

УДК 539.216.2

ИССЛЕДОВАНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И КИНЕТИКИ ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВАКУУМНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ПЛАЗМЫ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОДЛОЖКИ

А.Н. Шатохин*, Ф.Н. Путилин*, М.Н. Румянцева**, А.М. Гаськов**

(*кафедра лазерной химии, **кафедра неорганической химии;
e-mail: *shatokhin@laser.chem.msu.ru, **roumiantseva@inorg.chem.msu.ru)

Исследовано влияние плотности потока энергии импульсного Кг–F-лазера на процессы генерации лазерной плазмы олова, палладия и платины, скорости осаждения металлических пленок на диэлектрические подложки при лазерной абляции. Применение методов дифференциального зондирования лазерной плазмы с цилиндрами Фарадея и линейного электростатического масс-спектрометра позволило выделить в ионных сигналах плазмы области однозарядных и многозарядных ионов, различающихся по кинетическим энергиям. Показано, что скорости осаждения пленок зависят как от плотности потока энергии излучения лазера, так и от степени ионизации лазерной плазмы.

При синтезе оксидных пленок методом импульсной лазерной абляции одними из основных параметров влияющих на структуру и морфологию осаждаемых пленок являются энергетические характеристики лазерной плазмы, зависящие от плотности потока излучения на мишени J [1, 2]. Величина J определяется как отношение энергии излучения лазерного импульса W к облучаемой площади мишени s ($J = W/s$). Изменение плотности потока может осуществляться как путем изменения энергии лазерного импульса, так и площади пятна фокусировки на мишени. Однако каждая из этих величин может давать различный вклад в изменение характеристик лазерной плазмы. Установлено [3], что увеличение площади и энергии в одинаковое число раз без изменения значений J существенно влияет на энергетический спектр ионов лазерной плазмы, что связано с увеличением пространственной области взаимодействия излучения с самой лазерной плазмой. Для исключения этого влияния в данной работе плотность потока варьировалась изменением энергии лазерного импульса при минимальной площади пятна фокусировки на мишени.

Степень ионизации плазмы вещества, осаждаемого при импульсном лазерном синтезе, обычно достаточна для исследования с помощью электростатических зондов Ленгмюра [4, 5]. Такие исследования позволяют оценить кинетические энергии однозарядных частиц, их концентрацию и температуру плазмы. Однако даже при использовании таких зондов для анализа стационарной равновесной плазмы,

интерпретация получаемых вольт-амперных характеристик весьма неоднозначна и зависит как от параметров самого зонда, так и от параметров исследуемой плазмы [5]. Главное отличие нестационарной импульсной лазерной плазмы заключается в наличии в ней направленного движения заряженных частиц разной кратности заряда и знака с изменяющимися во времени и в пространстве концентрациями и скоростями. Это может приводить к ложным сигналам, связанным с токами смещения, эмиссией вторичных частиц, ударной ионизацией высоковозбужденных атомов при столкновении с поверхностью коллектора зонда [4]. Для максимально возможного исключения таких влияний в данной работе применялись экранированные сеточные зонды типа цилиндров Фарадея с угольным коллектором, ориентированным перпендикулярно направлению распространения плазмы [5]. Кроме того, использовалась дифференциальная схема измерения скоростей разлета заряженных частиц плазмы с помощью двух идентичных зондов, расположенных на различных расстояниях от мишени, которая исключает ошибки связанные с неопределенностью начала и длительности плазменного импульса относительно лазерного импульса для разных энергий излучения [6, 7]. Кратность зарядов в лазерной плазме определялась методом линейного электростатического масс-спектрометра [8, 9], основанным на регистрации различий в изменении скорости зарядов различной кратности, прошедших электрическое поле, образованное плоскопараллельными сеточными электродами.

