

07;11;12

## О механизме формирования химического состава тонкопленочных слоев из дихалькогенидов переходных металлов при импульсном лазерном осаждении

© В.Ю. Фоминский,<sup>1</sup> Р.И. Романов,<sup>1</sup> А.Г. Гнедовец,<sup>1</sup> В.Н. Неволин<sup>2</sup><sup>1</sup>Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,  
115409 Москва, Россия<sup>2</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,  
119991 Москва, Россия  
e-mail: vyfominskij@mephi.ru

(Поступило в Редакцию 16 февраля 2010 г.)

На примере тонкопленочных покрытий  $\text{MoSe}_x$  исследованы особенности формирования химического состава халькогеносодержащих слоев при импульсном лазерном осаждении в вакууме и в разреженных газах ( $\text{Ar}$ ,  $\text{H}_2$ ). Установлено, что применение газов позволяет повышать концентрацию селена и несколько выравнивать распределение состава по поверхности подложки. Для выяснения механизмов формирования слоев  $\text{MoSe}_x$  использовалась компьютерная модель, имитирующая движение импульсного лазерно-иницированного атомарного потока через разреженную газовую среду. С помощью этой модели проведен расчет энергетических и угловых параметров атомарных потоков  $\text{Mo}$  и  $\text{Se}$  при осаждении на подложку. Показано, что особенности динамики разлета компонентов лазерного факела ( $\text{Mo}$  и  $\text{Se}$ ) и селективное распыление селена являются основными факторами, определяющими формирование химического состава и его распределение по поверхности подложки. Рассмотрено влияние природы газовой среды на эффективность торможения и рассеяния атомарного потока и потери осаждаемой массы при прохождении через различные газы.

### Введение

Тонкопленочные слои дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ), в частности дисульфиды и диселениды молибдена и вольфрама, представляют большой интерес как перспективные материалы для различных областей науки и техники. Тонкопленочные покрытия на основе ДПМ-материалов обладают интересными трибологическими свойствами, обеспечивая очень низкий коэффициент трения в различных условиях (на воздухе, в вакууме, в воде) без применения смазки [1]. Полупроводниковые тонкопленочные структуры на основе ДПМ-материалов широко используются и в фотовольтаике в качестве преобразователей солнечной энергии [2]. Ионно-плазменное осаждение, в том числе реактивное, является наиболее распространенным способом получения ДПМ-пленок различного функционального назначения (см., например, [2,3]). Возможности метода импульсного лазерного осаждения для создания ДПМ-пленок с заданными свойствами исследованы в меньшей степени, хотя лазерный метод отличается широкими возможностями получения композитных и многослойных покрытий на основе ДПМ-материалов и легко комбинируется с ионно-имплантационной обработкой осаждаемых слоев [4–7].

Во всех случаях для получения качественных тонкопленочных ДПМ-материалов необходимо создавать слои, характеризующиеся, в первую очередь, требуемым химическим состоянием, определяемым соотношением концентраций атомов металла и халькогена и характером химических связей между ними. Проведенные

ранее исследования [5,8] импульсного лазерного осаждения тонкопленочных покрытий  $\text{MoS}_x$  показали, что получение в вакуумных условиях на всей поверхности подложки слоев стехиометрического состава (стехиометрический коэффициент составляет  $x = 2$ ) представляет достаточно сложную проблему. Установлено, что при слабой интенсивности лазерного облучения мишени  $\text{MoS}_2$  удавалось реализовать конгруэнтный перенос состава мишени в центральную зону осаждения, однако скорость роста таких покрытий очень низка.

Повышение интенсивности путем увеличения энергии излучения в импульсе позволяло существенно повысить скорость роста покрытий, однако при этом образовывались покрытия с сильно неоднородным распределением химического состава по поверхности подложки ( $1 < x < 3$ ). В центре зоны осаждения формировалась область металлизации, состоящая практически из чистого молибдена. Повышение лазерного флюенса ( $\sim 10 \text{ J/cm}^2$ ) при умеренных значениях энергии излучения в импульсе (200 мДж) позволяло осаждавать пленки с достаточно высокой скоростью роста. При этом распределение химического состава по поверхности становилось более однородным, хотя в центральной зоне осаждения пленки имелся явный дефицит серы ( $x < 2$ ). Использование аргона в камере осаждения при давлении более 2 Па позволяло повысить концентрацию серы в пленках до стехиометрической. В работе [9] был обнаружен аналогичный эффект влияния аргона на химический состав пленок  $\text{MoSe}_x$ . Наилучшими антифрикционными

свойствами обладали тонкопленочные покрытия, полученные при давлении 2 Па.

Для объяснения влияния аргона на химический состав ДПМ-пленок в работе [9] сделано предположение о влиянии газа на энергетический спектр осаждающихся атомов. Уменьшение их энергии могло вызывать снижение эффективности процессов селективного распыления и десорбции атомов халькогена с поверхности пленки падающим потоком атомов. Однако достаточно строгая физико-математическая модель импульсного лазерного осаждения ДПМ-материалов, которая учитывала бы как перенос лазерно-испаренного вещества в газе, так и физические процессы на поверхности подложки, не была представлена.

Цель настоящей работы заключалась в экспериментальном исследовании химического состава пленок из ДПМ-материалов при импульсном лазерном осаждении в вакууме и различных газах, а также разработке математической модели процессов, оказывающих доминирующее влияние на формирование химического состава. Осаждение пленок проводилось в газах, сильно различающихся по массе молекул, — аргоне и водороде. Математическая модель учитывает процессы прохождения лазерно-иницированного атомарного потока через разреженную газовую среду заданного состава и давления, позволяя проводить расчеты энергетического спектра и углового распределения осаждающихся атомов. Модельный химический состав формировался под влиянием процессов осаждения прошедшего через газ атомарного потока и распыления осаждаемой пленки падающими атомами. В качестве объекта исследования выбраны пленки  $\text{MoSe}_x$ , при осаждении которых не должны заметно проявляться эффекты, обусловленные существенным различием масс компонентов ДПМ-материалов. Основные физические параметры лазерно-иницированного атомарного потока из мишени диселенида молибдена при его разлете в вакууме определялись экспериментально.

