompy dyfuzyjnej. Cienkie warstwy węglowe formowane były na polerowanych podłożach Si(111) o wymiarach 1×1 cm. Podłoża krzemowe przed depozycją czyszczono w acetonie i alkoholu. Odległość tarcza substrat była stała i wynosiła 4 cm.

Mikrostrukturę uformowanych powłok przebadano z wykorzystaniem spektroskopu ramanowskiego Nicolet Almega XR. Źródłem wzbudzenia w spektrometrze było światło lasera o długości fali 532 nm i mocy 50 mW, a detektorem - chłodzona układem Peltiera kamera CCD o rozdzielczości nie gorszej niż 2 cm^{-1} (przy zastosowaniu wysokorozdzielczej siatki dyfrakcyjnej). Wiązka laserowa skupiona była na próbce przez obiektyw $\times 100$. Rozmiar plamki laserowej po skupieniu wynosił ok. $0.7 \mu\text{m}$.

3 Charakterystyka otrzymanych powłok węglowych z wykorzystaniem spektroskopii Ramana

Spektroskopia Ramana jest powszechnie używaną, nieniszczącą metodą dostarczającą istotnych informacji na temat wiązań atomowych i struktury różnych układów węglowych: krystalicznych, nanokrystalicznych, czy też amorficznych. Na rysunku 3 pokazano widmo ramanowskie cienkiej warstwy węglowej uformowanej na drodze ablacji laserowej dla gęstości energii światła laserowego wynoszącej 38 J/cm^2 ($3.8 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$).



Rysunek 3: Widmo Ramana powłoki węglowej otrzymanej w wyniku ablacji laserowej tarczy grafitowej (długość fali wiązki laserowej 1064 nm, gęstość energii 38 J/cm^2 ($3.8 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$)).

Obserwowane szerokie widmo wycentrowane dla 1500 cm^{-1} jest typowym widmem ramanowskim dla materiałów sklasyfikowanych jako węgiel amorficzny [10, 11, 12]. Widmo to można rozłożyć na dwie linie, pierwszą występującą w zakresie częstości $1580\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ (pasmo G), oraz drugą wycentrowaną dla około 1350 cm^{-1} (pasmo D).

Pasmo G (ang. *graphite*) aktywne jest w monokrystalicznym graficie i posiada symetrię typu E_{2g} . Pochodzi ono od drgań rozciągających par wiązań węglowych o hybrydyzacji sp^2 zarówno w pierścieniach jak i łańcuchach. Wraz ze wzrostem nieuporządkowania w strukturze grafitu pojawia się kolejne pasmo, oznaczone jako pasmo D (ang. *disorder*) o symetrii typu A_{1g} . Pasmo D jest wynikiem pojawienia się klastrów węgla o wiązaniach sp^2 [10]. Podczas zaburzenia struktury grafitu dochodzi również do formowania się wiązań sp^1 i sp^3 . Bardzo znaczącym jest fakt, że widmo Ramana większości materiałów węglowych jest zdominowane przez opisane dwa pasma: G i D, nawet wówczas gdy badany materiał nie wykazuje uporządkowania grafitu.

Pomimo tego że spektroskopia Ramana nie służy do całkowitej charakteryzacji formowanych powłok, to wyznaczając korelacje pomiędzy położeniem pasm D i G oraz ich intensywnością, z powodzeniem można określić własności fizyczne deponowanych układów. Jeśli w badanym materiale występuje niska zawartość węgla o hybrydyzacji sp^2 , to stosunek I_D/I_G (I_D i I_G oznaczają odpowiednio intensywność pasma D i pasma G) osiąga niską wartość. Wzrost I_D/I_G wskazuje na formowanie się nowych pierścieni aromatycznych, bądź też wzrost wielkości już istniejących. Zgodnie z modelem amorfizacji materiałów grafitowych wprowadzonym przez A. Ferrari i J. Robertson [10], formowanie się klastrów węgla sp^2 jest ściśle związane z ilością węgla sp^3 . W cytowanej pracy wyznaczono empiryczną zależność pomiędzy stosunkiem I_D/I_G , a ilością węgla sp^3 . Zależność ta posłużyła autorom raportu do oszacowania fazy sp^3 w uformowanych powłokach DLC. W pierwszej kolejności do otrzymanego widma Ramana uformowanej powłoki węglowej (rys. 3) dopasowano krzywą teoretyczną używając mieszanego profilu Gaussa i Lorentza. W ten sposób otrzymano informację o położeniu pasm, ich intensywności, szerokości połówkowej (FWHM) oraz o błędach dla tych wartości (tabela 2). Z uzyskanych wyników wyznaczono stosunek $I_D/I_G = 0.65 \pm 0.05$. Porównując otrzymaną wartość I_D/I_G z empiryczną zależnością I_D/I_G w funkcji ilości węgla sp^3 oszacowano, że zawartość wiązań sp^3 w uformowanej powłoce jest na poziomie 15%. Błąd wyznaczonej wartości I_D/I_G przeniesiony przez model na wartość wiązań sp^3 jest rzędu 10% ($sp^3 = 15 \pm 1.5\%$).