Экспериментальная часть

Схема экспериментального комплекса и основные устройства – эксимерный импульсный Kr-F-лазер, вакуумная камера и оптическая система, фокусирующая излучение лазера на мишенях – подробно описаны в работах [2, 7, 10], приборы и методика дифференциальных зондовых измерений – в [6, 11]. В данной работе в качестве мишеней использовали пластины из олова (диаметром 10 и толщиной 3 мм), палладия ($10 \times 10 \times 0,5$ мм) и платины ($10 \times 10 \times 1$ мм). Материал всех мишеней – металлы со степенью чистоты 99,9999%. Давление в вакуумной камере во время проведения экспериментов поддерживалось на уровне $p = 10^{-3}$ Па. Энергия лазерного импульса изменялась путем управления напряжением на разрядном контуре накачки лазера.

Для определения плотности потока энергии, необходимы значения энергии импульса и геометрической площади пятна фокусировки на мишени. В предварительных экспериментах было установлено, что площадь контура кратера абляции, образуемого на полированных металлических мишенях остро сфокусированным лазерным излучением, зависит от энергии импульса. Результаты измерений площадей контуров кратеров, проведенных с помощью микроскопа “ИЗА-2” и профилометра “Talystep” для нескольких серий по 20 импульсных воздействий на неподвижные мишени показывают, что зависимость площади для значений энергии больших порогов абляции можно аппроксимировать методом наименьших квадратов с точностью до 5% линейной функцией $s(W) = kW + 0,12$ (мм²). Поскольку минимальные значения энергий, при которых возможно образование кратера на поверхности, определяются порогами лазерной абляции ($W > 0$), зависящими от электрофизических характеристик вещества мишени [6, 12], найти действительное геометрическое значение площади пятна фокусировки на мишени можно экстраполяцией полученной экспериментально зависимости до значения $W = 0$, тогда $s(0) = 0,12$ мм². Таким образом, плотность потока энергии рассчитывалась из соотношения: $J = 10^4 W / 12$ (Дж·см⁻²).

Зонды располагались на разных расстояниях от мишени (r_1, r_2), но на одинаковых углах в плоскости вблизи нормали к зоне абляции на ее поверхности так, чтобы исключить экранирование одним зондом другого. На рис. 1, 2 приведены сигналы с дальнего и ближнего зондов для различных плотностей потока энергии на мишенях, соответствующих ионным токам палладия и платины.

При сравнении сигналов с зондов 1 и 2 (рис. 1, 2) можно отметить, что в течение времени регистрации сигнала скорость частиц изменяется от максимального до минимального значения, поскольку увеличиваются от минимума до максимума соответствующие разности времен прихода зарядов на зонды. С одной стороны, силу ионного тока можно рассчитать исходя из значений падения напряжения, создаваемого заряженными частицами на выходных сопротивлениях коллекторов зондов ($R = 1$ кОм) по закону Ома.

