

Ю.Ю. Жигуц¹, В.Д. Рудь²
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»¹
Луцький національний технічний університет²

ТЕХНОЛОГІЯ ЛАЗЕРНОГО НАПИЛЕННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК

Для розв'язання проблеми отримання періодичних тонкоплівкових багатошарових структур сформованих з складних сполук необхідна інформація про основні параметри конденсації пари на підкладку. Результати розв'язку цієї проблеми можуть бути використані при лазерному осадженні плівок для отримання дзеркал м'якого рентгенівського діапазону та надграток. Теоретичні і експериментальні дослідження авторів присвячені дослідженню нових можливостей лазерного напилення плівок речовин гігантськими лазерними імпульсами, що поєднують складний хімічний склад та унікальні фізичні властивості, а саме сегнетоелектрика $SbSJ$, який характеризується аномально високими значеннями п'єзокоєфіцієнта та сегнетоелектричних параметрів, та п'єзоелектрика $Bi_{12}GeO_{20}$. Для цих матеріалів в експериментах при напиленні за допомогою мас-спектрометрії визначались основні параметри лазерної плазми. Авторами проведений аналіз електрограм та структури плівок $SbSJ$, визначені основні параметри та оптимальні умови нанесенні плівок на підкладку.

Ключові слова: лазерні імпульси, мішень, фаза, плівка, напилення, випаровування, цуги, структура.

Ю.Ю. Жигуц, В.Д. Рудь ТЕХНОЛОГИЯ ЛАЗЕРНОГО НАПЫЛЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК

Для решения проблемы получения периодических тонкопленочных многослойных структур сформированных из сложных соединений необходима информация про основные параметры конденсации пара на подкладку. Результаты решения этой проблемы могут быть использованы при лазерном осаждении пленок для получения зеркал мягкого рентгеновского диапазона и подрешеток. Теоретические и экспериментальные исследования авторов посвящены исследованию новых возможностей лазерного напыления пленок веществ гигантскими лазерными импульсами, которые объединяют сложный химический состав и уникальные физические свойства, а именно сегнетоэлектрика $SbSJ$, который характеризуется аномально высокими значениями пьезокоэффициента и сегнетоэлектрических параметров, и пьезоэлектрика $Bi_{12}GeO_{20}$. Для этих материалов в экспериментах при напылении с помощью масс-спектрометрии определялись основные параметры лазерной плазмы. Авторами проведен анализ электрограмм и структуры пленок $SbSJ$, определены основные параметры и оптимальные условия нанесения пленок на подкладку.

Ключевые слова: лазерные импульсы, мишень, фаза, пленка, напыление, испарение, цуги, структура.

Yu. Zhiguts, V. Rudj LASER SPRAYING TECHNOLOGY OF THIN FILMS

Information of the main parameters of vapour condensation on the lining, as a resulted of solve the problem of obtaining periodic thin-envelope multilayer structures formed from complex compounds, is required. The results of solving this problem can be used in laser deposition of envelope to obtain mirrors of the soft X-ray range and sublattices. The authors' theoretical and experimental studies are devoted to the study of new possibilities for laser deposition of envelope of substances by giant laser pulses that combine a complex chemical composition and unique physical properties, namely, the ferroelectric $SbSJ$, which is characterized by anomalously high values of the piezoelectric coefficient and ferroelectric parameters, and the piezoelectric $Bi_{12}GeO_{20}$. In experiments with deposition using mass spectrometry, the main parameters of the laser plasma for these materials were determined. The authors analysed the electrograms and structure of $SbSJ$ envelopes, determined the main parameters and optimal conditions for applying the envelope to the substrate.

Key words: laser pulses, target, phase, film, sputtering, evaporation, trains, structure.

Вступ. Унікальні властивості лазерного випромінювання: когерентність, висока імпульсна потужність, мала кутова розбіжність надають можливість порівняно легко фокусувати його оптичними системами, отримуючи при цьому надзвичайно високі густини потужності. Перші ж дослідження дії такого лазера на поверхню дали несподіваний результат – кінетична енергія емітованих компонент при потужностях лазера до 10^6 Вт складала сотні електронвольт. Більшість параметрів лазерної плазми нелінійним чином залежать від густини потужності лазерного випромінювання. З іншого боку, ідея розігрівання речовини до термоядерних температур лазерним випромінюванням [1], стимулювала низку досліджень плазми, пов'язаних з високоінтенсивним опроміненням конденсованих речовин [1-6].