## Исследование химического состояния тонкопленочных слоев $\text{MoSe}_x$ при импульсном лазерном осаждении в вакууме и в газах

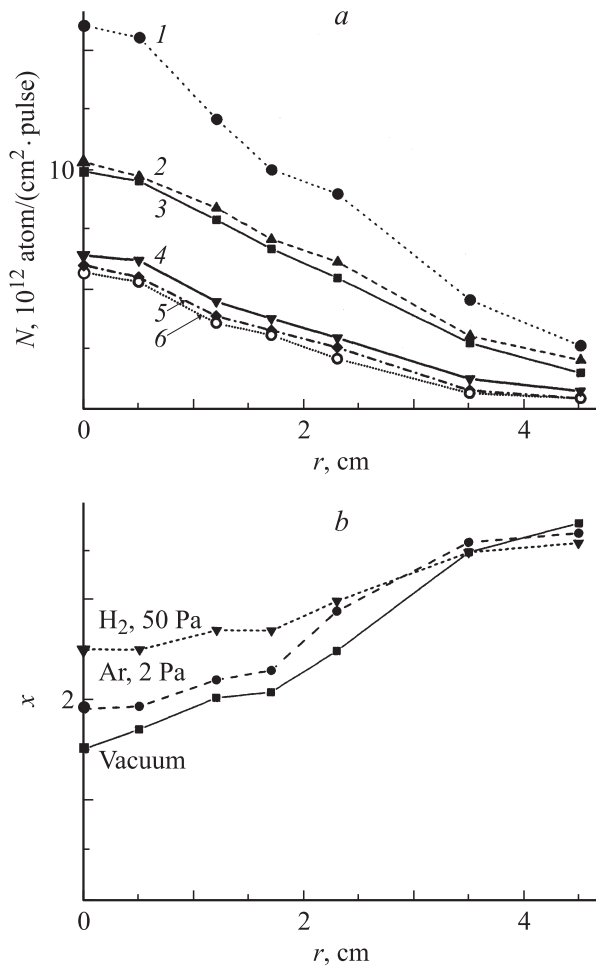
Методика и экспериментальная установка для импульсного лазерного осаждения тонкопленочных слоев из ДПМ-материалов были ранее описаны в работе [9]. При получении слоев  $\text{MoSe}_x$  излучение лазера направлялось под углом  $45^\circ$  на мишень, изготовленную из прессованного порошка диселенида молибдена, синтезированного в Национальном исследовательском технологическом университете „МИСиС“. Луч сканировался по площади  $5 \times 5$  мм. Использовалось излучение лазера на алюмо-иттриевом гранате с длительностью светового импульса 15 ns. Частота следования лазерных

импульсов составляла 25 Hz, энергия излучения в импульсе  $\sim 50$  мДж. Плотность энергии в пятне фокусировки составляла  $7.5$  Дж/см<sup>2</sup>. Осаждение проводилось в вакууме при давлении остаточного газа  $\sim 10^{-4}$  Па, а также в разреженной атмосфере аргона и молекулярного водорода. Давление аргона варьировалось в диапазоне 2–5 Па, а давление водорода в диапазоне 5–50 Па. Для этого после откачки камеры до  $\sim 10^{-4}$  Па в нее напускался требуемый чистый газ до заданного давления. Подложка устанавливалась на расстоянии  $z = 5$  см от мишени параллельно ей. Лазерно-иницированный атомарный поток падал перпендикулярно поверхности подложки. Тонкопленочные слои  $\text{MoSe}_x$  наносились на полированные пластины кремния при комнатной температуре и при  $250^\circ\text{C}$ .

Контроль химического состава осаждения слоев  $\text{MoSe}_x$  и его распределение по поверхности подложки проводились методами обратного резерфордовского рассеяния ионов (ОРПИ) гелия и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС). Диаметр анализирующего пучка ионов гелия не превышал 0.3 мм. Точность измерения отношения атомных концентраций селена и молибдена ( $x = \text{Se}/\text{Mo}$ ) при ОРПИ-исследованиях составляла примерно 10%. С помощью РФС-анализа исследовалась центральная зона области осаждения размером  $4 \times 4$  мм.

На рис. 1 представлены результаты ОРПИ-исследований химического состава пленок  $\text{MoSe}_x$ , полученных импульсным лазерным осаждением в вакууме и в газах при комнатной температуре подложки. Центр зоны осаждения ( $r = 0$ ) находился в точке пересечения с поверхностью подложки перпендикуляра, проведенного из центра зоны лазерного облучения мишени до подложки. В вакууме в центре зоны осаждения формировался слой субстехиометрического состава ( $x \approx 1.5$ ) рис. 1, *b*. При удалении от центра примерно на 1.5 см концентрация селена возрастала до стехиометрической ( $x \approx 2$ ). На краю зоны осаждения заметен избыток селена ( $x > 2$ ). Напуск аргона в камеру осаждения вызывал увеличение концентрации селена на всей поверхности подложки. В центре зоны осаждения при давлении аргона 2 Па формировались пленки, в которых значение стехиометрического коэффициента составляло  $x \approx 1.9$ , а при давлении 5 Па превышало 2. Специфика влияния аргона заключалась в том, что при давлении 2 Па поверхностная плотность осажденного селена несколько возрастала, а молибдена — падала. При дальнейшем повышении давления аргона количество (поверхностная плотность) осажденных атомов молибдена и селена уменьшалось. При этом количество осажденного молибдена снижалось быстрее, чем осажденного селена.

При формировании слоев  $\text{MoSe}_x$  в водороде количество осажденного молибдена слабо зависело от давления газа, а количество осажденного селена возрастало. При давлении водорода 50 Па на всей поверхности подложки значение  $x$  превышало 2, и распределение химического состава по поверхности становилось более однородным.