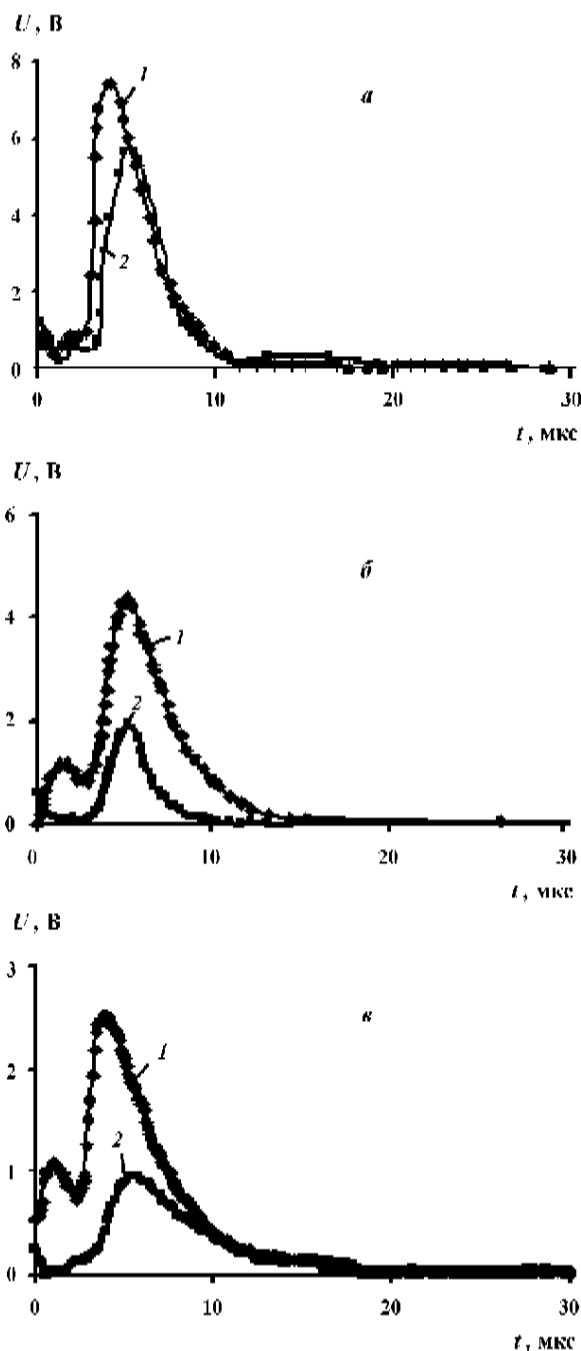


Рис. 1. Сигналы ионных токов с ближнего (1) и дальнего (2) зондов ($\Delta r = 4$ см) в лазерной плазме палладия для различных плотностей потока энергии (Дж/см²): а – 80; б – 40; в – 20

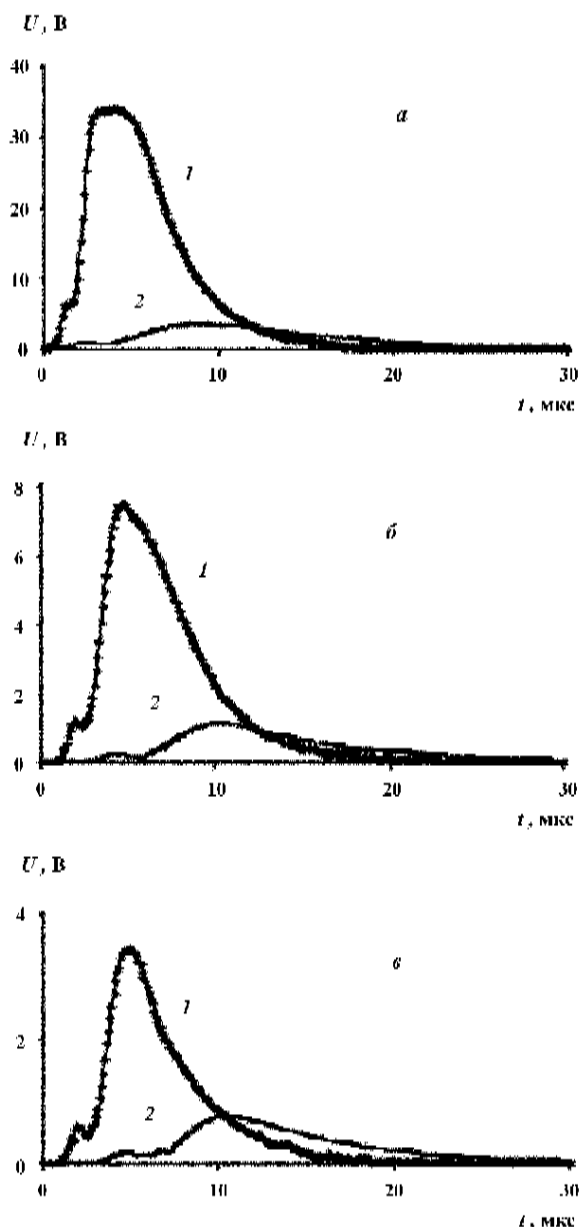


Рис. 2. Сигналы ионных токов с ближнего (U_{10}) и дальнего (U_{20}) зондов ($\Delta r = 7\text{ см}$) в лазерной плазме платины для различных плотностей потока энергии ($\text{Дж}/\text{см}^2$): а – 80; б – 40; в – 20

