

На правах рукописи

УДК 539.23 : 533.9

Хайдуков Евгений Валерьевич

**ДИАГНОСТИКА КАПЕЛЬНОЙ И ИОННОЙ КОМПОНЕНТ
ЛАЗЕРНОГО ЭРОЗИОННОГО ФАКЕЛА ПРИ НАПЫЛЕНИИ
ТОНКИХ ПЛЕНОК**

Специальность: 05.27.03 – «Квантовая электроника»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Шатура – 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте проблем лазерных и информационных технологий РАН

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,
с.н.с. **Новодворский Олег Алексеевич**

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор **Низьев Владимир Григорьевич**
кандидат физико-математических наук,
Марусин Николай Владимирович

Ведущая организация: МГУ им. М.В. Ломоносова (Химический факультет)

Защита диссертации состоится «28» октября 2010 г. в 14³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 002.126.01 в Институте проблем лазерных и информационных технологий РАН по адресу: 140700, МО г. Шатура, ул. Святоозерская, д.1, Круглый зал.

С текстом автореферата можно ознакомиться на сайте ИПЛИТ РАН по адресу:
<http://www.laser.ru>

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИПЛИТ РАН.

Автореферат разослан « » сентября 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
к.ф.-м.н., с.н.с.

Дубров В.Д.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертационная работа посвящена исследованию кинетики разлета капельной и ионной компонент лазерного эрозионного факела при абляции металлов и полупроводников в вакууме, а также разработке устройств квантовой электроники и методов управления процессом импульсного лазерного напыления тонкопленочных материалов, перспективных для улучшения характеристик элементно-узловой базы квантовой электроники.

Актуальность работы. В настоящее время разработка и исследование методов создания новых материалов пониженной размерности диктуется потребностями быстро прогрессирующих современных нанотехнологий. Изучение способов формирования стабильных наноструктур имеет как фундаментальное, так и прикладное значение. Техника импульсного лазерного напыления (ИЛН) является одним из основных инструментов современных нанотехнологий, расширяющая круг материалов, позволяющих совершенствовать устройства квантовой электроники в вычислительной технике и оптических линиях связи. К достоинствам импульсного лазерного напыления как метода получения пленок относятся его универсальность по отношению к материалу, возможность практически исключить наличие посторонних примесей, гибкость метода и возможность контроля в процессе роста пленочных структур [1]. Естественно, что развитие технологии импульсного лазерного напыления невозможно без модернизации используемых и разработки новых приборов квантовой электроники.

Ключевую роль в понимании процесса ИЛН играет исследование эрозионного факела (ЭФ). Разрешенные во времени и пространстве измерения в факеле в процессе его движения от мишени к подложке дают информацию о кинетике осаждаемых частиц, позволяют понять физическую картину процессов, протекающих в ЭФ. Такого рода исследования проводились и ранее, однако, эрозионный факел применительно к процессу ИЛН изучен недостаточно.

Важным параметром в процессе ИЛН является энергия осаждаемых частиц, которая оказывает существенное влияние на процесс роста пленок и определяет их характеристики (тип кристаллической структуры, размер кристаллитов, адгезия и др.) [2]. Разработка эффективного метода управления энергетическим спектром ЭФ позволит решить задачу получения пленок с различными структурными характеристиками от предельно неупорядоченного и даже аморфного состояния до эпитаксиальных пленок с высоким кристаллическим совершенством [3].

Одним из существенных недостатков метода ИЛН является проблема микрочастиц [4]. Наличие в факеле осколков и капель расплава материала мишени, которые попадают и внедряются в растущую пленку, представляет самую большую помеху при использовании ИЛН для создания многослойных специальных материалов для генерации, преобразования и управления излучением в промышленных целях [1].

Разработка технологии лазерного напыления тонких пленок из различных материалов позволяет получить новый технологический процесс создания широкого спектра пленочных структур, как для научных исследований, так и для

практических приложений. Однако диапазон использования метода ИЛН для создания крайне разнообразных одно- и многокомпонентных пленок расширяется значительно быстрее, чем понимание лежащих в основе метода физических аспектов и преодоление присущих этому методу проблем.

Исходя из вышеизложенного, представляется актуальным исследовать характеристики капельной и ионной компонент лазерного эрозионного факела в процессе ИЛН тонкопленочных структур и разработать методы и устройства, позволяющие эффективно управлять характеристиками ЭФ в процессе роста пленок. **Целью работы** является исследование характеристик ионной и капельной компонент лазерного эрозионного факела в процессе импульсного лазерного напыления, а также разработка метода управления энергией осаждаемых ионов и разработка устройств, предотвращающих попадание капель на пленку в процессе роста, для получения сверхтонких сплошных пленок металлов и полупроводников обеспечивающих создание компонент квантовой электроники.

Для достижения намеченных целей были поставлены следующие задачи:

1. Разработка и создание экспериментальной установки для исследования энергетических и пространственных характеристик капельной и ионной компонент эрозионного факела при лазерной абляции в вакууме металлов и полупроводников, включая исследование режимов генерации используемых лазеров и их влияние на основные процессы, происходящие при напылении.
2. Исследование энергетических и пространственных характеристик ионной компоненты эрозионного факела времяпролетным зондовым методом при абляции Si, Fe, Cr, Mn и Sn излучением первой и второй гармоник YAG:Nd³⁺ лазера и разработка метода управления энергией осаждаемых ионов.
3. Исследование энергетических и пространственных характеристик капельной компоненты эрозионного факела при абляции металлов и полупроводников в вакууме и разработка эффективных методов, позволяющих обеспечить пространственную селекцию капель из эрозионного факела.
4. Разработка и создание лабораторного стенда импульсного лазерного напыления с возможностью управления энергией осаждаемых ионов для получения пленок нанометровых толщин.
5. Определение оптимальных условий получения сверхтонких пленок Si, Cr, Fe, Sn и многослойных тонкопленочных структур Fe/Si/¹¹⁹Sn/Si с толщиной слоев от 2 нм методом импульсного лазерного напыления на пересекающихся факелах с возможностью управления энергией осаждаемых ионов.

Научная новизна результатов, полученных в ходе выполнения диссертационной работы, состоит в следующем:

1. Экспериментально установлено, что функция распределения капельной составляющей эрозионного факела Al, Zn, Cu, Sn и Si по скоростям имеет неравновесный характер. В эрозионном факеле присутствуют массивные капли диаметром до 30 мкм, обладающие скоростями, сопоставимыми со скоростями капель значительно меньшего размера.
2. Предложен оригинальный метод механической селекции, позволяющий полностью устранить капельную компоненту из эрозионного факела и осуществлять бескапельное напыление пленок методом импульсного лазерного

напыления.

3. Установлено, что при абляции Si, Fe, Cr, Mn и Sn излучением первой и второй гармоник $YAG:Nd^{3+}$ лазера ионная компонента эрозионного факела имеет мультимодальное распределение по скоростям. Распределение скоростей в каждой моде хорошо описывается одномерным распределением Максвелла.

4. Установлено, что скорость разлета лидирующей группы ионов эрозионного факела при абляции Si, Fe, Cr, Mn и Sn импульсами с равной энергией излучением первой и второй гармоник $YAG:Nd^{3+}$ лазера в режиме модуляции добротности обратно пропорциональна квадратному корню из массы иона в широком диапазоне плотностей энергии на мишени от 8 до 40 Дж/см².

5. Впервые показано, что изменение угла пересечения факелов при использовании метода импульсного лазерного напыления на пересекающихся факелах открывает возможность управления энергией осаждаемых ионов.