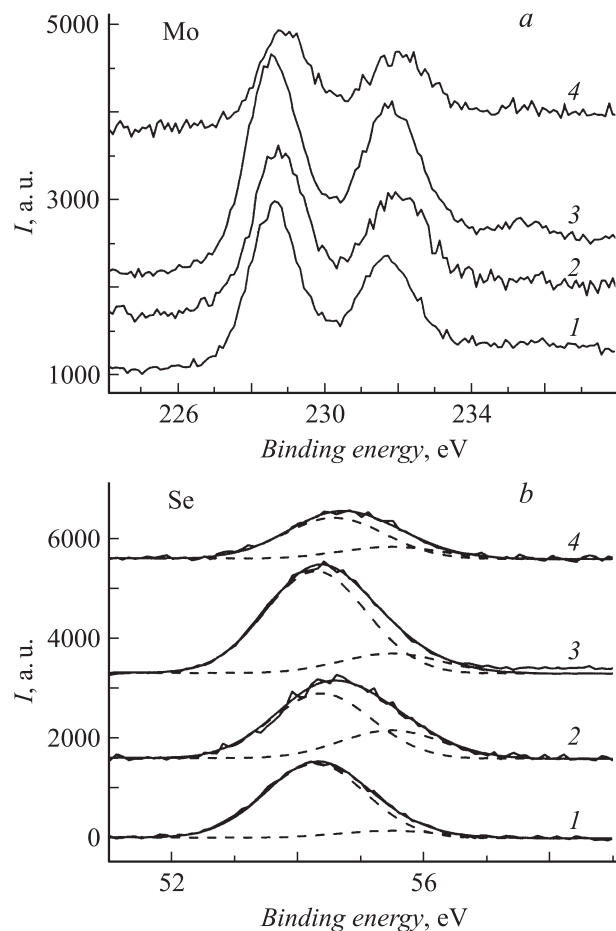
**Рис. 1.** Изменение поверхностной плотности атомов Se (1–3) и Mo (4–5) (а) и отношения их концентраций (b) в зависимости от расстояния от центра зоны импульсного лазерного осаждения слоев MoSe<sub>x</sub> в вакууме (3, 5) в аргоне при давлении 2 Па (2, 6) и водороде при давлении 50 Па (1, 4). Линии проведены для облегчения восприятия экспериментальных результатов, обозначенных символами.

Действительно, в водороде при 50 Па с увеличением расстояния от центра подложки  $r$  от 0 до 5 см значение стехиометрического коэффициента  $x$  изменялось в диапазоне 2.5–3.5, а в вакууме этот диапазон составлял 1.5–3.7.

Следует отметить, что осаждение избыточного селена не является однозначно негативным эффектом. Слои, содержащие избыточный селен, можно подвергать нагреву, который способен активировать процессы десорбции и удаления избыточного селена. С другой стороны, нагрев тонкопленочных ДПМ-покрытий позволяет активировать химические процессы взаимодействия падающих на поверхность атомов металла и халькогена, которые при комнатной температуре могут быть недостаточно эффективными [8]. К тому же такие слои можно подвергать ионной бомбардировке для реализации ионного перемешивания или ионно-ассистированного осажде-

ния покрытий. „Побочный“ эффект ионного облучения ДПМ-материалов заключается в селективном распылении атомов халькогена.

Результаты РФС-анализа химического состояния слоев MoSe<sub>x</sub>, полученных импульсным лазерным осаждением в различных условиях при 250°C, представлены на рис. 2. РФС-измерения проводились на исходной поверхности покрытий и после ее ионного распыления в камере спектрометра в течение 30 с. Для сравнения приводятся результаты РФС-исследования мишени, использованной для получения покрытий. Форма и положение линии Mo 3d практически не различались на всех образцах, а ее параметры были близки к параметрам этой линии, измеренной на мишени. Энергия связи пика Mo 3d<sub>5/2</sub> составляла 228.8 eV в покрытиях и 228.7 eV — в мишени. При анализе линии Se 3d выявлены слабые изменения ее положения в спектрах различных образцов. Максимум интенсивности этого пика в спектре покрытия, осажденного в вакууме, располагался на 54.7 eV, а в спектре мишени — на 54.4 eV. Разложение линии Se 3d в спектрах покрытий позволило выделить два состо-



**Рис. 2.** Участки РФС-спектров состояний Mo 3d (а) и Se 3d (b) на поверхности синтезированной мишени диселенида молибдена (1) и пленок MoSe<sub>x</sub>, осажденных в вакууме (2), в аргоне при давлении 2 Па (3) и в водороде при давлении 50 Па (4).

яния селена, соответствующие связям Se–Mo (энергия связи  $\sim 54.4$  eV) и Se–Se (энергия связи  $\sim 55.6$  eV). Интенсивность линии, соответствующей связям Se–Se была примерно в 2.5 раза меньше, чем интенсивность линии, соответствующей связям Se–Mo. После ионного травления покрытий относительная интенсивность линии, соответствующей связям Se–Se, заметно уменьшалась.

