

Исследование влияния давления и электрического поля на эмиссию материала и скорость нанесения Al_2O_3 и ZrO_2 в процессе импульсного лазерного осаждения

© М.И. Васильев, Ю.Д. Дудник, А.А. Сафонов, В.Н. Ширяев, О.Б. Васильева

Институт электрофизики и электроэнергетики РАН,
Санкт-Петербург, Россия

e-mail: milavas@mail.ru, julia_dudnik-s@mail.ru

Поступила в редакцию 20.02.2025 г.

В окончательной редакции 20.02.2025 г.

Принята к публикации 12.07.2025 г.

Исследовано создание покрытий на стальных подложках из тонких чередующихся слоев, состоящих из оксида алюминия и стабилизированного иттрием оксида циркония в вакуумной камере в атмосфере кислорода при импульсном лазерном осаждении с помощью эксимерного лазера KrF с длиной волны излучения 248 нм. Для увеличения скорости нанесения аблированных частиц между подложкой и мишенью в процессе обработки прикладывалось электрическое поле. Исследовалось влияние электрического поля различной полярности на скорость осаждения при различном давлении кислорода в вакуумной камере. Измерена спектральная интенсивность излучения плазменного факела атомов и ионизованных частиц во время обработки с целью исследования состава частиц в плазменном факеле. Выполнена запись эволюции изображений плазменного факела при различном давлении кислорода в вакуумной камере и проведена их обработка.

Ключевые слова: импульсное лазерное осаждение, лазерная абляция, тонкие пленки, плазменный факел, спектры излучения.

DOI: 10.61011/OS.2025.09.61760.7627-25

Введение

Тонкопленочные покрытия вызывают значительный интерес в оптическом, электронном и аэрокосмическом научных сообществах. В научной литературе описано достаточно много методов изготовления таких покрытий. Импульсное лазерное осаждение (pulsed laser deposition, PLD) [1–6] с использованием техники лазерной абляции было отмечено как один из наиболее технологически универсальных и экономически приемлемых методов выращивания тонких пленок. В этой технике сфокусированный импульсный лазерный луч с высокой плотностью мощности используется для абляции материалов покрытия с металлической или керамической мишенью. В результате воздействия импульса на мишень образуется плазменный факел, продукты которого осаждаются на поверхности подложки. Метод PLD может быть использован в том числе и для создания покрытий из материалов, которые невозможно легко напылить каким-либо другим способом.

Лазерно-индукционная плазма, движущаяся в направлении подложки, состоит из атомов, частично ионизированных атомов мишени, электронов и ионизированных газов, находящихся в вакуумной камере. На движение заряженных частиц в плазме могут влиять внешнее электрическое и магнитное поля. Ранее некоторые попытки получить желаемые свойства материалов, а также улучшить качество покрытия были предприняты

с использованием вспомогательных методов в традиционном процессе PLD. По сути эти методы использовали приложение постоянного электрического поля к факелу генерируемой плазмы, состоящей из отрицательно или положительно заряженных частиц, следовательно, влияли на их движение в процессе PLD.

Любен и соавторы [7] использовали постоянное смещение напряжения при приложении электрического поля между мишенью и подложкой в процессе PLD для осаждения полупроводниковых эпитаксиальных пленок германия и кремния. Применение отрицательного смещения значительно уменьшило плотность частиц, внедренных в полученную пленку. Плотность частиц для образца, осажденного на подложку при смещении до -150 В, была примерно в пять раз меньше, чем без смещения.

В работе [8] было использовано постоянное напряжение смещения в процессе PLD для осаждения сверхпроводящих пленок $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$. Высоковольтный кольцевой электрод помещался в промежуток между подложкой и мишенью, чтобы способствовать образованию ионов O_2^+ путем ионизации молекул O_2 , подаваемых в струе кислорода. В результате это приводило к увеличению содержания кислорода в осажденной пленке и улучшало ее сверхпроводящие свойства.