Мета дослідження. Розробити спосіб отримання тонких плівок складних сполук з одночасним визначенням найважливіших параметрів конденсації при опроміненні цугом лазерних імпульсів.

Постановка проблеми. У сучасній мікроелектроніці важливе місце займає проблема отримання періодичних тонкоплівкових багатошарових структур сформованих з складних сполук. Саме тому дослідження способу отримання плівок та встановлення параметрів конденсації

набувають особливо великого значення. Результати розв'язку цієї проблеми можуть бути використані при лазерному осадженні плівок для отримання дзеркал м'якого рентгенівського діапазону та надграток.

Теоретичні і експериментальні дослідження.

Масову товщину плівок оцінювали за зсувом резонансної частоти п'єзо кварцового вібратора з чутливістю 0,2 нм. Оскільки на графіках розмірних залежностей питомого опору плівок в діапазоні розглянутих товщин плівок присутні лінійні ділянки, то у відповідності до моделі плоскопаралельного шару Фукса-Зондгайма зробили висновок, що мікроструктура плівок не змінюється при зміні її товщини для багатошарової сандвічевої шаруватої структури.

Авторами проведений статистичний аналіз добротності отриманих результатів.

Попередньо визначено кількість експериментальних вимірювань необхідних для отримання вибірки невеликого об'єму, щоб оцінити середній розмір товщини плівки H з точністю $\varepsilon=0,05$ і надійністю $\alpha=0,95$. Для обчислення середнього квадратичного відхилення S було взято вибірку об'ємом $n_1=5$ шт. В результаті обробки дослідних даних цієї вибірки $S=0,06$ нм.

Визначаємо за формулою функцію $S_n(t_c)$ [7]:

$$S_n(t_c) = \frac{\alpha + 1}{2}, \quad (1)$$

$$S_n(t_c) = \frac{0,95 + 1}{2} = 0,975.$$

За [7] у залежності від значення $S_n(t_c)=0,975$ і $n_1=5$ знаходимо значення $t_c=2,8$. Підставимо знайдені величини у формулу (2):

$$n = \frac{t_c^2 S^2 + \varepsilon^2}{\varepsilon^2}, \quad (2)$$

отримаємо

$$n = \frac{2,8^2 \cdot 0,06^2 + 0,05^2}{0,05^2} \cong 12,3.$$

Отже, об'єм малої вибірки для добротності результатів (надійності) 0,95 склав $n=13$.

Цей розрахунок встановив необхідну кількість замірювання даних.

Для дослідження нових можливостей лазерного наплення плівок гігантськими лазерними імпульсами були вибрані речовини, які поєднують складний хімічний склад та унікальні фізико-хімічні властивості.

I. Сегнетоелектрик – напівпровідник $SbSJ$, який характеризується аномально високими значеннями п'єзоефекта та сегнетоелектричних параметрів.

II. П'єзоелектрик $Bi_{12}GeO_{20}$. Для нього в експериментах при напленні за допомогою мас-спектрометрії [6, 8] визначались основні параметри лазерної плазми.

Діаграма направленості розпилення в діапазоні густин потоку $q=10^8 \dots 10^{10}$ Вт/см² симетрична відносно нормалі до поверхні мішені в центрі фокальної плями. При цьому розпилення відбувається переважно в тілесний кут ~ 1 ср.

Просторові параметри розпилення контролювалися таким чином: проводилось осадження плівки декількома десятками "пострілів" на підкладку паралельну поверхні мішені; напилена плівка розглядалась у відбитому монохроматичному світлі (інтерференційні лінії однакової товщини, що спостерігались при цьому, мали вигляд концентричних кіл з центром, який знаходиться на нормалі до поверхні мішені). Вже при густині потоку $q=5 \cdot 10^7$ Вт/см² експериментально спостерігається помітне випаровування мішені. Подальше збільшення q призводить до порівняно більш сильного зростання маси випареної речовини. В діапазоні густин потоку $10^8 \dots 10^{10}$ Вт/см² маса випареної за 1 імпульс речовини складає

