

УДК 539.234

**АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА
ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ НА ФИЗИКО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК**

Людмила Михайловна Ремез⁽¹⁾, Александр Евгеньевич Шупенёв⁽²⁾, Иван Валерьевич Куликов⁽³⁾

*Студент 6 курса⁽¹⁾, аспирант 2 года^{(2), (3)},
кафедра «Лазерные технологии в машиностроении»*

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

*Научный руководитель: А.В. Богданов,
кандидат технических наук, доцент кафедры «Лазерные технологии в машиностроении»*

Введение

Одним из наиболее перспективных современных методов получения нанопленок является метод ИЛО (импульсного лазерного осаждения). ИЛО - уникальный технологический процесс, позволяющий наносить на поверхность деталей обладающие специальными свойствами материалы (металлы, карбиды и т.п.), добиваясь, таким образом, восстановления геометрии, повышения поверхностной прочности, коррозионной устойчивости, снижения трения и прочих эффектов.

ИЛО является одним из наиболее широко используемых методов при решении исследовательских задач связанных с разработкой методик формирования тонких пленок и исследования их свойств. Широкое использование метода определяется рядом его особенностей. Во-первых, при воздействии на вещество мощного лазерного импульса происходит практически мгновенное испарение тонкого слоя вещества мишени. При этом стехиометрия испаренного вещества соответствует стехиометрии исходной мишени, что является принципиальным моментом при получении пленок из многокомпонентных материалов. Во-вторых, процесс осаждения пленок можно проводить в широком диапазоне давлений фонового газа, от глубокого вакуума, до давлений ~ 1 Торр. Это позволяет получать пленки из материалов, которые имеют высокое давление насыщенных паров некоторых элементов из их состава. В-третьих, конструктивная простота метода ИЛО и отсутствие ограничений на вид испаряемого вещества позволяет оперативно получать пленки из материалов с различными свойствами без каких-либо конструкционных изменений в пылительном оборудовании.

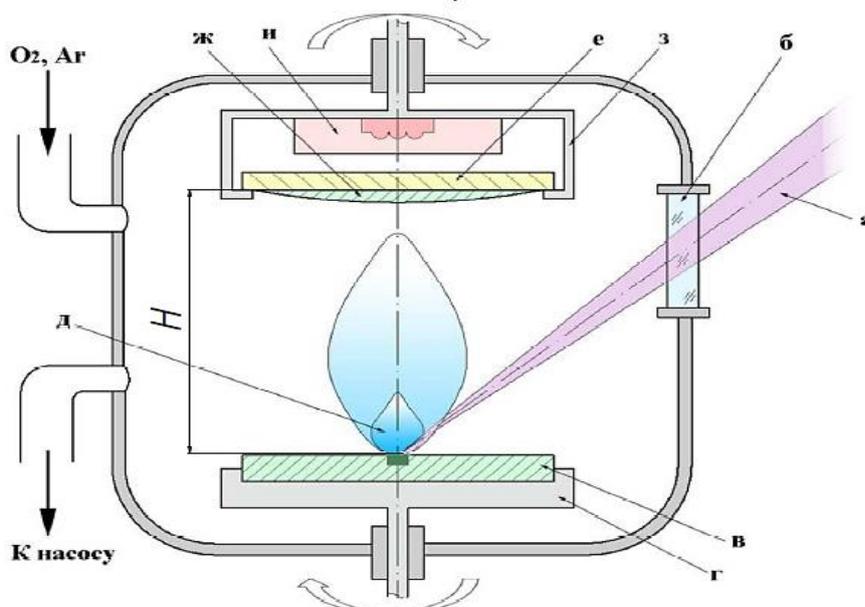


Рис. 1. Схема лазерного осаждения.