С другой стороны, ток, создаваемый движущимися в пространстве зарядами, определяется как производная от заряда q по времени t в точке r пространства [6, 12]:

$$I(t) = dq/dt = (dq/dr) \cdot (dr/dt) = \rho_q(t) \cdot V(t), \quad (1)$$

где $\rho_q(t)$ – линейная плотность зарядов, $V(t)$ – их скорость.

Обработка сигналов и расчеты спектров скоростей – энергий ионов проводились на основе численного решения уравнений (1–4):

$$I_{2n}(t) = I_2(t) \frac{\int_0^{+\infty} I_1(t) dt}{\int_0^{+\infty} I_2(t) dt}, \quad (2)$$

$$\int_0^t I_1(x, r) dx = \int_0^{t+\tau} I_{2n}(y, r + \Delta r) dy, \quad (3)$$

$$V_i(t) = \frac{\Delta r}{\tau(t, \Delta r)}, \quad (4)$$

где I_1, I_2 – ионные токи зондов 1 и 2; уравнение (2) – условие нормировки ионного тока зонда 2 по току зонда 1; I_{2n} – нормированные значения тока зонда 2; уравнение (3) – вычисление временной задержки τ между приходом равных интегральных зарядов на зонды; уравнение (4) – вычисление скоростей, из которых по уравнению (1) рассчитывается плотность распределения зарядов, $\Delta r = r_2 - r_1$. По уравнениям (1)–(4) можно рассчитать не только скоростные, а по ним и энергетические спектры ионов, которые обычно получают с помощью времяпролетных масс-спектрометрических исследований лазерной плазмы [8, 9], но и мгновенные спектры, зависящие от времени [6].

Для определения кратности зарядов методом линейного электростатического масс-спектрометра между мишенью и первым зондом располагались заземленная экранирующая сетка, за ним ускоряющая (тормозящая) с потенциалом U относительно земли, после второго зонда – сетка с таким же потенциалом U , как и вторая. Таким образом, дальний от мишени зонд находился в области дрейфа заряженных частиц плазмы. Сравнение изменений времени регистрации зондами ионных токов в переднем и заднем фронте ионных сигналов и вычисление скоростей для потенциалов различной величины и полярности на сетках позволило рассчитать кратности зарядов (k_i) ионов относительно элементарного заряда электрона (q_e) по формуле [8, 9]:

$$\frac{M}{2} |V_i^2 - V_{0i}^2| = k_i q_e |U|, \quad (5)$$

где M – масса иона, V_{0i} – скорость ионов в отсутствие внешнего электрического поля, V_i – скорость ионов, измененная внешним электрическим полем с разностью потенциалов U .

Расчетные значения кратности заряда для переднего фронта ионного тока давали значение $k_1=1,9$, близкое к 2, для заднего – $k_2=0,9$, близкое к 1. Это можно считать хорошим приближением, учитывая

предполагаемую в соотношении (5) однородность электростатического поля между экранирующей и ускоряющей сетками, что является правильным только для поля между бесконечными плоскими параллельными проводниками в отсутствие между ними других проводников [8]. В то же время эти расчеты не выявили в зондовых сигналах ионных токов лазерной плазмы наличия заряженных кластеров, кратных по массе атомам металлов.