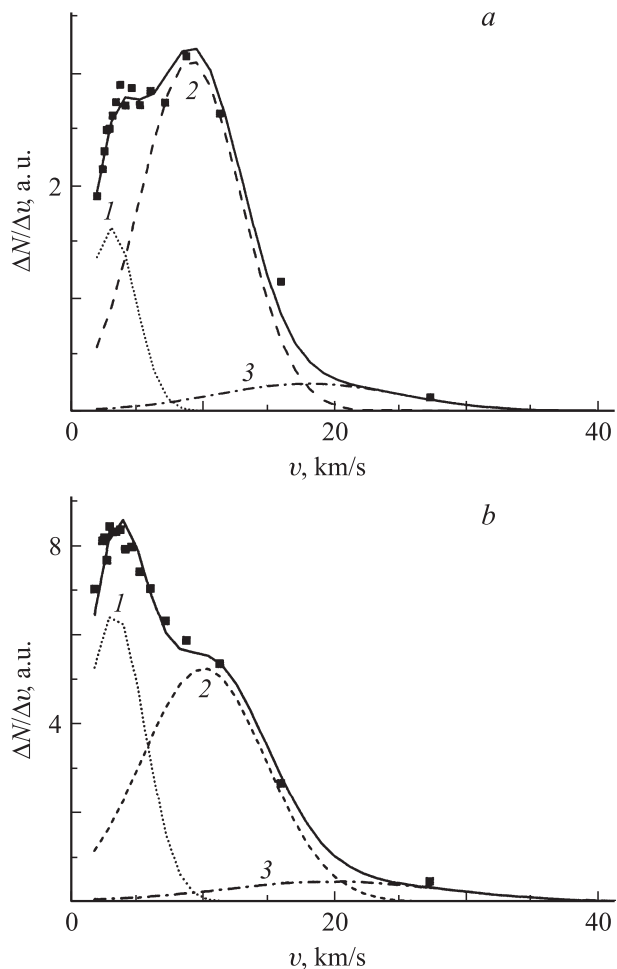
Количественный анализ атомных концентраций селена и молибдена проводился с учетом коэффициентов относительной чувствительности, равных 9.88 для линии Mo  $3d$  и 316 — для линии Se  $3p$ . Непосредственно на поверхности покрытий и мишени значения  $x$  слабо различались и составляли 2.01–2.1. Однако после ионного травления значение  $x$  уменьшилось практически на всех покрытиях до  $\sim 1.5$ –1.7. После травления мишени значение  $x$  практически не изменилось ( $x \approx 2.2$ ). Из всех покрытий заметно выделялось покрытие, осажденное в водороде при 50 Pa. Его реакция на ионное травление во многом повторяла реакцию мишени (значение  $x$  до травления составляло 2.2, а после травления 2.1).

Результаты РФС-исследований указывают на то, что при осаждении лазерно-иницированного потока атомов Mo и Se непосредственно на поверхности покрытия могут формироваться кластеры (фаза) селена, которые эффективно распыляются ионным пучком даже при малой дозе бомбардировки. В случае ионного облучения материала, обладающего более совершенным химическим состоянием, такого как синтезированная мишень диселенида молибдена и, возможно, покрытие  $\text{MoSe}_x$ , полученное в водороде при давлении 50 Pa и температуре подложки  $250^\circ\text{C}$ , селективное распыление селена с поверхности протекало не столь эффективно.

Для выяснения вопроса о химическом составе мишени из диселенида молибдена проводилось дополнительное ее исследование методом ОРПИ. Сопоставление результатов анализа ОРПИ и РФС позволило предположить, что в мишени отношение атомных концентраций Se/Mo составляло  $2.2 \pm 0.2$ .

## Исследование лазерно-иницированного потока атомов из мишени диселенида молибдена

Для измерения скоростного спектра атомарного потока, образующегося при импульсном лазерном облучении мишени диселенида молибдена в вакууме, на пути распространения потока на расстоянии 20 см устанавливалась пластина с щелью шириной 0.3 мм. За щелью располагался диск диаметром 20 см. Частота вращения диска составляла 140 Hz. На диске крепилась подложка для осаждения атомов. Электронно-механическая система синхронизации позволяла управлять временем лазерного воздействия на мишень в зависимости от положения диска. Химический состав пленок, осажденных на вращающийся диск, исследовался методом ОРПИ.



**Рис. 3.** Скоростные распределения атомов Mo (a) и Se (b) в лазерном факеле. Выделены составляющие от низко- (1), средне- (2) и высокоскоростных атомов (3).

Расстояние между точками ОРПИ-измерений составляло примерно 1 мм. По данным ОРПИ-измерений поверхностной плотности атомов Se и Mo в различных точках диска строилась диаграмма скоростного распределения осаждаемых атомов.

На рис. 3 приведены результаты измерения скоростных распределений атомов Mo и Se. При анализе этих распределений использовалась модель лазерного факела (см., например, [10]), согласно которой после завершения начальной стадии генерации факела в объеме плазменно-парового облака формируются „смещенные“ максвелловские распределения атомов по скоростям  $v$  с параметрами  $n_j$ ,  $kT_j$  и  $\mathbf{u}_j$ :

$$f_j(\mathbf{v}) = n_j \left( \frac{m_j}{2\pi k T_j} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{m_j(\mathbf{v} - \mathbf{u}_j)^2}{2k T_j} \right], \quad (1)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $m_j$  — масса,  $T_j$  — температура,  $n_j$  — плотность,  $\mathbf{u}_j$  — массовая скорость, а индекс  $j$  обозначает сорт атомов факела.

Экспериментально измеренные скоростные распределения Mo и Se не могли быть описаны для каждого

**Таблица 1.** Основные параметры лазерно-иницированного потока атомов Mo и Se

Элемент	$kT_{LV}$ , eV	$u_{LV}$ , km/s	$kT_{MV}$ , eV	$u_{MV}$ , km/s	$kT_{HV}$ , eV	$u_{HV}$ , km/s	$C_{LV}$ , %	$C_{MV}$ , %	$C_{HV}$ , %
Mo	3.5	3.0	15	9	50	18	20	70	10
Se	4.0	3.2	16	10	55	20	30	60	10

из этих элементов одной функциональной зависимостью вида (1). Поэтому выделялись три составляющие, соответствующие низко-, средне- и высокоскоростным атомам. Низкоскоростные атомы имели, вероятно, тепловую природу. Доминирующие в потоке среднескоростные атомы образовывались в результате процессов плазмообразования и последующей (на поздних стадиях разлета) рекомбинации однозарядных ионов лазерной плазмы. Высокоскоростной поток мог формироваться в результате осаждения ионизированной компоненты факела, ускоренной кулоновским взаимодействием с электронной компонентой на границе лазерной плазмы.