Схема импульсного лазерного осаждения представлена на рис. 1. Принцип работы оборудования для импульсного лазерного осаждения заключается в следующем. В течение импульса лазерный луч эксимерного лазера (а) проходит через кварцевое окно (б) попадает в вакуумную камеру и фокусируется на поверхности мишени (в), закрепленной на карусели (г). Взаимодействие высокоэнергетического лазерного импульса с материалом мишени приводит к образованию целого ряда продуктов, среди которых присутствуют не только электроны, ионы и нейтральные частицы, но и твердые микрочастицы материала мишени, отрывающиеся при взрывообразном испарении материала. Образованная плазма распространяется нормально к поверхности мишени и достигает подложки (е), осаждаясь в виде тонкой пленки испаренного материала (ж). Подложка имеет возможность подогрева с помощью нагревателя (и). Для равномерности испарения и осаждения, подложке и мишени придаются вращательные движения, а также производится нагрев подложки.

Описание лабораторного оборудования

Нанофаб-100 является модульной технологической платформой для формирования нанотехнологических комплексов (НТК) с кластерной компоновкой, включающих технологические установки с возможностями групповых и нанолокальных методов обработки подложек диаметром до 100 мм. При формировании НТК кластеры связываются в технологические цепочки через модули межоперационной передачи и складирования образцов. Это позволяет на основе платформы Нанофаб-100 создавать нанофабрики для создания полнофункциональных наноструктур, наноустройств и наносистем на их основе.

Модуль PLD является полностью автоматизированным модулем импульсного лазерного осаждения (Pulsed Laser Deposition – PLD) с эксимерным KrF лазером. Модуль PLD позволяет осаждавать монослои, многослойные структуры и комбинированные слои из различных материалов с неоднородностью по толщине $< 5\%$.

Технологические возможности модуля:

- Осаждение диэлектрических окисных слоев с термостатированием в атмосфере кислорода как во время процесса осаждения, так и после его окончания (стабилизирующий отжиг). Сочетание двух этих процессов позволяет гарантировать идентичность анионно-катионных составов осажденного слоя и материала мишени.
- Осаждение нитридных слоев с термостатированием в атмосфере азота.
- Осаждение металлических слоев нанометрового диапазона в атмосфере инертного газа.

– Получение нанотрубок и нанопроволок германия, кремния, золота и полупроводниковых соединений.

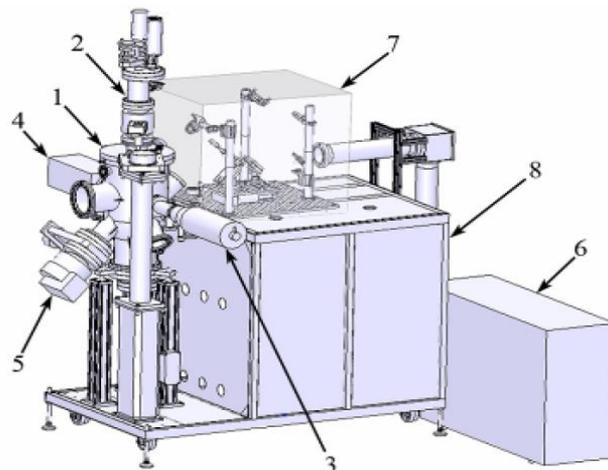


Рис. 2. Модуль PLD 1 – камера реактора; 2 – система позиционирования образца; 3 – электронно-лучевая пушка; 4 – ПЗС-камера; 5 – турбо-молекулярный насос; 6 – лазер; 7 – система ввода лазерного излучения; 8 – шкаф электроники

Устройство модуля PLD (рис. 2). Реакционная камера 1 модуля PLD выполнена из нержавеющей стали. На верхнем фланце камеры смонтирована система позиционирования образца 2. Доступ в камеру реактора осуществляется через верхний фланец, для чего узел системы позиционирования поднимается и отводится в сторону.

К одному из фланцев, расположенных в нижней части камеры крепится турбомолекулярный насос 5, обеспечивающий откачку до давления 5×10^{-8} мбар.