$2 \cdot 10^{-6} \dots 5 \cdot 10^{-5}$ г. Для пікової потужності лазерного випромінювання $W=10^7$ Вт, максимальне випаровування мішені $SbSJ$ досягається при густині потоку $q=5 \cdot (10^8 \dots 10^9)$ Вт/см². Для мішені $Bi_{12}GeO_{20}$ це значення рівне $q=5 \cdot 10^9$ Вт/см². Необхідно відмітити, що для широкого класу речовин з різними фізико-хімічними властивостями максимальне випаровування мішеней досягається при $q=5 \cdot 10^8 \dots 10^9$ Вт/см², що вказує на подібність механізмів випаровування під дією лазерного випромінювання. При більшій густині нагріваючого випромінювання починається екранування мішені продуктами розпилення з інтенсивним її нагрівом, а випарена маса складає при цьому $m=3,8 \cdot 10^{-5}$ г, що добре узгоджується з масою, вирахованою інтегруванням товщини напиленої плівки в межах тілесного кута переважного розпилення. Прямі виміри кількості випареної речовини

вказують на коректність приведеного способу оцінки в діапазоні густини потужності $q=10^8 \dots 10^{10}$ Вт/см². Глибина випаровування за один імпульс складає $l_{vol}=m/\rho \cdot S=10^{-4}$ см, де S – площа фокальної плями. Перед фронтом випаровування є нагрітий внаслідок теплопровідності шар товщиною (L_T):

$$L_T = \sqrt{\sigma \tau_n} = \sqrt{\frac{k \tau_n}{c_p}} = 10^{-5} \text{ см} \ll L_{vol}, \quad (3)$$

де σ – коефіцієнт температуропровідності (см²/с), τ_n – тривалість лазерного імпульсу (с), ρ – густина речовини (г/см³), k – коефіцієнт теплопровідності, c_p – питома теплоємність,

Це означає, що в нашому випадку механізм випаровування не обумовлений теплопровідністю. Визначимо густину частинок газової фази безпосередньо біля поверхні підкладки. Із закону збереження потоку частинок на межі пара-підкладка можна записати:

$$m \cdot n \cdot v_{mid} = \rho \cdot \frac{\Delta h}{\Delta t}, \quad (4)$$

де m – маса молекули або атома, n – шукана густина пари, v_{mid} – середня швидкість компонент, Δh – товщина осадженого за один імпульс шару матеріалу, Δt – час осадження.

Результати обчислення і вимірювань представлені в табл. 1.

Як видно з формули (2) і проведених розрахунків густина частинок зменшується з відстанню за законом $n \sim \frac{\Delta h}{\Delta t} \sim \frac{1}{L^3}$ ($\Delta t \sim L, \Delta h \sim \frac{1}{L^3}$ в діапазоні $L=5 \dots 10$ см. Це відповідає вільному поширенню частинок. Дещо занижені значення n в діапазоні $L=5 \dots 10$ см по відношенню до кубічної залежності пов'язані з ревіпаровуванням плівок.

Табл. 1

Результати встановлення густини частинок газової фази

Параметри	L, см	0,3	1	2	5	10
$q=10^9$ Вт/см ² , $m=2 \cdot 10^{-5}$ г	$n, \text{ см}^{-3}$	$1 \cdot 10^{19}$	$3 \cdot 10^{17}$	$4 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{14}$
$q=5 \cdot 10^8$ Вт/см ² , $m=1,5 \cdot 10^{-6}$ г	$n, \text{ см}^{-3}$	$7 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{15}$	$4 \cdot 10^{14}$
$q=10^8$ Вт/см ² , $m=5 \cdot 10^{-6}$ г	$n, \text{ см}^{-3}$	$2 \cdot 10^{18}$	$5 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^{16}$	$6 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{14}$
$q=10^9$ Вт/см ² , $m=8 \cdot 10^{-5}$ г	$n, \text{ см}^{-3}$	$1 \cdot 10^{19}$	$2,6 \cdot 10^{17}$	$3,3 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{15}$	$2,6 \cdot 10^{14}$
$q=5 \cdot 10^8$ Вт/см ² , $m=5 \cdot 10^{-6}$ г	$n, \text{ см}^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{18}$	$1,5 \cdot 10^{17}$	$2 \cdot 10^{16}$	$1,5 \cdot 10^{15}$	$1,8 \cdot 10^{14}$
$q=10^8$ Вт/см ² , $m=1,2 \cdot 10^{-5}$ г	$n, \text{ см}^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{18}$	$4 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{14}$