Основные параметры низко-, средне и высокоскоростной компонент (обозначаемые соответственно индексами LV, MV и HV) осаждаемого потока атомов молибдена и селена приведены в табл. 1. Здесь же приводятся значения относительной доли этих компонент  $C_K$  в осаждаемом потоке атомов Mo или Se. Следует заметить, что параметры скоростных спектров атомов Mo и Se несколько отличались друг от друга. Особенно заметна высокая доля низкоскоростных атомов в спектре селена, что могло быть обусловлено особенностями лазерной абляции мишени, содержащей элементы с сильно различающимися теплофизическими свойствами. Осаждение низкоскоростного потока атомов селена могло быть причиной формирования фазы свободного селена на поверхности полученных тонкопленочных слоев  $MoSe_x$ .

## Моделирование процессов осаждения и распыления тонкопленочных слоев $MoSe_x$

Экспериментально измеряемый химический состав тонкопленочных слоев  $MoSe_x$  мог зависеть как от особенностей разлета атомов молибдена и селена в лазерном факеле, так и от процессов, протекающих на поверхности подложки (пленки) при его осаждении. Картина поверхностных процессов во многом зависит от скоростных (энергетических) и угловых характеристик падающего атомарного потока. Для анализа динамики лазерного факела в вакууме и различных газах, а также расчета характеристик осаждаемого атомарного потока из мишени  $MoSe_2$  использовалась математическая модель, подробно рассмотренная в работе [10]. Компьютерное моделирование разлета лазерного факела

основывалось на одном из вариантов метода прямого статистического моделирования Монте-Карло ПСММК (DSMC — Direct Simulation Monte Carlo), в котором рассматривались только столкновения атомов факела с атомами газа, а столкновения атомов факела между собой не учитывались. Начальное состояние лазерного факела определялось функцией (1) с параметрами, приведенными в табл. 1. Начальная плотность факела оценивалась по результатам измерения полного количества осажденных атомов Mo и Se на достаточно большой площади подложки ( $r \approx 5$  см).

Следует отметить, что выбор молекулярной модели разлета факела в стационарном газе обусловлен тем, что эксперименты проводились в условиях, исключая образование газового потока (ударной волны) при движении факела. Характерным явным признаком формирования ударной волны считается раздвоение ионного сигнала на времяпролетных кривых и появление пика ионов, захваченных в коллективное движение с молекулами газа [11]. Измерения времяпролетных сигналов при лазерном облучении мишени из диселенида молибдена показали [9], что коллективного движения газа следовало ожидать при более высоких значениях среды.

При моделировании разлета лазерного факела для определения вероятности столкновений испаренных атомов мишени и молекул буферного газа использовалось соотношение

$$P_{ig} = 1 - \exp(-N_g \sigma_{jg} \Delta s), \quad (2)$$

где  $\sigma_{jg}$  — сечение упругого столкновения атомов пара с газом,  $N_g$  — плотность газа,  $\Delta s = v \Delta t$  — путь, пройденный атомом испаренного вещества за время  $\Delta t$ . При описании столкновений использовалась модель изменяемых твердых сфер ИТС (VHS — Variable Hard Sphere) [12], которая описывает изотропное рассеяние с учетом кинетической энергии  $E$  сталкивающихся частиц. Сечение рассеяния в модели ИТС изменяется с энергией как

$$\sigma_{jg} = \sigma_{ref}^{jg} \left( \frac{E}{E_{ref}} \right)^{-w}, \quad (3)$$

где  $\sigma_{ref}^{jg}$  — сечение столкновений при некоторой заданной энергии  $E_{ref}$ , а показатель  $w = 0.24$  [12]. Для энергии  $E_{ref}$  принималось значение 1 eV.

Опорные сечения для столкновений атомов Mo и Se с молекулами Ar и  $H_2$  рассчитывались по табличным значениям диаметров атомов и молекул. Их значения составили  $\sigma_{ref}^{Mo-Ar} \approx 2.6 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ ,  $\sigma_{ref}^{Se-Ar} \approx 2.2 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ ,  $\sigma_{ref}^{Mo-H_2} \approx 2.3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$  и  $\sigma_{ref}^{Se-H_2} \approx 2.0 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$  соответственно. При значениях кинетической энергии сближения частиц меньше 1 eV, сечения столкновений считались постоянными и равными  $\sigma_{ref}^{jg}$ .

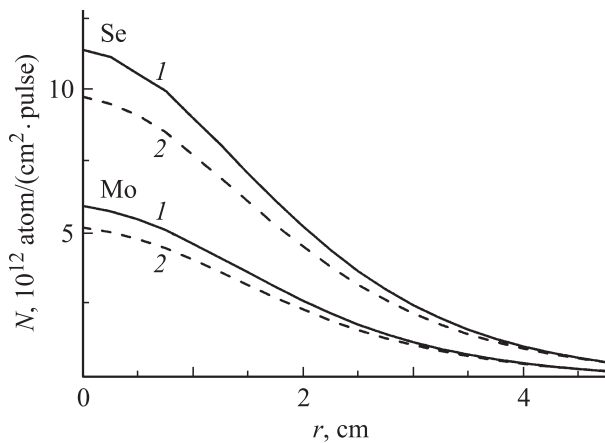
Моделирование доминирующего в лазерном факеле потока среднескоростных атомов Mo и Se при свободном разлете в вакууме показало, что в случае равенства

значений температуры и массовой скорости для Mo и Se различие в массе атомов этих элементов вызовет сильно неоднородное распределение химического состава слоев  $\text{MoSe}_x$  по поверхности подложки. В центре зоны осаждения стехиометрический коэффициент составлял  $x = 1.7$ , а при удалении от центра на 4 см —  $x = 2.23$ . Небольшие (менее 10%) независимые изменения температуры и массовой скорости Mo и Se вызывали при расчетах существенные изменения значений  $x$  и на краю зоны осаждения.