Для распыления мишеней используется эксимерный KrF лазер 6 с длиной волны 248 нм, длительностью импульса около 30 нс, частотой 10 Гц и энергией импульса на уровне 400 мДж. Лазер с внутренней прокачкой, обеспечивающей автономную работу в течение не менее 2 недель. Система ввода излучения 7 расположена в специальном закрытом газонаполненном боксе, что позволяет избежать запыления и нежелательного перемещения воздушных масс. Для уменьшения поглощения ультрафиолета в воздушной атмосфере бокс может быть заполнен азотом.

Система ввода излучения включает механизм сканирования луча (далее – сканатор). Сканирование производится вдоль одной оси, мишень при этом вращается, что обеспечивает спиральную развертку по поверхности мишени. Таки образом, распыление материала мишени происходит равномерно по всей площади.

Окно ввода лазерного излучения представляет собой кассету со сменными прозрачными пластинами, что позволяет автоматически менять пластины по мере их загрязнения продуктами распыления непосредственно во время процесса осаждения.

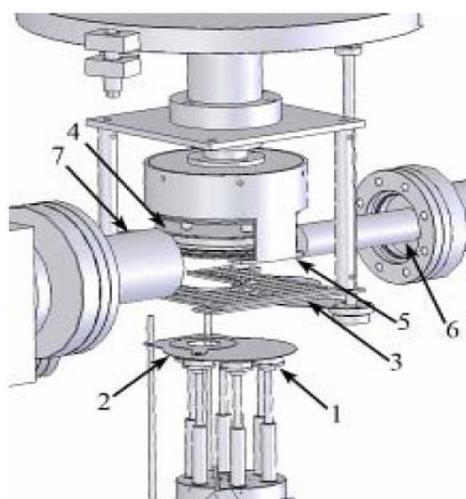


Рис. 3. Внутренне устройство камеры PLD: 1 – держатели мишеней; 2 – экран; 3 – нижний нагреватель; 4 – верхний нагреватель; 5 – держатель подложки; 6 – электронно-лучевая пушка; 7 – флуоресцирующий экран

В нижней части камеры расположена карусель мишеней (рис. 3). Конструкция карусели позволяет разместить либо 3 мишени диаметром 2", либо 6 мишеней диаметром 1". Над мишенями расположен экран 2 с отверстием, соответствующим диаметру мишени. Экран защищает материал неиспользуемых мишеней от осаждения вещества распыляемой мишени. Карусель поворачивается, располагая выбранную мишень напротив отверстия в экране. Держатели мишеней могут вращаться со скоростью до 30 об/мин, обеспечивая равномерное распыление.

Система позиционирования образца обеспечивает перемещение держателя образца 5 в трех плоскостях, а также поворот на произвольный угол относительно вертикальной оси.

Для нагрева образца используются два нагревателя резистивно-радиационного типа. Материал нагревателей гарантирует нагрев подложки в атмосфере кислорода с парциальным давлением ≤ 600 торр до температур 950 °С. Температура нагревателей измеряется двумя термопарами.

Исследование влияния технологических параметров на свойства пленок

Комплекс НАНОФаб обладает набором управляемых параметров, позволяющих менять условия осаждения пленок в широких диапазонах. Можно выделить несколько наиболее важных параметров:

- параметры лазерного излучения
- расстояние между мишенью и подложкой
- движение сканатора, мишени и подложки
- наличие газов в камере
- температура подложки

Рассмотрим влияние каждого из них подробнее.

Параметры лазерного излучения. Влияние энергии импульса лазерного излучения имеет пороговый характер. Для каждого материала имеется свое минимальное значение энергии, необходимое для испарения материала.

Выделяют 3 режима:

- мягкий – с плотностью мощности $q = 10^5 - 10^7$ Вт/см²с длительностью импульса $t = 10^{-3} - 10^{-6}$ с,
- средний - $q = 10^7 - 10^8$ Вт/см², $t = 10^{-8}$ с,
- жесткий - $q = 10^8 - 10^9$ Вт/см², $t = 10^{-8}$ с.