6. Впервые предложенным методом импульсного лазерного напыления на пересекающихся факелах с возможностью управления энергией осаждаемых ионов получены сплошные сверхтонкие пленки Si, Cr, Fe, Sn, а также многослойные структуры Fe/Si/¹¹⁹Sn/Si с толщиной слоев от 2 до 15 нм. В тонких пленках Fe впервые наблюдался квантово-размерный эффект изменения проводимости в процессе роста.

7. Экспериментально обнаружена бифуркация периода следования ультракоротких импульсов в лазере на неодимовом стекле в режиме кратковременной резонансной модуляции потерь, что проявляется в удвоении периода следования импульсов.

Практическая значимость работы заключается в разработке и реализации модифицированного метода импульсного лазерного напыления, в котором впервые демонстрируется возможность управления энергетическим спектром осаждаемых частиц в широком диапазоне, что позволяет решить задачу получения пленок и многослойных покрытий с различными структурными характеристиками для расширения элементной базы квантовой электроники. Предложено оригинальное устройство, позволяющее полностью устранить капельную компоненту из лазерного эрозионного факела. Применение такого устройства устраняет попадание микрочастиц на поверхность растущей пленки, что позволяет значительно улучшить морфологию сверхтонких пленок (до 100 нм), получаемых методом импульсного лазерного напыления. Параметры и качество полученных сверхтонких пленок обеспечивают возможность их использования при разработке элементно-узловой базы квантовой электроники.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. При абляции металлов и полупроводников в вакууме функция распределения капельной составляющей эрозионного факела по энергии имеет неравновесный характер, в эрозионном факеле средняя кинетическая энергия капель разных размеров существенно различается.

2. Ионная компонента эрозионного факела при абляции Fe, Cr, Mn, Sn и Si имеет мультимодальное распределение по скоростям, причем распределение скоростей в каждой моде описывается одномерным распределением Максвелла.

3. При абляции металлов и полупроводников энергия лидирующей группы ионов эрозионного факела при абляции импульсами с равной энергией Si, Fe, Cr, Mn и Sn обратно пропорциональна квадратному корню из массы ионов.

4. Метод импульсного лазерного напыления на пересекающихся факелах позволяет управлять энергией отклоненного пучка при изменении угла пересечения исходных факелов. Разработанным методом получены сверхтонкие сплошные пленки и многослойные структуры металлов и полупроводников.

Апробация результатов работы. Материалы диссертационной работы докладывались на Международном форуме по нанотехнологиям, г. Москва, 2008; IX и X Межвузовской научной школе молодых специалистов «Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине» НИИЯФ МГУ, г. Москва, 2008, 2009; 2 Всероссийской научной школе для молодежи «Концентрированные потоки энергии в индустрии наносистем, материалов и живых систем» МИЭМ, г. Москва, 2009; 2-й международной конференции/молодежной школе-семинаре «Современные нанотехнологии и нанофотоника для науки и производства», г. Владимир, 2009; 17th International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT'09), Antalya, Turkey, 2009; X International Conference "Laser and Laser-Information Technologies: Fundamental Problems and Applications" (ILLA'2009), Smolyan, Bulgaria, 2009; X International Conference "Fundamentals of Laser Assisted Micro- & Nanotechnologies (FLAMN'10), St. Petersburg-Pushkin, Russia, 2010; The International Conference on Coherent and Nonlinear Optics and The Laser, Applications, and Technologies Conference (ICONO/LAT 2010), Kazan, Russia, 2010; Научных семинарах ИПЛИТ РАН под руководством академика В.Я. Панченко и профессора В.С. Голубева, г. Шатура, 2009-2010.

Работа была выполнена в соответствии с планами работ по программе фундаментальных исследований ОНИТ РАН «Элементная база микроэлектроники, наноэлектроники и квантовых компьютеров, материалы для микро- и наноэлектроники, микросистемная техника, твердотельная электроника» в рамках проекта «Формирование низкоразмерных структур полупроводников и металлов методом импульсного лазерного напыления для устройств наноэлектроники и спинтроники». *Работа поддерживалась грантами* РФФИ, проекты 09-02-09632-моб_з, 09-02-01298-а, 09-02-00366-а, 09-07-00208-а, 09-08-00291-а, 09-02-12108-офи_м, 09-07-12151-офи_м.

Достоверность полученных и представленных в диссертации результатов подтверждается использованием апробированных и обоснованных физических методов, работоспособностью созданных установок, а также общим согласованием с результатами других исследователей. Анализ экспериментальных данных проведен с соблюдением критериев достоверности статистических испытаний и физических измерений.

Личный вклад автора. Лазерный напылительный стенд создан автором лично. Исследования характеристик лазерного эрозионного факела, проведены автором. Результаты по исследованию лазера на неодимовом стекле и особенностей роста пленок и многослойных структур выполнены совместно с соавторами опубликованных работ. Постановка задач исследований, определение методов их

решения и интерпретация результатов выполнены под руководством к.ф.-м.н. Новодворского О.А.

Публикации. Основное содержание диссертационной работы отражено в 17 научных работах, в числе которых 3 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных результатов диссертации, и 2 патента РФ на полезную модель.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и заключения. Материал работы изложен на 160 страницах, включающих 91 иллюстрацию. Список цитируемой литературы содержит 140 наименований.

Основное содержание диссертационной работы

Во введении обоснована актуальность выбора темы диссертационной работы, формулируется цель и задачи, обсуждается новизна и практическая значимость работы, приведены основные положения, выносимые на защиту, и дано краткое содержание работы по главам.

В главе 1 представлен обзор литературы по теме диссертационной работы. Глава состоит из 4-х параграфов и выводов. В §1.1 проведен анализ литературы по лазерной абляции, основным физическим процессам образования и разлета эрозионного факела. В §1.2 рассмотрена модель углового распределения продуктов абляции. В §1.3 описаны основные достоинства ИЛН в сравнении с другими методами осаждения пленок. Рассмотрены присущие методу ИЛН проблемы. В §1.4 изложены основные методы диагностики лазерного эрозионного факела. Проанализированы достоинства и возможности зондовых времяпролетных исследований для локальной диагностики ЭФ в вакууме. Обоснована возможность применения зондовых методов диагностики для времяпролетных исследований ЭФ в процессе осаждения тонких пленок. Рассмотрены известные методы исследования распределения по скоростям капельной компоненты ЭФ.

Глава 2 посвящена описанию экспериментальной установки, предназначенной для исследования капельной и ионной компонент эрозионного факела, а также для осаждения сверхтонких пленок и многослойных структур.

В §2.1 рассмотрены особенности генерации ультракоротких импульсов в разработанном для ИЛН лазере с кратковременной резонансной модуляцией потерь (КРМП) на неодимовом стекле. Обнаружены бифуркации периода следования ультракоротких импульсов, что проявляется в удвоении периода следования импульсов в области малых расстройек модуляционной частоты и межмодового интервала.

В §2.2 описан созданный для осаждения тонких пленок и диагностики эрозионного факела лазерный напылительный стенд на базе вакуумной установки и разработанных твердотельных лазеров: YAG:Nd^{3+} и на стекле с неодимом. В вакуумной камере обеспечивалось остаточное давление не хуже 10^{-6} Торр. Лазерное излучение ($\lambda=1,06$ мкм) с энергией в режиме модуляции добротности до 800 мДж могло преобразовываться в излучение второй гармоники с к.п.д. преобразования ~50%.