Tabela 2: Wyniki dopasowania mieszanego profilu Gaussa i Lorentza do krzywej doświadczalnej.

	położenie [cm^{-1}]	intensywność I [jedn. umowne]	FWHM [cm^{-1}]
pasmo G	1538 ± 50	5260 ± 164	203 ± 10
pasmo D	1324 ± 66	3390 ± 120	248 ± 8

4 Podsumowanie

Celem pracy opisanej w artykule było zbudowanie układu do ablacji laserowej w próżni i wykazanie możliwości produkcji powierzchni DLC metodą ablacji z tarczy grafitowej. Cel ten został w pełni osiągnięty. Pomiar ramanowski potwierdził istnienie struktury DLC na podłożach krzemowych. Kolejnym etapem eksperymentów będzie optymalizacja własności mechanicznych tych warstw aby mogły być użyte do produkcji nowej generacji narzędzi i implantów medycznych. Optymalizacja zostanie zrealizowana poprzez odpowiedni dobór parametrów eksperymentalnych takich jak: kąt padania wiązki laserowej na tarczę oraz odległość tarczy od substratu. Ponadto, w kolejnych eksperymentach planuje się wykorzystanie większej gęstości energii wiązki o długości fali 1064 nm, tak aby osiągnąć wartość określoną przez kryterium Nagela. Pozwoli to na formowanie materiałów o wysokiej zawartością wiązań sp^3 (powyżej 80%).

Literatura

- [1] J. Robertson. *Diamond-like amorphous carbon*. Mater. Sci. Eng. R **37**, 129-281 (2002).
- [2] R.R. Kumar, L. Kwang-Ryeol. *Biomedical application of diamond-like carbon coatings: a review*. J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater. **83B**, 72-84 (2007).
- [3] W.J. Ma, A.J. Ruys, R.S. Mason, P.J. Martin, A. Bendavid, Z.W. Liu. *DLC coatings: effects of physical and chemical properties on biological response*. Biomaterials **28**, 1620-1628 (2007).
- [4] J.M. Lackner, C. Stotter, W. Waldhauser, R. Ebner, W. Lenz, M. Beutl. *Pulse laser deposition of diamond-like carbon coatings for industrial tribological application*. Surf. Coat. Technol. **174-175**, 402-407 (2003).
- [5] A. Grill. *Diamond-like carbon coatings as biocompatible materials - an overview*. Diamond Ralat. Mater. **12**, 166-170 (2003).
- [6] V.M. Tiainen. *Amorphous carbon as a bio-mechanical coatings- mechanical properties and biological applications*. Diamond Ralat. Mater. **10**, 153-160 (2001).
- [7] C.L. Marquardt, R.T. Williams and D.J. Nagel. *Diamond-like films produced by laser ablation source of carbon ions*. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **38**, 325 (1985).
- [8] P.R. Willmott, J.R. Huber. *Pulse laser vaporization and deposition*. Rev. Mod. Phys. **72**, 315-328 (2000).
- [9] A.A. Voevodin, M.S. Donley *Preparation of amorphous diamond-like carbon by pulse laser deposition: a critical review*. Surf. Coat. Technol. **82**, 199-213 (1996).
- [10] A.C. Ferrari and J. Robertson. *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*. Phys. Rev. B **61**, 14096-14107 (2000).

- [11] A.C. Ferrari and J. Robertson. *Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon*. Phys. Rev. B **64**, 075414-075414 (2001).
- [12] S.M. Huang, Z. Sun, Y.F. Lu and M.H. Hong. *Ultraviolet and visible Raman spectroscopy chcracterization of diamond-like carbon film growth by pulse laser deposition*. Appl. Phys. A **74**, 519-523 (2002).