На мягких режимах продукты лазерной эрозии состоят из легкодисперсной структуры и каплевидной фракции, при осаждении формируется пучковая структура пленки. Мягкие режимы используются для напыления Cr, W, Al и других однокомпонентных материалов. Энергия, подводимая к материалу мишени, меньше энергии диссоциации компонентов, что позволяет напылять стехиометрические слои многокомпонентных соединений (SiC, Al₂O₃, SiO₂ и др.)

При осаждении на средних режимах энергия, подводимая к мишени, примерно равна энергии диссоциации молекул, за счет чего при испарении происходит диссоциация, а при конденсации – ассоциация атомов в молекулы.

Средние режимы используются при напылении многокомпонентных полупроводниковых слоев (GaAs, CdS, InSb и др.).

Процесс напыления на жестких режимах (лазерно-плазменное напыление) соответствует процессу термовзрыва. Данному процессу присущи уникальные свойства:

- отсутствие нагрева конструктивных элементов в камере, вследствие чего обеспечивается высокая чистота пленок

- высокие скорости напыления
- возможность испарения даже самых тугоплавких веществ
- возможность конгруэнтного напыления

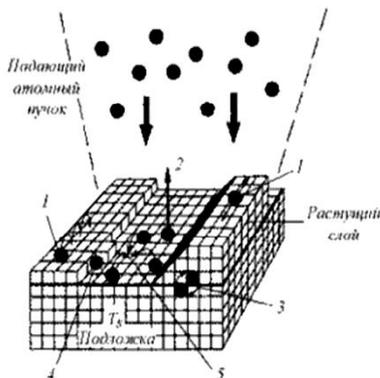


Рис. 4. Схематическое изображение поверхностных процессов, происходящих при выращивании тонкой пленки: 1 - поверхностная диффузия, 2 — десорбция, 3 — взаимодиффузия, 4 — встраивание в решетку, 5 — поверхностная агрегация (зародышеобразование).

Влияние температуры на скорость образования пленки: при формировании пленки происходят различные поверхностные процессы (рис. 4), такие как адсорбция, поверхностная и взаимодиффузия, десорбция и поверхностная агрегация. Все они зависят от температуры подложки, при повышении температуры процессы усиливаются и ускоряются. Так, например, коэффициент диффузии, количественно характеризующий скорость диффузии атомов на поверхности подложки, будет пропорционален температуре [6]:

$$D = \frac{l^2 \nu}{4 \exp \frac{E_a}{kT}}, \text{ где}$$

l - длина диффузионного прыжка,
 ν - частота колебаний в латеральном направлении,
 E_a - активационный барьер диффузии,
 k - постоянная Больцмана,
 T - температура подложки.

На величину адсорбции температура влияет следующим образом: чем выше температура, тем активнее броуновское движение молекул, тем больше десорбция и меньше адсорбция.

Влияние температуры также стоит отметить на этапе зародышеобразования. При увеличении температуры подложки степень пересыщения понижается, среднее время жизни адсорбированного атома уменьшается, а коэффициент поверхностной диффузии адатомов увеличивается.

Размер критического зародыша и следовательно зернистость пленки сильно зависят от природы металла, для тугоплавких металлов (с высокой температурой кипения), таких как W, Mo, Ta, Pt и Ni, даже очень маленькие зародыши являются устойчивыми. У металлов с низкой температурой кипения, таких как Cd, Mg, и Zn, зародыши должны стать достаточно большими, прежде чем они станут устойчивыми, их устойчивость с увеличением размера растет очень медленно, диссоциация или повторное испарение при этом остаются вероятными. Критические зародыши должны иметь большие размеры, если поверхностная энергия конденсируемого материала велика, а материала подложки мала.

Чем сильнее связь между адатомами и подложкой, тем меньше критический зародыш и тем больше частота зародышеобразования.

Увеличение температуры подложки приведет к увеличению размера критического зародыша. Кроме того, островковая структура будет сохраняться до больших средних толщин, чем те, которые соответствуют низким температурам.