Для определения времяпролетных характеристик капельной составляющей ЭФ использовался метод осаждения продуктов эрозии на вращающийся диск. Перпендикулярно оси эрозионного факела устанавливался диск, вращающийся с частотой n , перед которым помещался экран с узкой радиальной щелью. Расстояние L между диском и мишенью равнялось расстоянию между мишенью и подложкой при напылении. Запуск лазера синхронизовывался с вращением диска. При смещении диска на определенный угол α на соответствующий сектор его поверхность попадают капли, имеющие скорость:

$$v = \frac{2\pi nL}{\alpha}. \quad (1)$$

После напыления подсчитывалось количество капель на различных угловых сегментах диска, и определялись функции распределения капель эрозионного факела по скоростям.

Рассмотрены условия применимости зонда Ленгмюра для диагностики эрозионного факела. Основные преимущества зондовой методики: высокая разрешающая способность, непрерывность измерений в течение процесса, простота системы регистрации, возможность контроля непосредственно в процессе роста пленки. Времяпролетный зондовый метод позволяет с высокой точностью определить концентрацию и энергетический спектр заряженных частиц ЭФ. Условия применимости зонда Ленгмюра для диагностики лазерной эрозионной плазмы можно записать в виде (2)-(5):

$$L > x_p \gg r_D, \quad (2)$$

$$T_e \gg T_i, \quad (3)$$

$$|U| > |U_{sat}|, \quad (4)$$

$$\varepsilon_i \gg k_B T_e, \quad (5)$$

где L – расстояние от зонда до источника плазмы, x_p – размер зонда, T_e и T_i – электронная и ионная температура, U – напряжение на зонде, U_{sat} – напряжение насыщения ионного тока, ε_i – кинетическая энергия ионов, k_B – постоянная Больцмана. Радиус экранирования r_D определяется выражением:

$$r_D [cm] \approx 743 \sqrt{T_e [эВ] / n_e [cm^{-3}]}, \quad (6)$$

где n_e – концентрация электронов.

Условия (2)-(4) выполняются во всем исследуемом диапазоне экспериментальных параметров, т.к. в эрозионном факеле $r_D < 10$ мкм, а источник плазмы располагается на расстоянии нескольких сантиметров. Характерный размер зонда $x_p \sim 0,1$ мм меньше расстояния от зонда до мишени, в наших экспериментах L изменялось от 10 до 120 мм. Условие (3) всегда выполняется, т.к. на стадии взаимодействия плазмы с лазерным излучением в первую очередь нагреваются электроны, и уже от них энергия передается более тяжелым ионам, поэтому электронная температура плазмы T_e существенно опережает температуру ионов T_i . Выполнение условия (4) обеспечивает работу зонда в области насыщения ионного тока, что позволяет измерить концентрацию заряженных частиц в факеле. Условие (5) определяет незначительность тока вызванного хаотическим тепловым движением ионов.

Созданные диагностические стенды для зондовых исследований эрозионного факела от одной мишени и плазменного пучка, формируемого при пересечении двух эрозионных факелов, представлены на рис. 1.

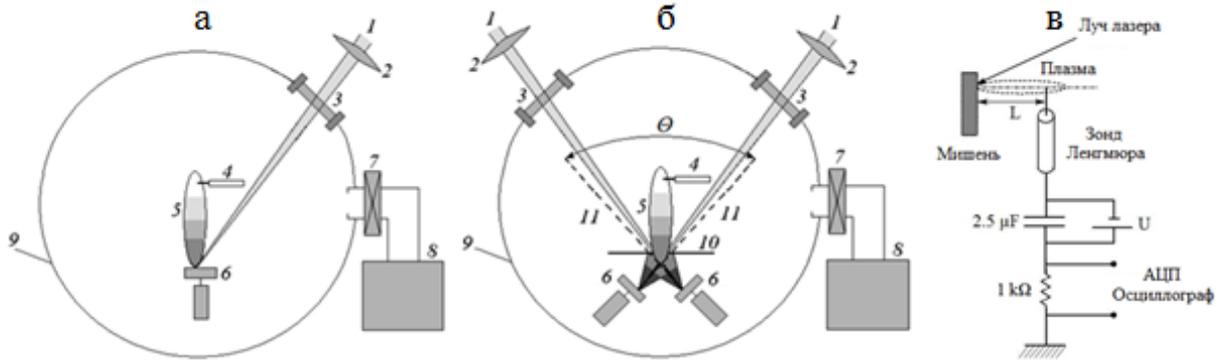


Рис. 1. Схема зондовых исследований: при абляции одной мишени - а), двух мишеней - б) и принципиальная электрическая схема зондовых исследований - в). Цифрами обозначены: 1 - излучение лазера, 2 - собирающая линза, 3 - окно вакуумной камеры, 4 - зонд Ленгмюра, 5 - плазма, 6 - мишень, 7 - вакуумный затвор, 8 - турбомолекулярный насос, 9 - вакуумная камера, 10 - экран, 11 - ось факела.

Зонд Ленгмюра длиной 5 мм и диаметром 0,16 мм располагался перпендикулярно оси плазменного пучка. Перемещение зонда в вакуумной камере осуществлялось дистанционно вдоль оси пучка. Потенциал зонда составлял -20 В, что обеспечивало работу зонда в режиме насыщения ионного тока. Ток зонда регистрировался с использованием быстродействующего аналогово-цифрового преобразователя (АЦП) и записывался на ПК. Отсчет времени прихода зарядов на зонд производился от момента генерации лазерного импульса. В схеме пересекающихся факелов угол Θ между осями факелов, которые лежали в одной плоскости, изменялся от 180° до 70° , при угле 180° оси совпадали и факелы разлетались навстречу друг другу. Перпендикулярно биссектрисе угла Θ устанавливался неподвижный экран с отверстием, диаметр которого выбирался так, чтобы исключить прямую видимость точек абляции мишеней с места расположения зонда при изменении угла Θ в указанном диапазоне. Этим исключалось прямое попадание на зонд заряженных частиц от исходных факелов.

Таким образом, разработана и реализована экспериментальная установка позволяющая проводить исследования энергетических и пространственных характеристик капельной и ионной компоненты лазерного эрозионного факела при абляции в вакууме металлов и полупроводников в широком диапазоне экспериментальных параметров. Лазерный напылительный стенд для осаждения тонких пленок реализован в двух модификациях, прямое осаждение с применением скоростного сепаратора и метод пересекающихся факелов, обеспечивающих повышение качества пленки и стабильность ее параметров.

Глава 3 посвящена исследованию энергетических и пространственных характеристик капельной и ионной компонент эрозионного факела, в широком диапазоне экспериментальных параметров реализуемых в режимах ИЛН тонких пленок.

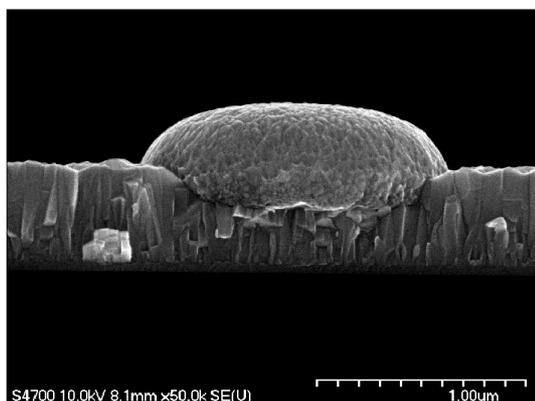


Рис. 2. СЭМ фотография поверхности пленки ZnO с попавшей на нее микрочастицей ZnO.