Апроксимація степеневі залежності коректна аж до розмірів плями фокусування $\sim \sqrt{S} = 3$ мм, тобто області переходу одновимірного руху в тривимірний. Саме в цій області відбуваються всі процеси, які формують енергетичний спектр і склад частинок, що вилітають (іонізація, рекомбінація, прискорення). При густинях потоку нагріваючого випромінювання $q \geq 10^9$ Вт/см² характер емісії з поверхні напівпровідника в значній мірі визначається рекомбінаційними процесами. І дійсно, при таких параметрах лазерного випромінювання густина у фокальному об'ємі досягає значень $n \approx 10^{19}$ см⁻³, а в мас-спектрах присутні іони S^{2+} , J^{2+} з потенціалами іонізації $J=23,4$ еВ та $19,4$ еВ, що відповідає електронній температурі $T_e \approx 4 \dots 5$ еВ. Згідно рівняння іонізаційного стану [8], при таких параметрах плазмового згустку в фокальному об'ємі має досягатися майже повна іонізація. Однак, в лазерній емісії все ж таки значну частку складають нейтральні компоненти ($\alpha=10^{-2} \dots 10^{-4}$), що вказує на наявність рекомбінаційних процесів в фокальному об'ємі. Таким чином, при дії гігантського імпульсу лазера обмежений об'єм речовини мішені за дуже короткий час перетворюється в високотемпературний згусток плазми, який адіабатично розширюється. Застосований метод випаровування складної сполуки дає змогу здійснювати осадження плівок в екстремальних умовах надшвидкого надходження на підкладку іонів та збуджених атомів і молекул. Можливість досягнення великих пересичень, коли критичними зародками є окремі атоми, велика степінь енергетичної активації частинок, які конденсуються, сприяють реакціям «кристалізації», що служить причиною зниження температури орієнтованого росту та отримання суцільних монокристалічних плівок напівпровідників [9, 10]. При температурі підкладки $t_{pad}=20 \dots 100^\circ\text{C}$ отримані плівки були аморфними, а при більших температурах підкладки електронограми містили кільцеві лінії, що добре вкладалися в кристалічну ґратку SbSJ. Для $t_{pad}=140 \dots 150^\circ\text{C}$ отримувались орієнтовані плівки. Незважаючи на великі швидкості осадження, температура підкладки залишається одним з найважливіших параметрів процесу конденсації. Це підтверджується аморфністю плівок, отриманих при низьких температурах підкладки. Однак подальше підвищення густини потоку лазерного

випромінювання, яке викликає збільшення середньої швидкості частинок $V > (2...5) \cdot 10^6$ см/с ($q \geq 10^9$ Вт/см² для SbSJ, $q \geq 10^{10}$ Вт/см² для $Bi_{12}GeO_{20}$) недоцільно тому, що енергія частинок пари, яка виділяється при конденсації, призводить до інтенсивного ревіпаровування плівок аж до повної очистки окремих ділянок підкладки, а також ділянок плівки напиленої попередніми імпульсами. Цьому сприяють також значні напірні тиски $p = 1...100$ атм., які створюються паром біля підкладки.

Плівки SbSJ, осаджені на сколі (001) KCl, розташованому по відношенню до мішені так, що падіння відбувалося практично перпендикулярно, мали порівняно гладку поверхню, за виключенням невеликої кількості місць, які локально підсилюють дифракційний контраст і декорують поверхню відколу. На сколі (010) KCl конденсація відбувалася при більших кутах падіння і з значно (приблизно на порядок) меншою швидкістю конденсації. Для цих плівок характерний прояв грубого рельєфу поверхні відколу відтіненням, що показано на рис. 1 (а, б) та утворення стовпчастих наростів поблизу слабо заповнених конденсатом округлих островків із середнім розміром ~ 4000 Å, показаних на рис. 1 (в).