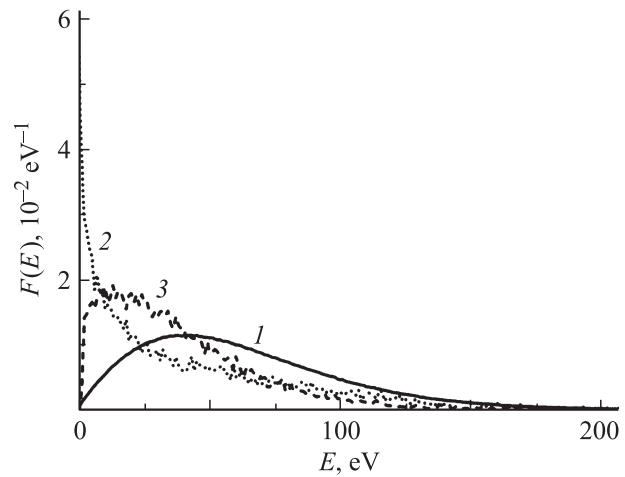
На рис. 4 показаны расчетные профили пространственного распределения Mo и Se при осаждении в вакууме и аргоне при использовании параметров, приведенных в табл. 1. Видно, что после пролета через аргон количество осажденных атомов в целом снижалось. В результате рассеяния на молекулах газа часть потока выходила из выбранной области моделирования ( $0 \leq r < 5$  см,  $0 \leq z < 5$  см). При этом концентрация селена в осаждаемых слоях уменьшалась, хотя распределение состава по поверхности несколько выравнивалось. Согласно расчетам, в центре зоны осаждения в вакууме  $x = 1.92$ , а на удалении 4 см от центра —  $x = 2.18$ . В аргоне при давлении 2 Па в центре  $x = 1.88$ , а на краю зоны осаждения —  $x = 2.03$ . Следует отметить, что модельный профиль поверхностного распределения молибдена (рис. 4) достаточно хорошо совпадал с экспериментально измеренным (рис. 1). Экспериментальный профиль селена существенно зависел от давления газов.

Моделирование разлета лазерного факела в водороде показало, что все компоненты лазерного факела проходили через этот газ практически без потерь массы при давлении до 50 Па. Однако столкновения с молекулами водорода вызывали заметное изменение энергетического спектра падающих на подложку атомов Mo и Se.

На рис. 5 показано энергетическое распределение  $F(E)$  атомов молибдена при осаждении среднескоростной компоненты факела в центре подложки ( $r = 0$ ) в



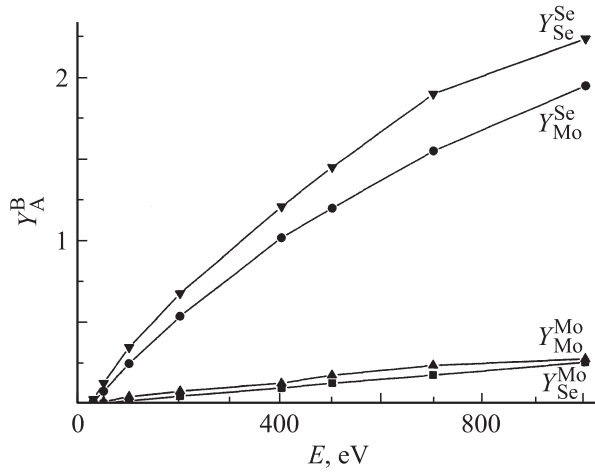
**Рис. 4.** Модельное распределение атомов Mo и Se по поверхности подложки при осаждении доминирующей среднескоростной компоненты лазерного факела из мишени  $\text{MoSe}_2$  в вакууме (1) и аргоне при давлении 2 Па (2).



**Рис. 5.** Энергетические распределения среднескоростных атомов молибдена в лазерном факеле при разлете в вакууме (1), в аргоне при давлении 2 Па (2) и в водороде при давлении 50 Па (3).

различных газах. Сравнив влияние аргона при давлении 2 Па и водорода при давлении 50 Па, можно увидеть, что в обоих случаях основная доля атомов в потоке осаждается с существенно меньшей энергией, чем в вакууме. Однако влияние аргона и водорода на энергетический спектр молибдена несколько различно. Водород существенно снижает долю атомарного потока с энергией более 50 эВ. Для аргона эта граница лежит в области меньших энергий ( $\sim 25$  эВ). Однако водород несколько более эффективно, чем аргон, понижает концентрацию в потоке атомов с большими энергиями (более 75 эВ). Отметим, что моделирование не выявило существенных различий в характере изменения скоростных спектров атомов Mo и Se.

Для объяснения экспериментальной зависимости количества осажденного селена от давления газов сделано предположение, что при осаждении лазерно-инициированного потока селена лишь некоторая его часть сохраняется на подложке. Явление селективного распыления атомов халькогена при ионном облучении ДПМ-материалов наблюдалось различными исследователями. Так, в [13] выявлено влияние химической природы ДПМ-материалов и их структурного состояния на эффективность процесса изменения состава ДПМ-мишени при ионном облучении. Однако вопрос о значениях коэффициентов распыления атомов металла и халькогена при ионном облучении и его зависимости от энергии ионов остается открытым. Для расчета коэффициентов распыления Mo и Se при бомбардировке соединения  $\text{MoSe}_2$  ионами Mo и Se с различной энергией использовалась программа SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter [14]). С учетом результатов РФС-исследования химического состояния элементов на поверхности пленок моделировалась ситуация, при которой значения энергии связи атомов Mo и Se на

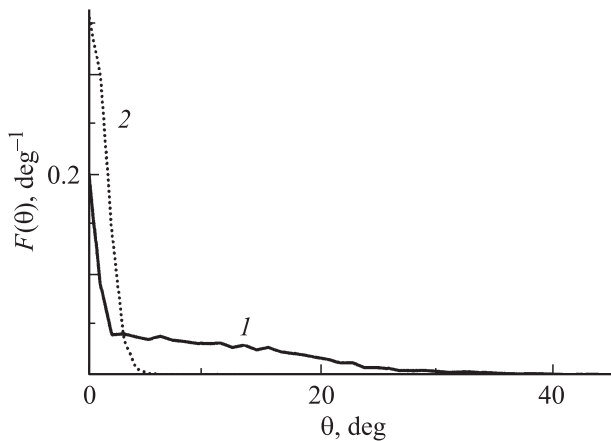


**Рис. 6.** Зависимость коэффициентов распыления  $Y_A^B$  атомов В (Мо и Se) от энергии ионов А (Мо и Se), падающих по нормали к поверхности мишени  $\text{MoSe}_2$ .