При лазерной абляции продуктами эрозии материала мишени являются заряженные частицы, атомы, а также кластеры и микрочастицы. Наличие микрочастиц (капли расплава и осколки мишени), которые попадают и внедряются в растущую пленку – большая помеха для использования ИЛН при создании нанометровых объектов.

Некоторые микрочастицы обладают значительной энергией и при попадании на поверхность тонкой пленки не только ухудшают морфологию поверхности, но и способны приводить к дефектам.

Были получены времяпролетные кривые (ВПК) капельной составляющей эрозионного факела при абляции монокристаллического кремния излучением первой и второй гармоник твердотельного лазера. На рис. 3 представлены ВПК капельной составляющей эрозионного факела кремния при разных плотностях энергии на мишени. Нуль временной шкалы соответствует моменту абляции мишени.

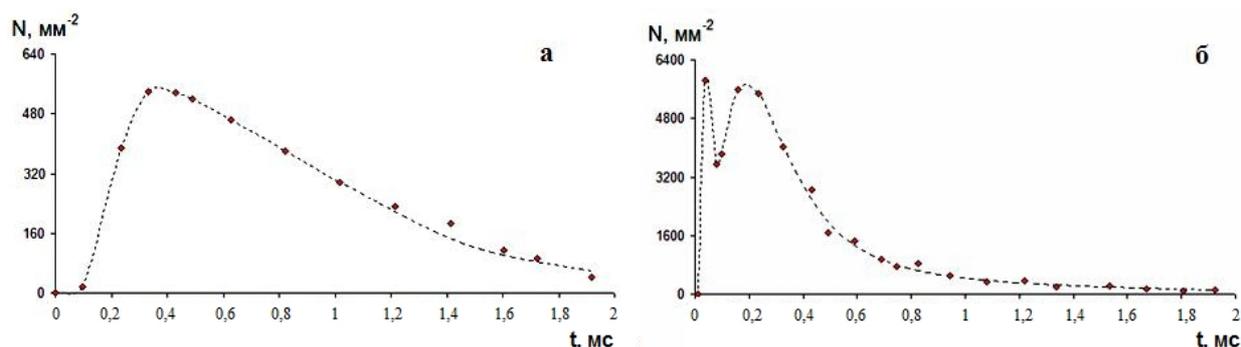


Рис. 3. Временное распределение концентрации капель N (мм^{-2}) при абляции мишени кремния излучением первой гармоники твердотельного лазера: а - плотность энергии 12 Дж/см^2 ; б - плотность энергии 58 Дж/см^2 .

С увеличением плотности энергии распределение частиц по скоростям сужается, а максимальная концентрация существенно возрастает. Начиная с плотности энергии 40 Дж/см^2 распределение приобретает бимодальный характер, в области наибольших скоростей появляется дополнительный максимум, который, может быть вызван образованием капель в результате конденсации атомарной составляющей эрозионного факела.

Определялось распределение капель различных размеров по кинетической энергии E_k , которые представлены на рис. 4. Видно, что эти распределения имеют неравновесный по кинетической энергии характер.

При абляции мишеней Al, Zn, Cu и Sn излучением первой гармоники твердотельного лазера получены распределения плотности капель N (мм^{-2}), которые представлены на рис. 5.

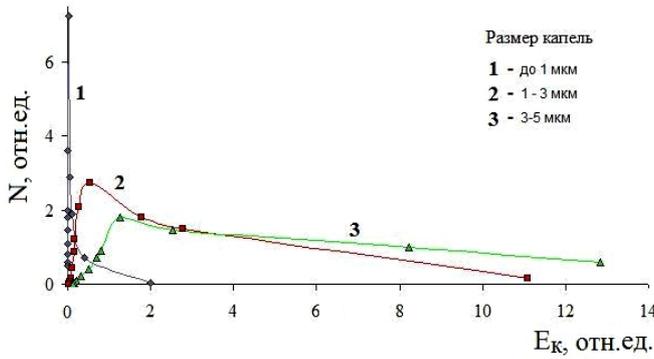


Рис. 4. Функции распределения капель различных размеров по кинетической энергии: 1 - размер капель до 1 мкм; 2 - размер капель от 1 до 3 мкм; 3 - размер капель от 3 до 5 мкм.

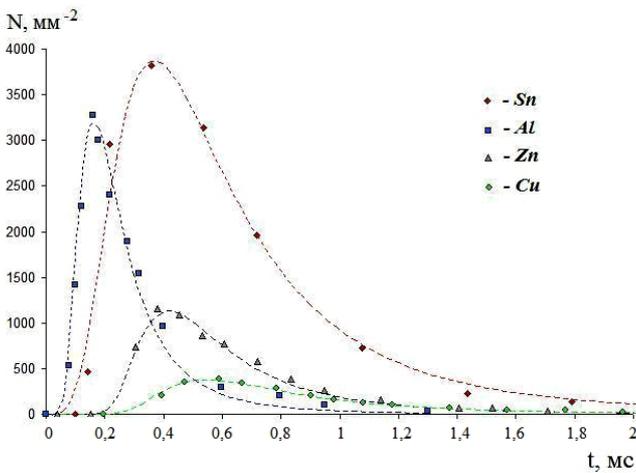


Рис. 5. Число капель N , попавших на 1 мм^2 подложки, в различные моменты времени t при абляции мишеней Al, Zn, Cu, Sn.

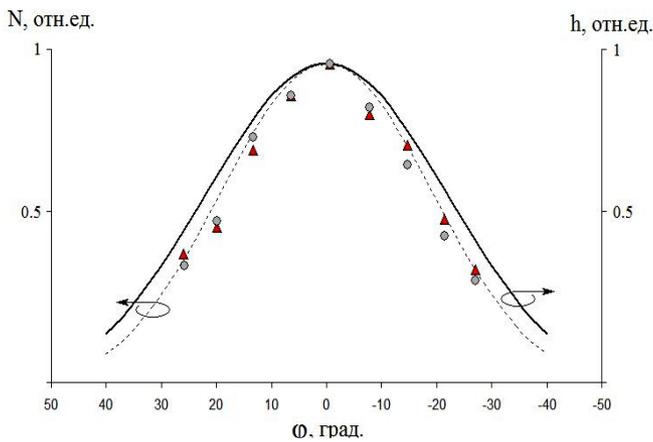


Рис. 6. Распределение концентрации капель факела кремния по углу разлета (эксперимент, пунктирная кривая) и нормированный профиль толщины пленки (расчет, сплошная кривая).

капель в центре пленки. Сплошной кривой представлен профиль толщины пленки, рассчитанный по модели Анисимова С.И. и Лукьянчука Б.С. [5].

Были получены ВПК для капель разного размера. Значение кинетической энергии частиц в максимумах распределений для капель разных размеров не совпадают. Распределение капель металлов, как и в случае кремния, по кинетической энергии имеет неравновесный характер.