Для определения потерь масс мишеней при абляции и толщин металлических пленок, осаждаемых на подложках, в зависимости от плотности потока энергии подложки из полированного окисленного кремния, ситалла или поликора располагались параллельно мишени в месте, соответствующем максимуму поверхностной плотности осаждения металла. Подложки закреплялись на расстоянии 4 см от мишени на держателе с расположенным за ним в кварцевой трубке вольфрамовым спиральным электроподогревателем. Нанесение металлов производилось через маску с размером окна 4x8мм, расположенную на поверхности подложки. Перед началом лазерной абляции мишеней подложки с маской подвергались дегазации прогревом в вакууме в течение 1 часа до 240⁰С с последующим остыванием также в течение 1 часа в вакууме. В этих экспериментах частота следования импульсов лазерного излучения составляла 500 имп/мин (~8,3 Гц). Длительность лазерной абляции варьировалась для получения необходимой точности измерения на профилемере толщин пленок и расхода масс мишеней при взвешивании на аналитических весах. Результаты этих серий экспериментов приведены в таблице и на рис. 3. Данные по толщине пленок оло-

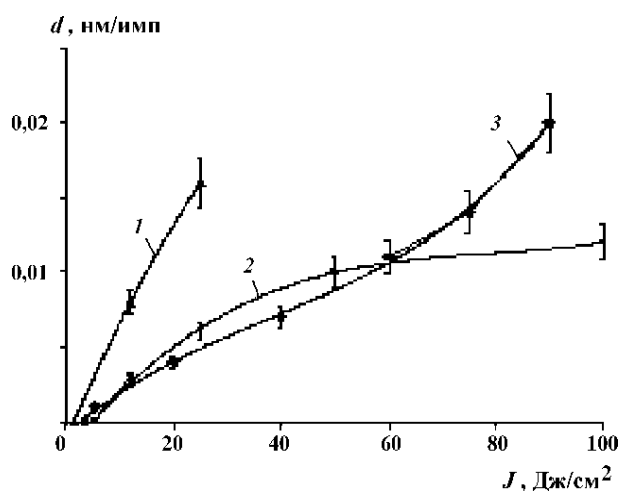


Рис. 3. Зависимость толщины (на 1 импульс) пленок Pd, Pt, Sn от плотности потока энергии излучения Кг–F-лазера

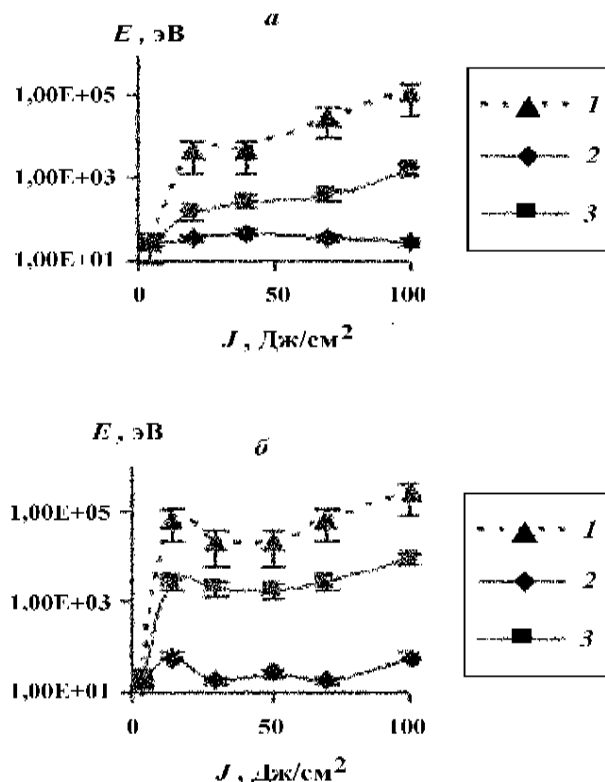


Рис. 4. Пределы изменений кинетических энергий однозарядных (Pt^+ , Pd^+) и многозарядных ионов (Pt^{n+} , Pd^{n+}) лазерной плазмы платины и палладия в зависимости от плотности потока энергии Кг–F-лазера на мишенях