поверхности заметно различались и составляли 6.83 и 2.14 eV соответственно. Энергия смещения атомов из узлов решетки оценивалась величиной  $\sim 25$  eV.

На рис. 6 приведены расчетные зависимости коэффициентов распыления  $Y_A^B$  атомов В (Мо и Se) от энергии ионов А (Мо и Se), падающих по нормали к поверхности мишени  $\text{MoSe}_2$ . Видно, что повышение энергии падающих частиц до нескольких сотен электрон-вольт может вызывать существенное распыление селена. При этом молибден практически не распыляется.

Расчеты при различных углах падения ионов показали, что коэффициенты распыления практически не зависят от угла падения ионов при энергии  $\sim 100$  eV. При энергии ионов  $\sim 500$  eV коэффициент распыления может возрастать примерно в 1.5 раза при увеличении угла до  $60^\circ$ . Однако расчеты угловой диаграммы для падающего потока высокоскоростной компоненты показали, что молекулярный водород не вызывал рассеяния на



**Рис. 7.** Угловые диаграммы потока атомов Мо в центре подложки при осаждении лазерного факела в аргоне при давлении 2 Pa (1) и в водороде при давлении 50 Па (2).

большие углы, а в аргоне при давлении 2 Pa угловая диаграмма простиралась лишь до  $30^\circ$  (рис. 7). По этой причине в расчетах не учитывалась угловая зависимость коэффициентов распыления.

Для использования выбранной модели лазерного факела в анализе процессов распыления проводился расчет средних значений коэффициентов распыления при воздействии на поверхность средне- и высокоскоростной компонентами факела по формуле

$$\bar{Y}_A^B = \int Y_A^B(E) F_A(E) dE. \quad (4)$$

В табл. 2 приведены рассчитанные значения средних коэффициентов распыления молибдена и селена в слое стехиометрического состава  $\text{MoSe}_2$ , подвергаемого бомбардировке средне- и высокоскоростными атомами молибдена и селена в вакууме, аргоне (давление 2 Pa) и водороде (давление 50 Pa). Предполагалось, что низкоскоростная компонента не могла вызывать заметного распыления поверхности. Тогда стехиометрический коэффициент получаемых при осаждении слоев  $\text{MoSe}_x$  может быть рассчитан по формуле, учитывающей количество падающих низко- ( $N_{j(LV)}$ ), средне- ( $N_{j(MV)}$ ) и высокоскоростных ( $N_{j(HV)}$ ) атомов Мо и Se:

$$x = \frac{N_{\text{Se}} - D_1 - G_1}{N_{\text{Mo}} - D_2 - G_2}, \quad (5)$$

где

$$D_1 = \bar{Y}_{\text{Se}(MV)}^{\text{Se}} N_{\text{Se}(MV)} + \bar{Y}_{\text{Se}(HV)}^{\text{Se}} N_{\text{Se}(HV)},$$

$$G_1 = \bar{Y}_{\text{Mo}(MV)}^{\text{Se}} N_{\text{Mo}(MV)} + \bar{Y}_{\text{Mo}(HV)}^{\text{Se}} N_{\text{Mo}(HV)},$$

$$D_2 = \bar{Y}_{\text{Se}(MV)}^{\text{Mo}} N_{\text{Se}(MV)} + \bar{Y}_{\text{Se}(HV)}^{\text{Mo}} N_{\text{Se}(HV)},$$

$$G_2 = \bar{Y}_{\text{Mo}(MV)}^{\text{Mo}} N_{\text{Mo}(MV)} + \bar{Y}_{\text{Mo}(HV)}^{\text{Mo}} N_{\text{Mo}(HV)}.$$

Если предположить, что в падающем на подложку потоке атомов

$$\frac{N_{\text{Se}}}{N_{\text{Mo}}} = X,$$

$$N_A = N_{A(LV)} + N_{A(MV)} + N_{A(HV)},$$

а

$$C_{A(MV/HV)} = \frac{N_{A(MV/HV)}}{N_A},$$

то выражение (5) примет следующий вид:

$$x = X \frac{1 - K_1 - L_1}{1 - K_2 - L_2}, \quad (6)$$

где

$$K_1 = \bar{Y}_{\text{Se}(MV)}^{\text{Se}} C_{\text{Se}(MV)} + \bar{Y}_{\text{Se}(HV)}^{\text{Se}} C_{\text{Se}(HV)},$$

$$L_1 = (\bar{Y}_{\text{Mo}(MV)}^{\text{Se}} C_{\text{Mo}(MV)} + \bar{Y}_{\text{Mo}(HV)}^{\text{Se}} C_{\text{Mo}(HV)}) / X,$$

$$K_2 = \bar{Y}_{\text{Se}(MV)}^{\text{Mo}} X C_{\text{Se}(MV)} + \bar{Y}_{\text{Se}(HV)}^{\text{Mo}} X C_{\text{Se}(HV)},$$

$$L_2 = \bar{Y}_{\text{Mo}(MV)}^{\text{Mo}} C_{\text{Mo}(MV)} + \bar{Y}_{\text{Mo}(HV)}^{\text{Mo}} C_{\text{Mo}(HV)}.$$

**Таблица 2.** Средние значения коэффициентов распыления атомов Mo и Se высоко- и среднескоростными атомами Mo и Se в различных условиях осаждения лазерного факела