Угловое распределение капель в факеле является важным параметром в процессе напыления тонких пленок, так как оно определяет плотность микрочастиц на различных участках растущей пленки. Для нахождения интегрального распределения концентрации капель в поперечном сечении факела мы проводили осаждение продуктов эрозии в вакууме на стеклянную подложку, которая устанавливалась на фиксированном расстоянии от мишени нормально к оси разлетающегося факела. Причем излучение лазера фокусировалось на мишень непосредственно через подложку, что позволило обеспечить близкий к нормали угол падения излучения на мишень. С помощью оптического микроскопа подсчитывалось количество капель N на различных участках полученной пленки. Для разных значений угла φ , образуемого осью осаждения и отрезком, соединяющим точку абляции с соответствующим положением на подложке, определялись интегральные угловые характеристики капельной составляющей эрозионного факела. На рис. 6 представлено интегральное угловое распределение концентрации капель в поперечном сечении факела и аппроксимация концентрации капель $N(\varphi)$ (пунктирная кривая) функцией вида:

$$N(\varphi) = N_0 \cos^m \varphi, \quad (7)$$

где N_0 – максимальная концентрация

Пятно фокусировки на поверхности мишени имело круглую форму, поэтому экспериментально полученные распределения капель по двум ортогональным осям совпадают. Угловое распределение капель хорошо аппроксимируется функцией вида (7) с показателем степени $m = 10$. Видно, что в поперечном сечении ЭФ плотность капель уменьшается от центра к периферии, а угловой профиль толщины полученной пленки и распределение капель в поперечном сечении эрозионного факела различаются незначительно.

Нами было разработано и запатентовано (Патент РФ на полезную модель № 89906) компактное устройство для лазерного напыления с механической сепарацией осаждаемых частиц по скорости, позволяющее полностью устранять капли на растущей пленке. Сепаратор выполнен в виде вращающегося с частотой ω диска радиуса R , расположенного между мишенью и подложкой, с отверстием на краю, имеющим линейный размер d .

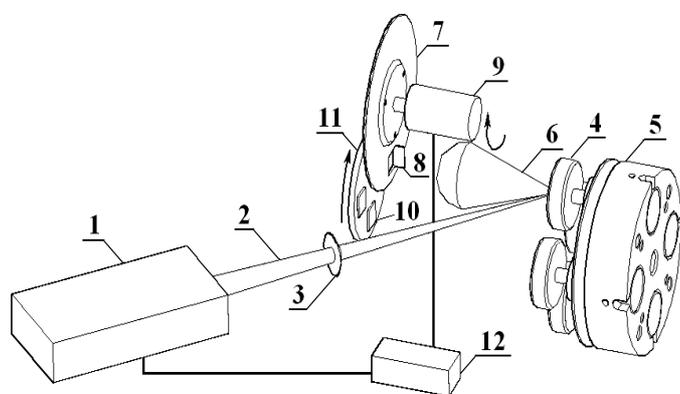


Рис. 7. Устройство для лазерного напыления с механической сепарацией осаждаемых частиц по скорости: 1 - импульсный лазер, 2 - лазерное излучение, 3 - объектив, 4 - мишень, 5 - механизм смены мишеней, 6 - плазменный факел, 7 - диск, 8 - лопатка, 9 - привод диска, 10 - подложка, 11 - механизм нагрева и смены подложек, 12 - система синхронизации сепаратора и лазера.

Лазерное излучение фокусируется на мишень, в результате чего образуется эрозионная плазма. Вращение диска и запуск лазера синхронизованы таким образом, что отверстие диска расположено напротив подложки в момент абляции мишени. На краю отверстия по ходу вращения диска установлена лопатка, причем размер лопатки вдоль направления радиуса диска больше размера напыляемой пленки в том же направлении. Так как скорости ионов и атомов превышают скорость капель, то, подбирая скорость вращения диска-сепаратора с лопаткой, можно добиться, чтобы капельная составляющая отсекалась. Скорость отсекаемых частиц будет определяться соотношением:

$$v \leq \frac{2\pi R\omega (L - l)}{d}, \quad (8)$$

где L – расстояние между мишенью и диском, l – линейный размер лопатки.

При исследовании эрозионных факелов тяжелых легкоплавких металлов (олово, свинец), было обнаружено наличие крупных капель, двигающихся со скоростями менее 3 м/с, и применение лопатки, расположенной на краю диска в известной схеме скоростной сепарации частиц, позволяет избежать попадания “медленных” капель на подложку.

Для проверки эффективности работы механического сепаратора были получены пленки Si с использованием скоростной фильтрации и без нее. Поверхности полученных пленок изучались с помощью атомно-силового и оптического микроскопов, результаты представлены на рис. 8.

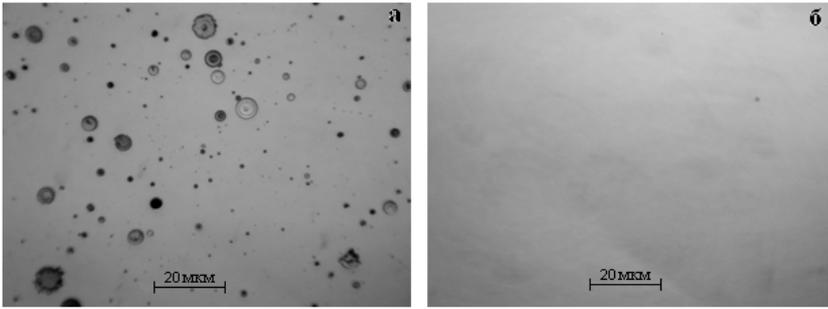


Рис. 8. Фотографии в оптический микроскоп пленок кремния, полученных без сепаратора (а) и с использованием скоростной механической сепарации (б).

Были получены ВПК ионного зондового тока $I(t)$ на разных расстояниях зонда от мишени и разных энергиях падающего лазерного излучения при абляции Si, Fe, Cr, Mn и Sn. ВПК для ионов имеют один ярко выраженный максимум, с резким передним фронтом и более пологим задним фронтом, спадающим до нуля примерно за 20 мкс. На рис. 9 демонстрируется эволюция зондовых ВПК при изменении расстояния зонда от мишени на примере марганца.

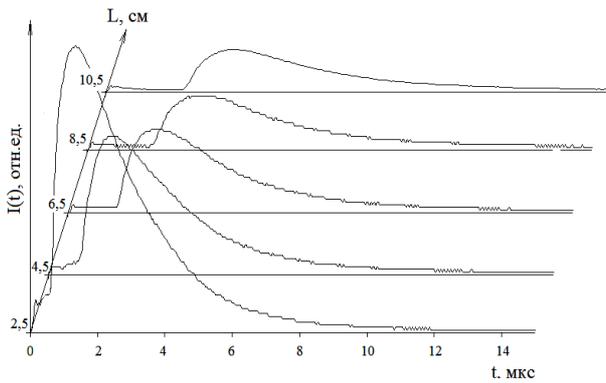


Рис. 9. Зондовые ВПК ионной компоненты эрозионного факела Mn на разных расстояниях L зонда от мишени.

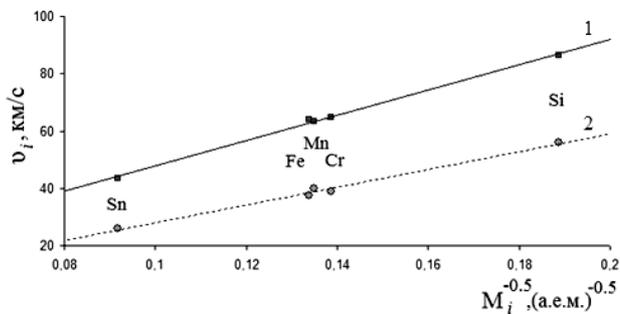


Рис. 10. Зависимость скоростей разлета ионов Si, Fe, Cr, Mn и Sn от массы иона при абляции: 1 - излучением первой ($\lambda=1,06$ мкм, 22 Дж/см²) и 2 - второй ($\lambda=0,53$ мкм, 22 Дж/см²) гармониками.