При цьому напрямком від сильно- до слабконтрастних ділянок округлих фігур співпадає з напрямком поступлення пари на підкладку. Падіння пучка під скосом і положення густини частинок, які конденсуються, сприяє збільшенню поздовжньої компоненти швидкості їх руху на підкладці, що була розташована перпендикулярно до падіння пучка, коли швидкість утворення зародків перевищувала швидкість їх дифузійного розсмоктування [10].

При цьому ефект відтінення в умовах нахилоного падіння пучка є цілком закономірним. Утворення ж на атомарно гладкій поверхні спочатку округлих, незаповнених конденсатом ділянок, які відтіняються черговим імпульсним поступленням речовини має, імовірно, електричну природу, оскільки в парі присутні іонні комплекси.

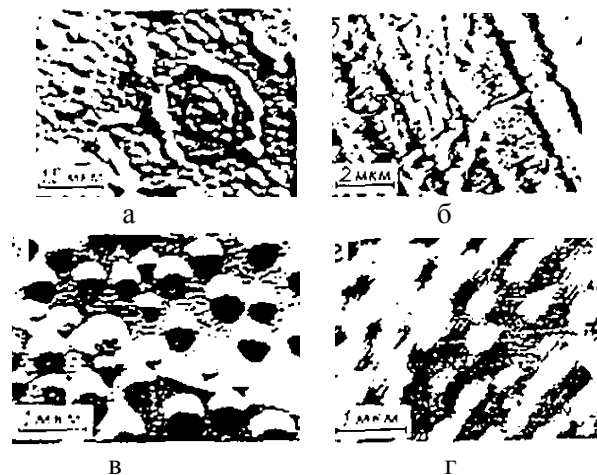


Рис. 1. Електронні мікрофотографії плівок SbSJ, напилених на відкол (010) KCl при падінні пучка під кутом відмінним від 90^0

Контроль стехіометрії отриманих плівок виконувався таким чином. Напилені плівки розмішували поруч з вихідною мішенню і мас-спектрометричним методом виконували локальний аналіз та порівняння складів. При цьому мас- та енергетичні спектри з хорошою точністю співпадали з відповідними спектрами, отриманими для вихідної мішені. Крім того був проведений контроль хімічного складу плівок методом локального рентгеноспектрального аналізу. Виконаний подальший аналіз повністю підтвердив відповідність складу плівок хімічному складу мішені, яка підлягала випаровуванню.

Аналіз результатів дослідження. При густинах потоку $q \approx 5 \cdot 10^7$ Вт/см² випаровування мішені досить слабе, товщина осадженого за імпульс шару $d_1 = v_1 \cdot \Delta t = \frac{\Delta h}{\Delta t}$, менша або має порядок

наномолекулярного шару. Формування плівки відбувається через стадію зародкоутворення. Підвищення густини потоку q і пов'язане з цим збільшення товщини осадженого за імпульс шару призводить до утворення суцільного шару, не проходячи стадію острівкового зростання. У випадку коли товщина осадженого за імпульс шару близька до мономолекулярного можливе протікання структурно-морфологічних перетворень. Подальше збільшення $q \geq 5 \cdot 10^8$ Вт/см² призводить до різкого збільшення викиду речовини і, як наслідок, гартування нерівноважних станів. Однак при цьому температура підкладки [11, 12] залишається найважливішим параметром, який визначає структурну досконалість конденсатів. Спостерігається також пониження температури епітаксії плівок з ростом q ,

відмічене раніше авторами [11, 12]. Подальше збільшення q призводить до різкого збільшення енергії компонент плазми. При осадженні плівок виділяються значна енергія, яка перевищує ~ 300 eВ/частинку, конденсація відбувається через рідку фазу і в цьому випадку навіть незначне збільшення q , зменшення відстані мішень-підкладка L , або підвищення температури підкладки відразу підвищує інтенсивне реєстрування. При великих густинах пари, викликаних $q > q_{opt}$, її конденсація може відбуватися при газодинамічному розширенні без участі підкладки [8]. Наслідком цього є крапельний викид осадженої речовини. З врахуванням цього для кожного конкретного випадку необхідно вибирати оптимальну густину потоку лазерного випромінювання $q \geq q_{кр}$, що викликає інтенсивний викид речовини з одного боку. З іншого боку, зростання q обмежене ростом енергії частинок пари, що контролювалася мас-спектрометричним методом, і не мала перевищувати деяку граничну величину, залежну від відстані мішень-підкладка L та температури підкладки t_{pad} .