Условия осаждения	$\bar{Y}_{Mo(HV)}^{Mo}$	$\bar{Y}_{Se(HV)}^{Mo}$	$\bar{Y}_{Mo(HV)}^{Se}$	$\bar{Y}_{Se(HV)}^{Se}$	$\bar{Y}_{Mo(MV)}^{Mo}$	$\bar{Y}_{Se(MV)}^{Mo}$	$\bar{Y}_{Mo(MV)}^{Se}$	$\bar{Y}_{Se(MV)}^{Se}$
Вакуум	0.07	0.1	0.66	0.87	0.013	0.019	0.16	0.23
Ar, 2 Pa	0.05	0.07	0.47	0.65	0.008	0.013	0.098	0.16
H <sub>2</sub> , 50 Pa	0.06	0.08	0.54	0.68	0.005	0.007	0.075	0.11

Расчеты по формуле (6) показали, что при осаждении в вакууме потока с параметром  $X = 2.2$  в формируемом слое должен формироваться состав, характеризующийся стехиометрическим коэффициентом  $x = 1.6$ . Экспериментально измеренная величина в центре подложки оказалась несколько ниже ( $x = 1.5$ ), что могло быть обусловлено отмеченным выше эффектом снижения концентрации селена в центре самого падающего потока по причине разлета селена в больший телесный угол, чем разлет молибдена.

В случае осаждения в водороде (давление 50 Pa) расчеты дали величину  $x \approx 2$ . В аргоне при давлении 2 Pa расчетная концентрация селена характеризовалась величиной  $x \approx 1.8$ . Расчетные значения  $x$  при осаждении слоев  $MoSe_x$  в газах оказались несколько ниже экспериментально измеренных, что могло быть обусловлено несколькими процессами, не учтенными в предложенной модели. Нельзя исключить некоторую неопределенность при выборе сечений рассеяния атомов Mo и Se в примененных газах и/или характера энергетической зависимости этих сечений. Следует также учесть, что при распылении селена в газах достаточно высокого давления часть распыленных атомов могла возвращаться на подложку. Повышенное (по сравнению с расчетным при  $X = 2.2$ ) содержание селена в пленках могло быть также обусловлено особенностью лазерного испарения мишени, содержащей компоненты с сильно различающимися теплофизическими свойствами. В частности, возможно неконгруэнтное испарение с преобладанием выноса в эрозионный факел легко испаряемого селена по сравнению с тугоплавким молибденом.

## Заключение

Химический состав тонкопленочных слоев  $MoSe_x$  и его распределение по поверхности подложки зависят как от особенностей лазерного испарения используемой мишени, так и от характера поверхностных процессов, протекающих при осаждении лазерно-инициированного атомарного потока на растущую пленку. Существенное различие теплофизических свойств и атомной массы компонентов мишени (Mo и Se) обуславливает заметное различие энергетических характеристик и динамики разлета атомарных потоков молибдена и селена и, как следствие, неоднородное распределение химического состава слоев  $MoSe_x$  по поверхности подложки. Селен

разлетается в больший телесный угол, чем молибден, что вызывает обеднение селеном центра и обогащение им периферийных областей тонкопленочных слоев. При осаждении лазерно-инициированного потока атомов Mo и Se химическое взаимодействие атомов на поверхности протекает недостаточно эффективно, что обуславливает образование свободного селена. При осаждении в вакууме падающий атомарный поток вызывает селективное распыление селена, и как следствие, усиливает эффект металлизации центра зоны осаждения.

Применение газов пониженного давления и реализация режима взаимопроникновения лазерно-инициированного атомарного потока и молекул газа позволяет изменить энергетический спектр осаждаемых частиц и заметно снизить эффективность селективного распыления. При получении пленок  $MoSe_x$  в аргоне в результате рассеяния атомарного потока на молекулах газа торможение факела сопровождается потерей массы осаждаемого потока вещества. В водороде можно реализовать условия для эффективного транспорта и осаждения лазерного факела без потерь массы как на стадии движения от мишени к подложке, так и стадии его осаждения (осаждение без „самораспыления“). Повышение температуры до 250°C в этих условиях позволяло формировать слои  $MoSe_x$ , химическое состояние которых во многом аналогично химическому состоянию мишени диселенида молибдена, полученной методом высокотемпературного синтеза.

Исследования проводились в рамках реализации ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 годы.

## Список литературы

- [1] *Shtansky D.V., Lobova T.A., Fominski V.Yu.* et al. // Surface and Coatings Technology. 2004. Vol. 183. P. 328–336.
- [2] *Abou-Ras D., Kostorz G., Bremaud D.* et al. // Thin Solid Films. 2005. Vol. 480–481. P. 433–438.
- [3] *Teer D.G.* // Wear. 2001. Vol. 251. P. 1068–1074.
- [4] *Fominski V.Yu., Nevolin V.N., Romanov R.I.* et al. // Tribology Lett. 2004. Vol. 17. N 2. P. 289–294.
- [5] *Fominski V.Yu., Nevolin V.N., Romanov R.I.* et al. // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 89. N 2. P. 1449–1457.
- [6] *Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Гнедовец А.Г.* и др. // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 11. С. 88–95.



- [7] Фоминский В.Ю., Калустян Г.Г., Романов Р.И. и др. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2009. № 9. С. 20–27.
- [8] Fominski V.Yu., Markeev A.M., Nevolin V.N. et al. // Thin Solid Films. 1994. Vol. 248. P. 240–246.
- [9] Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Гнедовец А.Г. и др. // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 1. С. 118–124.
- [10] Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Гнедовец А.Г. и др. // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 11. С. 120–127.
- [11] Hansen T.N., Schou J., Lunney J.G. // Appl. Surface Sci. 1999. Vol. 138–139. P. 184–187.
- [12] Bird G.A. Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows. Oxford: Clarendon Press, 1994.
- [13] Bernède J.C. // Appl. Surface Sci. 2001. Vol. 171. P. 15–20.
- [14] Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P. (<http://www.srim.org/>).