где K – коэффициент пропорциональности, v – наиболее вероятная скорость, L – расстояние зонд-мишень, t – время. Так, например, ВПК факела железа на всех измеренных расстояниях зонд-мишень аппроксимируются суммой четырех групп положительно заряженных частиц (рис.11).

Наблюдалась прямо пропорциональная зависимость времени прихода переднего фронта сигнала от расстояния зонд-мишень. Для лидирующей группы ионов в факеле скорость разлета не зависит от расстояния до мишени. Полученная нами скорость для лидирующих групп ионов Si, Fe, Cr, Mn и Sn удовлетворяет зависимости $v \sim M^{-1/2}$, где M – атомный вес элемента. Такая зависимость наблюдается при абляции излучением первой и второй гармоникой (рис. 10).

Все полученные нами ВПК ионной компоненты эрозионного факела хорошо аппроксимируются суммой нескольких максвелловских кривых с разными положениями максимумов:

$$I(t) = K L t^{-4} \exp\left[-\frac{2(L/t)^2}{v^2}\right], \quad (9)$$

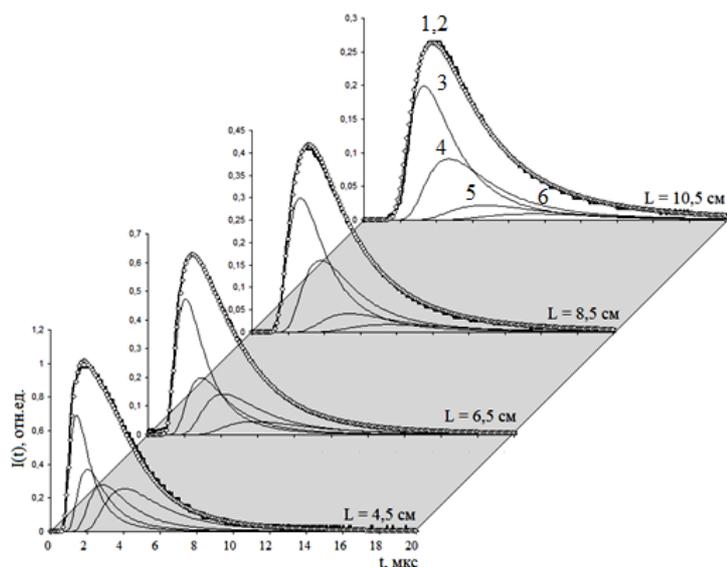


Рис. 11. Экспериментальные ВПК факела от одной мишени и их аппроксимация суммой четырех максвелловских кривых. Толстой сплошной линией обозначена экспериментальная кривая 1, кружками отмечена расчетная кривая 2, представляющая собой сумму максвелловских кривых 3, 4, 5 и 6.

Были получены ВПК отклоненного пучка образованного при пересечении двух факелов (см. рис. 16). Для примера на рис. 12 представлены зондовые ВПК отклоненного пучка, образованного после пересечения факелов олова под углом 90°

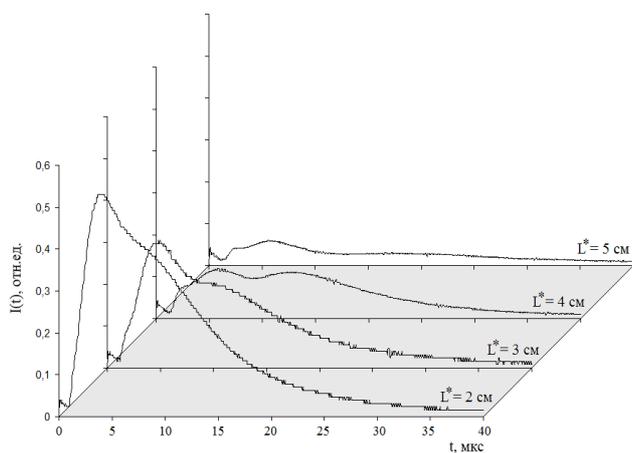


Рис. 12. Пространственная эволюция зондовых ВПК ионной компоненты пучка, образованного при пересечении факелов Sn под углом 90° , L^* - расстояние от зонда до точки пересечения осей исходных факелов.

между осями исходных факелов на разных положениях зонда.

Времяпролетные кривые отклоненного пучка характеризуются наличием нескольких максимумов, что подтверждает его многомодовый состав. Амплитуда первого максимума для всех ВПК спадала обратно пропорционально квадрату расстояния. Время прихода максимума ВПК прямо пропорционально расстоянию зонда до области пересечения исходных факелов, что свидетельствует об инерциальном разлете лидирующей группы заряженных частиц отклоненного пучка.

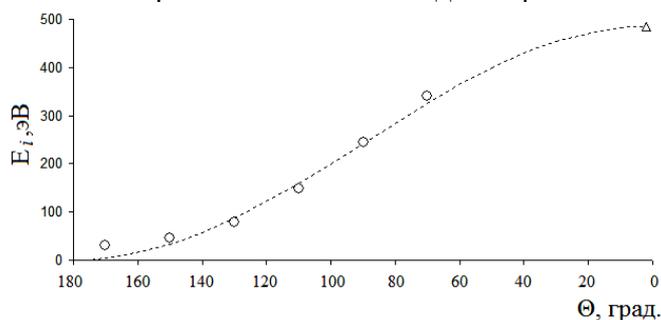


Рис. 13. Зависимость кинетической энергии E_i лидирующей группы ионов отклоненного плазменного пучка от угла Θ между осями взаимодействующих факелов Si: кружки - экспериментальные значения, пунктир - расчетная кривая, треугольник - энергия ионов в исходном факеле Si.

Определено изменение кинетической энергии ионов в отклоненном пучке при изменении угла между осями взаимодействующих факелов. Изменение кинетической энергии лидирующей группы ионов от угла между осями взаимодействующих факелов на примере кремния представлено на рис. 13.

При изменении угла от 170° до 70° между осями факелов Si энергия лидирующей группы ионов изменяется от 40 эВ до 370 эВ. На рис. 13 приведено

значение энергии лидирующей группы ионов в исходном факеле до взаимодействия, которое равно 490 эВ.

Предложена модель упруго-неупругого столкновения, когда проекция скорости сталкивающихся ионов, параллельная биссектрисе угла Θ между осями исходных факелов, сохраняется, а проекция скорости, соответствующая лобовому столкновению преобразуется в тепло и во внутренние степени свободы. Тогда кинетическая энергия ионов в отклоненном пучке будет определяться выражением:

$$E_i(t, \theta) = E_0(t) \cos^2 \frac{\theta}{2}, \quad (10)$$

где $E_0(t)$ – кинетическая энергия ионов до взаимодействия, Θ – угол между осями исходных факелов. На рис. 13 пунктиром приведена расчетная кривая, соответствующая описанной модели. Характер изменения энергии отклоненных ионов хорошо согласуется с предложенной моделью. Количественное различие экспериментальных данных при больших значениях угла Θ связано с наличием дисперсии разлета частиц в исходных факелах. Дополнительное увеличение энергии частиц отклоненного пучка может быть вызвано нагревом области пересечения исходных факелов при неупругих столкновениях.

Таким образом, методом зонда Ленгмюра исследованы энергетические характеристики ионной компоненты эрозионного факела от одной мишени и плазменного пучка, образованного пересекающимися факелами от двух мишеней. Методом осаждения продуктов эрозии на вращающийся диск получены времяпролетные кривые капельной составляющей эрозионного факела. Получено выражение, описывающее угловое распределение капель в поперечном сечении ЭФ. Предложена оригинальная методика позволяющая обеспечить селекцию капель из эрозионного факела. Продемонстрирована возможность управления энергией осаждаемых ионов для получения пленок нанометровых толщин.