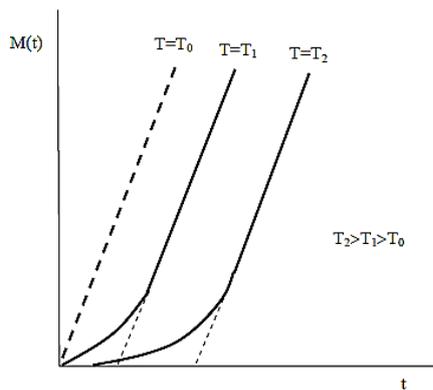


Рис. 5. Зависимость массы сконденсировавшегося вещества от времени при разных температурах подложки.

На примере получения пленок ВТСП ($YBa_2Cu_3O_{7-x}$) показано влияние температуры и давления кислорода на получение конечной структуры и химического состава (рис. 6).

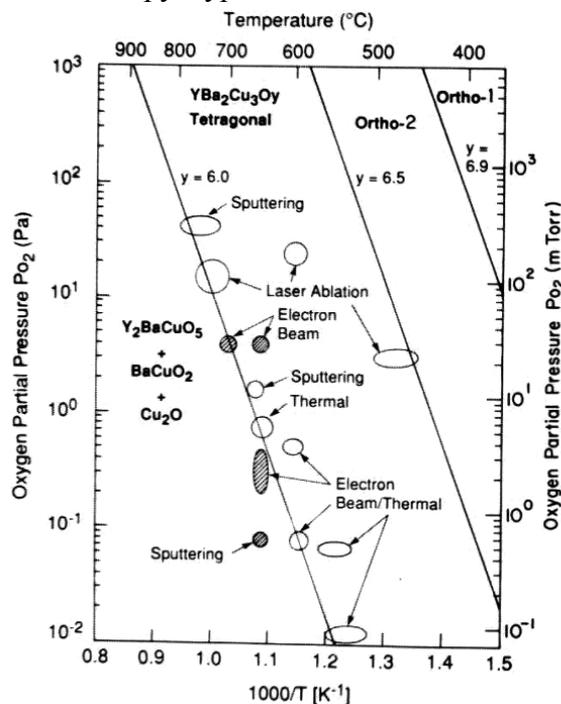
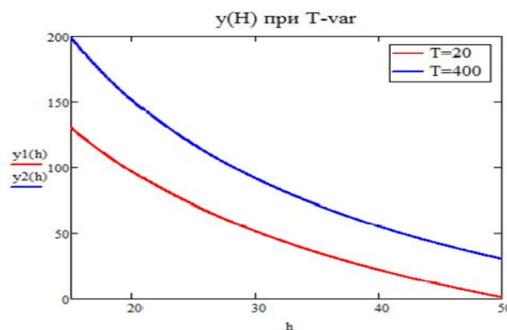


Рис. 6. Зависимость структуры и химического состава пленки оксида иттрия-бария-меди от температуры подложки и давления O_2 в камере.

Подача газов. Важной отличительной особенностью метода ИЛО является возможность подачи газов - процесс осаждения пленок можно проводить в широком диапазоне давлений фонового газа, от глубокого вакуума, до давлений ~ 1 Торр. Это позволяет получать пленки из материалов, которые имеют высокое давление насыщенных паров некоторых элементов из их состава. За счет этого появляется возможность получать не только чистые материалы, но и оксиды и нитриды, полученные в процессе.

Расстояние подложка-мишень (H). Данный параметр имеет как положительное, так и отрицательное влияние. С одной стороны, чем ближе к мишени находится подложка, тем больше частиц попадут на поверхность, следовательно будет выше скорость роста пленки (рис. 7). Но с другой стороны, за счет малого расстояния до подложки будут долетать более крупные частицы (капли), что ухудшает свойства пленки, создавая дефекты поверхности (рис. 8). Так для каждого отдельного материала, в зависимости от его свойств и выбранного для него режима

работы лазера, необходимо подбирать оптимальное расстояние между подложкой и мишенью, соотнося требования по производительности и качеству поверхности.



Зависимость толщины от расстояния H при различных температурах

Рис. 7. График зависимости толщины осажденной пленки от расстояния H (за 25000 импульсов с энергией импульса $E=300$ мДж).