ва ограничены значениями плотностей потока энергии $J \sim 25 \text{ Дж/см}^2$ (для Pt, Pd – $J \sim 100 \text{ Дж/см}^2$), поскольку при выбранных постоянных условиях фокусировки дальнейшее увеличение J вызывает появление в плазме частиц неконтролируемых размеров, что снижает точность измерений толщин осаждаемых на подложках пленок и расхода масс мишеней (для мишеней из олова также из-за большой начальной массы). Значения минимальных плотностей энергий для нулевых толщин пленок на рис. 3 получены из зондовых измерений порогов абляции мишеней [6]. Линии на графиках, построенные программой Excel, аппроксимируют экспериментальные значения полиномами третьей степени.

Обсуждение результатов

В интервале значений плотностей потока энергии от 10 до 50 Дж/см^2 для пленок Pt (до 80 Дж/см^2 для Pd) скорости роста пленок прямо пропорциональны расходу масс мишеней и плотности потока энергии (таблица, рис. 3).

При $r = 4 \text{ см}$ из экспериментальных данных по толщине (скорости роста) пленок, табличных значе-

Мишень	Плотность потока энергии (Дж/см ²)	Количество импульсов	Расход массы мишени (мг)	Средняя толщина пленки (нм)	Расход массы мишени на 1 импульс (г/имп)	Толщина пленки на 1 импульс (нм/имп)
Pd	20	7500	0,5	30	$0,7 \times 10^{-7}$	4×10^{-3}
	40	7500	0,9	55	$1,2 \times 10^{-7}$	7×10^{-3}
	60	7500	1,4	85	$2,1 \times 10^{-7}$	11×10^{-3}
	80	5000	1,6	95	$3,2 \times 10^{-7}$	$14 \cdot 10^{-3}$
	100	5000	–	110	–	20×10^{-3}
Pt	12	10000	0,9	30	$0,9 \times 10^{-7}$	3×10^{-3}
	25	10000	2	60	2×10^{-7}	6×10^{-3}
	50	7500	2,9	75	$3,9 \times 10^{-7}$	10×10^{-3}
	100	5000	–	60	–	12×10^{-3}
Sn	12	10000	–	70	–	7×10^{-3}
	25	10000	–	160	–	16×10^{-3}

ний объемных плотностей металлов, атомных масс и числа Авогадро [13] рассчитаны зависимости поверхностной плотности распределения атомов на один импульс лазерной абляции от плотности потока энергии. Так, для палладия:

$$N_{0s}^{Pd}(J) = (0,56 \cdot J + 30,1) \cdot 10^{12} \text{ ат/имп} \cdot \text{см}^2; \quad (6)$$

для платины:

$$N_{0s}^{Pt}(J) = (0,62 \cdot J + 80,1) \cdot 10^{12} \text{ ат/имп} \cdot \text{см}^2, \quad (7)$$

где $N_{0s}^M(J, r)$ – поверхностная плотность распределения атомов на подложке, расположенной на расстоянии r от мишени, вдоль нормали к зоне абляции.

Пределы изменения кинетических энергий ионов Pt, Pd, рассчитанные по экспериментальным данным зависимостей ионных токов от времени и плотности потока энергии лазерного излучения на мишени с выделением областей однозарядных и многозарядных ионов, приведены на рис. 4. Из этих данных следует, что максимальные кинетические энергии ионов соответствующих кратностей для палладия больше, чем для платины, и практически (в пределах погрешности измерений) не изменяются для плотностей потока

энергий лазерного излучения от ~ 10 до ~ 80 Дж/см², увеличение наблюдается только в областях от порога абляции до 10 Дж/см² и от 80 до 100 Дж/см². Максимальные кинетические энергии ионов платины увеличиваются с ростом плотностей потока энергий во всем исследованном диапазоне – от пороговых значений лазерной абляции до 100 Дж/см².