Глава 4 посвящена исследованию возможности получения тонких пленок и многослойных структур с помощью разработанных методов и устройств, а также исследованию размерных эффектов проводимости тонких пленок металлов в процессе их роста.

Приведены результаты исследования размерных эффектов в тонких пленках металлов. При осаждении сверхтонких пленок были применены как метод скрещенных пучков, так и метод скоростной механической сепарации. Исследован

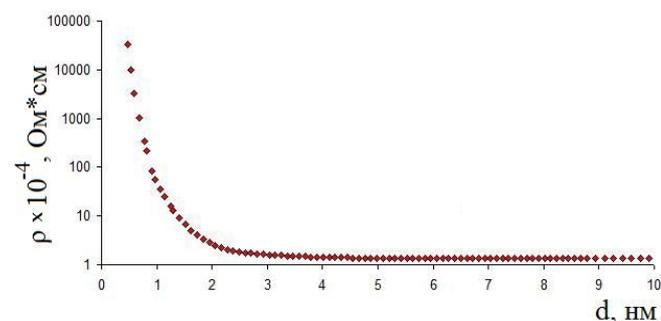


Рис. 14. Изменение удельного сопротивления пленки железа в процессе роста.

удельного сопротивления от толщины.

размерный эффект статической проводимости тонких пленок Fe и Cr в процессе их роста. На рис. 14 для примера приведено изменение удельного сопротивления пленки железа в процессе роста. Если из экспериментальной кривой удельного сопротивления ρ вычесть вклад классического размерного эффекта $\bar{\rho}$, то результат будет представлять вклад квантового размерного эффекта в зависимость. На рис.15 представлен такой вклад для

пленок Fe. Видна осциллирующая зависимость, с периодом 5,4 нм. Наблюдение квантового размерного эффекта в процессе роста пленок является доказательством

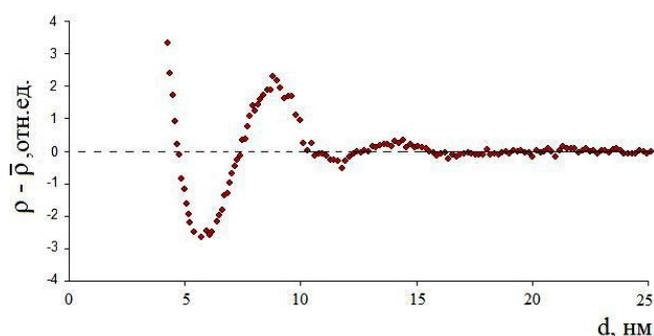


Рис. 15. Квантовые осцилляции удельного сопротивления пленок железа.

высокого качества пленок (однородность толщины и структуры), полученных методом импульсного лазерного напыления на пересекающихся факелах с возможностью управления энергией осаждаемых ионов.

Анализ морфологии поверхности полученных пленок показал, что шероховатость поверхности пленок Si, Cr, Fe не превышает 1 нм, при толщине пленок от 5 нм до 100 нм. Получены пленки моноизотопа ^{119}Sn при различных условиях осаждения. АСМ исследование пленок ^{119}Sn показали зависимость структуры пленки от плотности мощности излучения на мишени и от толщины напыляемой пленки.

Разработанный и запатентованный метод управления энергией осаждаемых частиц (Патент на полезную модель № 93583) позволил получить многослойные структуры Si/Fe/Si и Si/Fe/Si/Sn/Si

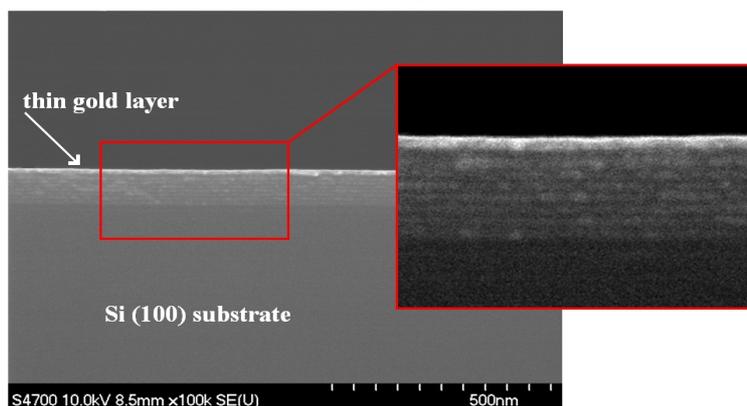


Рис. 16. Вид поперечного сечения многослойной структуры Fe(7нм)/Si(3нм) в электронном микроскопе семь последовательных структур. Вся структура дополнительно была покрыта пленкой золота толщиной 9 нм. Общая толщина многослойной структуры составила 79 нм. Подложка кремния - снизу.

для исследования спиновой поляризации электронов проводимости даже при использовании в качестве аблирующего излучения первой гармоники твердотельного лазера.

На снимке в электронном микроскопе (рис. 16) представлен вид поперечного сечения многослойной пленки из семи последовательных структур Fe(7нм)/Si(3нм), где видна периодическая структура. Шероховатость поверхности не превышает 1 нм.

Полученные сверхтонкие пленки и многослойные структуры, доказывают эффективность модифицированного метода импульсного лазерного напыления на пересекающихся факелах с возможностью управления энергией осаждаемых частиц.

Основные результаты диссертационной работы:

1. Для импульсного лазерного напыления разработан лазер на неодимовом стекле с кратковременной резонансной модуляцией потерь, обеспечивающий генерацию высокоэнергетичного цуга субнаносекундных импульсов. Исследованы особенности режима кратковременной резонансной модуляцией потерь. Обнаружен режим бифуркации периода следования ультракоротких импульсов, заключающийся в удвоении периода следования импульсов.

Эффект наблюдается в области малых расстроек модуляционной частоты и частоты межмодового интервала. Показано, что КРМП-лазер является эффективным инструментом для абляции.

2. Разработана и реализована экспериментальная установка для исследования энергетических и пространственных характеристик капельной и ионной компонент лазерного эрозионного факела при абляции металлов и полупроводников в вакууме.

3. Методом зонда Ленгмюра исследована ионная компонента эрозионного факела, образующегося при лазерной абляции металлических и полупроводниковых мишеней в вакууме. С применением этой методики определены энергетические параметры, пространственная эволюция и угловое распределение ионной компоненты факела. Установлено, что ионная компонента факела имеет мультимодальное распределение по скоростям. Распределение скоростей в каждой моде хорошо описывается одномерным распределением Максвелла. Скорость разлета лидирующей группы ионов эрозионного факела, при абляции мишеней металлов и полупроводников излучением первой и второй гармоник YAG:Nd^{3+} лазера в режиме модуляции добротности импульсами с равной энергией, обратно пропорциональна квадратному корню из массы иона в диапазоне плотностей энергии на мишени от 8 до 40 Дж/см².

4. Методом осаждения продуктов эрозии на вращающийся диск получены времяпролетные кривые капельной составляющей эрозионного факела. Показано, что в разлетающейся лазерной плазме функция распределения капель металлов и полупроводников по кинетической энергии имеет неравновесный характер. Показано, что в эрозионном факеле присутствуют капли до 30 мкм обладающие скоростями сопоставимыми со скоростями капель значительно меньшего размера. Установлено, что при абляции тяжелых легкоплавких металлов (олово, свинец) в эрозионном факеле присутствуют медленные микрочастицы (скорости менее 3 м/с), а для полупроводников (кремний) обнаружено бимодальное распределение микрочастиц по скоростям, которое носит пороговый характер и формируется при плотности энергии на мишени более 40 Дж/см². Угловое распределение капельной составляющей описывается функцией $\cos^n \varphi$, где $n=9 \div 11$.