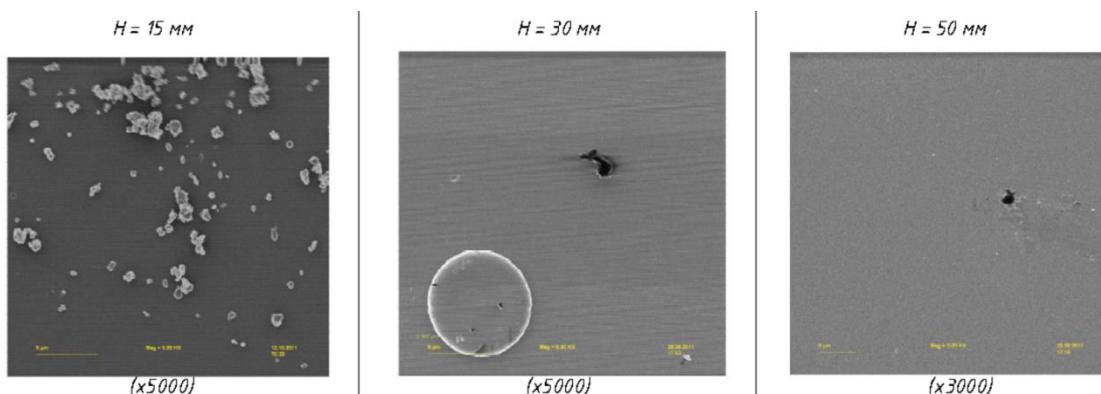


Рис. 8. Изображения поверхностей, полученные на АСМ-микроскопе. Осаждение производилось при расстоянии $H=15, 30$ и 50 мм.

Движение сканатора. Вращение подложки и мишени. Движение сканатора (по горизонтальной оси) в сочетании с вращением мишени обеспечивает равномерное использование материала мишени по всей ее площади (размер может меняться, и в соответствии с размером мишени задается траектория движения луча). При добавлении вращательного движения подложки можно обеспечить равномерное осаждение пленки по всей поверхности подложки.

Заключение

Исследование влияния технологических параметров процесса импульсного лазерного осаждения на свойства тонких пленок проводилось с использованием лабораторной нанотехнологической установки НаноФАБ-100. Данная установка интересна широкими технологическими возможностями. Наиболее важными управляемыми технологическими параметрами являются режимы лазерного излучения, температура подложки, расстояние между подложкой и мишенью, подача газов и движение сканатора, мишени и подложки.

Энергетические параметры лазерного излучения выбираются исходя из свойств материалов.

Нагрев подложки ускоряет и усиливает процессы формирования пленки, также при повышении температуры формируется более крупнозернистая структура (при определенной температуре возможен эпитаксиальный рост пленки).

Подача газов в процессе осаждения позволяет получать пленки из материалов, которые имеют высокое давление насыщенных паров некоторых элементов из их состава.

При приближении подложки к мишени увеличивается скорость осаждения, но повышается вероятность попадания капель на поверхность пленки.

Совместное движение сканатора, мишени и подложки обеспечивает равномерное нанесение пленки на всю поверхность подложки, при этом обеспечивается равномерное использование мишени.

Литература

1. Григорьянц А. Г., Мисюров А. И., Шупенев А. Е. «Анализ поверхности тонких пленок Bi₂Te₃ осажденных методом импульсной лазерной абляции»// Наука и образование. – 2011. - #10, 77-30569/239713
2. В.Е. Черковец, С.А. Казаков, В.Г. Наумов «Лазерная техника для физических исследований и практических применений» МИФИ, Москва, 2006.
3. «Модуль PLD. Руководство пользователя» НТ-МДТ, Москва, 2009.
4. «User manual COMPeX Pro series» LAMBDA Physik, 2004.
5. Н.В. Лисицына «Эксимерные лазеры» МГТУ, Москва, 2006.
6. В.Г.Дубровский «Теоретические основы технологии полупроводниковых наноструктур» учебное пособие. Санкт — Петербург, 2006.