Следует отметить различия в степени ионизации плазмы Pd и Pt, которые можно рассчитать из отношения плотностей интегральных зарядов ионов на коллекторах зондов, пересчитанных на расстояние до подложки (4 см), к поверхностным плотностям распределения атомов (6), (7). Эти расчеты показывают, что степень ионизации плазмы металлов увеличивается при увеличении плотности потока энергии от $J = 10$ Дж/см² до $J = 80$ Дж/см², но степень ионизации лазерной плазмы Pt (от 3,2 до 21,6%) больше, чем Pd (от 2,8 до 5,4%), несмотря на относительно меньшее содержание кратной ионизированных атомов (ср. амплитуды ионных сигналов на рис. 1, 2).

Этим можно объяснять разный вид зависимостей скоростей роста пленок Pd и Pt на подложках (рис.

3). Скорость роста пленок платины может уменьшаться при больших значениях плотностей энергий вследствие увеличения влияния поверхностного рас-

пыления высокоскоростными ионами. Этот эффект наблюдался также в работе [14] при ионно-стимулированном осаждении Pt на подложки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kwok H.S., Kim H.S., Kim D.H. *et al.* // Appl. Surf. Sci. 1997. **109/110**. P. 595
2. Шатохин А.Н., Пutilин Ф.Н., Рыжиков А.С. и др. // Сенсор. 2003. № 3-4 (9). С. 38
3. Быковский Ю.А., Неволин Ю.Н. Лазерная масс-спектрометрия. М., 1985.
4. Бабенко А.Н., Кругляков Э.П., Куртмуллаев Р.Х. и др. О границе применимости зондовых измерений в нестационарной плазме // Диагностика плазмы. Вып. 3. М., 1973.
5. Методы исследования плазмы / Под ред. В. Лохте-Хольдг-ревена. М., 1971.
6. Шатохин А.Н., Демидов А.В., Пutilин Ф.Н. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 2001. **42**. С. 167.
7. Шатохин А.Н., О.В. Сафонова О.В., Пutilин Ф.Н. и др. // Неорг. матер. 2002. **38**. С. 462.
8. Рик Г.Р. Масс-спектрокопия. М., 1953.
9. Stoian R., Varel H., Rosenfeld A. *et al.* // Appl Surf Sci. 2000. **165**. P. 44.
10. Морозова Н.В., Гаськов А.М., Кузнецова Т.А. и др. // Неорг. матер. 1996. **32**. С. 326.
11. Шатохин А.Н., Кудряшов С.И., Сафонова О.В. и др. // Химия высок. энерг. 2000. **34**. С. 219.
12. Реду Д. Действие мощного лазерного излучения. М., 1974.
13. Физические величины / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М., 1991.
14. Avrekh M., Monteiro O.R., Brown I.G. // Appl Surf Sci. 2000. **158**. P. 217.

Поступила в редакцию 11.09.06

STUDY OF ENERGY CHARACTERISTICS AND DEPOSITION RATE OF METAL FILMS FROM VACUUM LASER PLASMA ON DIELECTRIC SUBSTRATES

A.N. Shatokhin, F.N. Putilin, M.N. Roumiantseva, A.M. Gas'kov

(Division of Laser Chemistry, Division of Inorganic Chemistry)

Influence of pulse energy density Kr-F-laser on processes laser plasma generation of tin, palladium and platinum, deposition rate of metal films on dielectric substrates is investigated at laser ablation. Application of methods of differential probe of laser plasma with cylinders Faraday and the linear electrostatic mass-spectrometer has allowed to allocate in ionic signals of plasma of single-charged and multi-charged the ions differing on kinetic energy. It is shown, that deposition rate of films depends as on energy density of the laser, and a level of ionization of laser plasma.