5. Реализованы модификации напылительного стенда, обеспечивающие повышение качества пленки и стабильность ее параметров. Применен компактный механический сепаратор частиц, который позволяет полностью устранить попадание капель и кластеров на пленку в процессе роста. Разработана модифицированная схема метода импульсного лазерного напыления на пересекающихся факелах, обеспечивающая осаждение тонких пленок без капель и кластеров и позволяющая управлять энергией ионов в осаждаемом пучке. Установлено, что после пересечения эрозионных факелов результирующий плазменный пучок расширяется инерциально.

6. Получены сверхтонкие пленки Fe, Cr, ¹¹⁹Sn и Si толщиной от 2 нм. Исследован классический размерный эффект проводимости в процессе роста пленок Fe и Cr. Установлено, что на фоне монотонного уменьшения удельного

сопротивления наноразмерной пленки железа, выращенной методом импульсного лазерного напыления, проявляется осциллирующая зависимость с периодом 5,4 нм, которая определяется квантовым размерным эффектом удельной проводимости от толщины пленки. Достигнутые характеристики и качество полученных сверхтонких пленок удовлетворяют требованиям к базовым элементам квантовой электроники.

Основные публикации по теме диссертации:

- A1. Зондовые исследования лазерного эрозионного факела при абляции кремния в вакууме / Хайдуков Е. В., Новодворский О. А., Лотин А. А., Рочева В. В., Храмова О. Д., Панченко В. Я // ЖТФ. 2010. Т. 80, вып. 4. С. 59-63.
- A2. Эпитаксиальный рост и свойства пленок $Mg_xZn_{1-x}O$, получаемых методом лазерно-плазменного осаждения / Лотин А. А., Новодворский О. А., Хайдуков Е. В., Рочева В. В., Храмова О. Д., Панченко В. Я., Венцель К., Трумпайска Н., Щербачев К. Д. // ФТП. 2010. Т. 44, вып. 2. С. 260-264.
- A3. Аникеев Б. В., Храмов В. Н., Хайдуков Е. В. Наблюдение бифуркаций в лазере с кратковременной резонансной модуляцией потерь на неодимовом стекле // Изв. вузов. Прикладная нелинейная динамика. 2009. Т. 17, № 6. С. 67-73.
- A4. The erosive laser plume ions component researches at the silicon ablation in vacuum / Khaydukov E. V., Rocheva V. V., Lotin A. A., Novodvorsky O. A., Panchenko V. Ya. // Fizika. 2010. Vol. XVI. P. 29-32.
- A5. Specific character of the ^{119}Sn thin films growth on amorphous Si by the CBPLD method / Rocheva V. V., Khaydukov E. V., Novodvorsky O. A., Khramova O. D., Panchenko V. Ya. // Fizika. 2010. Vol. XVI. P. 58-63.
- A6. Исследование морфологии и удельной проводимости ультратонких пленок Sn, Fe, Cr, Si, полученных методом импульсного лазерного осаждения / Хайдуков Е. В., Лотин А. А., Новодворский О. А., Панченко В. Я., Паршина Л. С., Рочева В. В., Храмова О. Д., Черобыло Е. А. // Сборник тезисов докладов научно-технологических секций Международного форума по нанотехнологиям. В 2 т. М., 2008. Т. 1. С. 771-772.
- A7. Application of the pulse laser deposition method for preparation film nanostructure of metals and semiconductors / Novodvorsky O. A., Khaydukov E. V., Lotin A. A., Parshina L. S., Rocheva V. V., Panchenko V. Ya. // Book of abstract of the 17th International Conference on Advanced Laser Technologies. Antalya, 2009. P. 188.
- A8. Модифицированный метод скрещенных пучков для напыления пленок кремния нанометровых толщин / Хайдуков Е. В., Новодворский О. А., Рочева В. В., Зуев Д. А., Лотин А. А., Панченко В. Я. // Труды 2 Всероссийской научной школы для молодежи «Концентрированные потоки энергии в индустрии наносистем, материалов и живых систем». М. : МИЭМ, 2009. С. 326-331.
- A9. Управление энергетическим спектром ионов при напылении методом СВPLD пленок кремния нанометровых толщин / Хайдуков Е. В., Новодворский О. А., Рочева В. В., Зуев Д. А., Лотин А. А. // Материалы 2-й международной конференции/молодежной школы-семинара «Современные нанотехнологии и нанофотоника для науки и производства». Владимир : Владимирский гос. ун-т, 2009. С. 95-97.

- A10. Сепарация частиц лазерного эрозионного факела в процессе напыления тонких пленок Si / Хайдуков Е. В., Лотин А. А., Мельников Д. Н., Новодворский О. А., Панченко В. Я. // Труды IX Межвузовской научной школы молодых специалистов «Концентрированные потоки энергии в космической технике электронике, экологии и медицине». М. : НИИЯФ МГУ, 2008. С. 127-131.
- A11. Research of a radiation spectrum of a near-surface laser plasma / Anikeev B. V., Khaydukov E. V., Khramov V. N., Sevost'yanov A. V., Zatrudina R. Sh. // SPIE Proc. 2007. Vol. 6594. P. 65940.
- A12. Investigation of radiation characteristics of laser plasma on a surface of metal targets / Anikeev B. V., Khaydukov E. V., Khramov V. N., Sevost'yanov A. V., Zatrudina R. Sh. // SPIE Proc. 2007. Vol. 6537. P. 65370.
- A13. Пат. 89906 Российская Федерация, МПК⁵¹ Н 01 L 21/00, С 23 С 14/46. Устройство для лазерно-плазменного напыления / Новодворский О. А., Лотин А. А., Хайдуков Е. В. ; заявитель и патентообладатель Учреждение Рос. акад. наук Ин-т проблем лазерных и информационных технологий. № 2009125756/22 ; заявл. 06.07.2009 ; опубл. 20.12.2009, Бюл. № 35.
- A14. Пат. 93583 Российская Федерация, МПК⁵¹ Н 01 L 21/00, С 23 С 14/46. Устройство для лазерно-плазменного напыления / Новодворский О. А., Хайдуков Е. В., Лотин А. А. ; заявитель и патентообладатель Учреждение Рос. акад. наук Ин-т проблем лазерных и информационных технологий. № 2009142969/22 ; заявл. 20.11.2009 ; опубл. 27.04.2010, Бюл. № 12.

Список цитируемой литературы:

1. Pulsed laser deposition of thin films: Applications-LED growth of functional materials / Ed. by R. Eason. USA, Hoboken, New Jersey : Wiley-Interscience, 2007. 682 p.
2. Saenger K. L. On the origin of spatial nonuniformities in the composition of pulsed laser deposited films // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 70. P. 5629-5635.
3. Панченко В. Я., Новодворский О. А., Голубев В. С. Технология лазерно-плазменного напыления пленок нанометровых толщин // Наука и технологии в промышленности. 2006. № 4. С. 39-51.
4. Жерихин А. Н. Лазерное напыление тонких пленок // Итоги науки и техники. Серия: Современные проблемы лазерной физики. М. : ВИНТИ, 1990. 107 с.
5. Анисимов С. И., Лукьянчук Б. С. Избранные задачи теории лазерной абляции // УФН. 2002. Т. 172, № 3. С. 301-333.