Висновки. У загальному, умова отримання суцільних досконалих плівок за допомогою гігантських імпульсів в найбільшій степені визначається густиною величини потоку лазерного випромінювання, товщиною осадженого за імпульс шару, відстані мішень-підкладка та температурою підкладки. Ці параметри, в певних межах, можуть цілеспрямовано вибиратися у залежності від поставленої задачі. Проведені дослідження показують, що досить перспективний і технологічний метод отримання плівок складних речовин за допомогою випаровування мішені гігантськими імпульсами лазера можна успішно застосовувати лише визначивши оптимальні режими випаровування та характеристики плазми. Це досить просто і ефективно можна здійснити за запропонованою вище методикою з використанням часово-пролітної мас-спектрометрії.

Список використаних джерел:

1. Попов, В.К. Мощные эксимерные лазеры и новые источники когерентного излучения в вакуумном ультрафиолете / В.К. Попов // УФН. – 1985. – Т. 147. – Вып. 3. – С. 587 - 604.
2. Гончаров, В.К. Формирование конденсированной фазы металлов при воздействии на них субмикросекундных лазерных импульсов / В.К. Гончаров, К.В. Козадаев // ИФЖ. – 2010. – Т. 83. – № 1. – С 80 - 84.
3. Гончаров, В.К. Исследование воздействия высокоэнергетического излучения на вещество с целью создания новых материалов и технологий / В.К. Гончаров, К.В. Козадаев, М.В. Пузырев, В.И. Попечиц // Вестник БГУ. – 2010. – Серия 1. – №1. – С. 3 - 10.
4. Канцырев, В.Л. Имплантация в кремний излучением мощного Kr-F лазера / В.Л. Канцырев, Н.В. Морозов, Б.А. Ольшвангер и др. // Письма в ЖТФ. – 1991. – Т. 17. – Вып. 2. – С. 56 - 61.
5. Hutt, K.W. Laser initiated electron avalanches observed in a laser microprobe mass spectrometer / K.W. Hutt, E.R. Wallach // J. Appl. Phys. – 1989. – № 66 (5). – P. 127 - 130.
6. Опачко, И.И. Особенности получения пленок сложного соединения с помощью гигантских лазерных импульсов / И.И. Опачко, В. Лукша, И.П. Запесочный, С.С. Поп, Ю.Ю. Фирцак // УФЖ. – 1977. – № 4. – С. 659 - 663.
7. Жигуц Ю.Ю. Наукові дослідження в технології машинобудування. Навчальний посібник. – Ужгород: Видавництво УжНУ, 2008. – 225 с.
8. Зельдович, Я.Б. Физика ударных волн и высокотемпературных явлений / Я.Б. Зельдович, Ю.П. Райзер. – М.: – 1966. – 686 с.
9. Беляев, В.П. Пространственные, временные и энергетические характеристики излучения лазера на парах меди / В.П. Беляев, В.В. Зубов, А.А. Исаев и др. // Квант. электр. – 1985. – Т. 12. – № 5. – С. 74 – 79.
10. Бекетова, З.П. О возможности получения сверхтонких плотных монокристаллических пленок с помощью лазера / З.П. Бекетова, С.В. Гомонов, В.С. Коверин и др. // Изв. ВУЗов, Радиофизика. – 1975. – Т. 18. – С. 908 - 910. 1. Афанасьев, Ю.В. Высокотемпературные и плазменные явления, возникающие при взаимодействии мощного лазерного излучения с веществом / Ю.В. Афанасьев, О.Н. Крохин // Физика высоких плотностей энергии. – М.: Мир. – 1974. – С. 311 - 353.
12. Жигуц Ю.Ю. Особливості ефективного наплення шаруватих структур періодичним лазерними імпульсами / Ю.Ю. Жигуц, І.П. Опачко // Міжвузівський збірник Луцького національного технічного університету «Наукові нотатки». – 2017. – № 59. – С. 112 - 118.

Рецензент проф., док. фіз.-мат. наук,
професор кафедри електронних систем
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»

Опачко Іван Іванович