Подобная техника улучшения свойств сверхпроводящих пленок была использована в работе [9]. Однако выяснить точный эффект приложения кольцево-

го напряжения, а также его полярности на качество процесса осаждения полностью не удалось. Позднее в работе [10] также было сообщено об использовании напряжения смещения в процессе PLD для осаждения сверхпроводящих тонких пленок. Напряжение смещения подложки не только улучшило электрические свойства, но и улучшило морфологию поверхности. Согласно этим результатам, положительное смещение было более эффективным, чем отрицательное.

Эксперимент

В настоящем исследовании было использовано внешнее электрическое поле различной силы и полярности для воздействия на заряженные продукты лазерной плазмы и, следовательно, увеличения количества материала, собираемого на подложке. Изображения и спектры излучения факела плазмы были исследованы для более полного понимания условий процесса роста пленки. Эксперимент PLD проводился в вакуумной камере из нержавеющей стали с использованием кислорода в качестве реагирующего газа. Половина мишени состояла из горячепрессованного диоксида циркония ZrO_2 , стабилизированного 5% масс. Y_2O_3 , а другая половина из оксида алюминия Al_2O_3 , оба материала использовались для нанесения на стальные подложки тонких чередующихся слоев. Эксимерный лазер KrF с длиной волны излучения 248 nm использовался для абляции материала мишени с частотой повторения 10 Hz и длительностью импульса ~ 20 ns. Плотность энергии импульса варьировалась от 1.4 до 2.5 J/cm^2 . Луч лазера был сфокусирован на площади 3 mm^2 на мишени с углом падения $\sim 40^\circ$. Расстояние между точкой абляции и центром подложки составляло ~ 25 mm.

Для приложения электрического поля между мишенью и подложкой дополнительно использовался кольцевой металлический электрод, расположенный прямо над мишенью. Электрод был подключен к источнику питания постоянного тока. Две медные проволоки от входного электрического фидера (ввода), прикрепленного к верхнему фланцу вакуумной камеры, были подключены к металлическому держателю подложки и к кольцевому электроду над мишенью. Значение постоянного напряжения контролировалось источником постоянного тока.

Скорость нанесения (mg/pulse) определялась путем измерения веса собранных материалов на подложке с помощью высокоточных автоматических весов AD-6 Perkin Elmer с чувствительностью 0.1 microgram. Измерение спектральной интенсивности излучения плазменного факела проводилось с помощью быстрого спектрометра высокого разрешения (HR 2000+, Ocean Optics Inc.) в диапазоне от 268 до 486 nm со спектральным разрешением 0.08 nm. В качестве коллиматора использовался LC-22 от Multimode Fiber Optics, Inc., который не имел определенного фокусного расстояния (фокусное расстояние равно бесконечности). Он позволял легко собирать

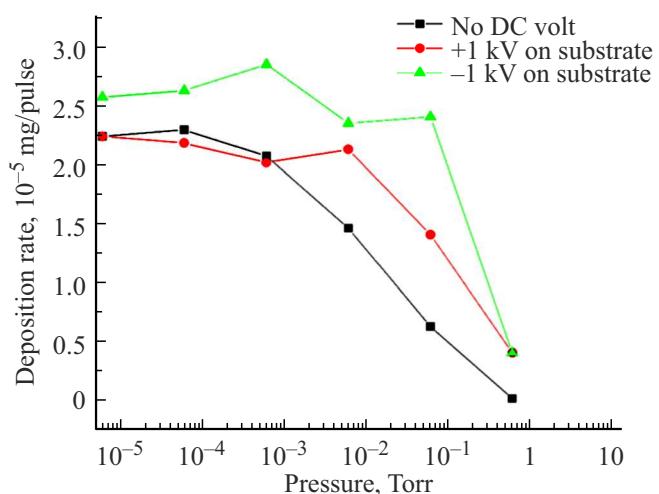


Рис. 1. Зависимость скорости осаждения от давления газообразного кислорода (плотность энергии импульса $\sim 1.4\text{ J/cm}^2$).

свет от плазменного факела и напрямую подключался к оптоволоконному кабелю по стандарту SMA для ввода в спектрофотометр.

Изображения струи плазмы при различном давлении газообразного кислорода во время процесса абляции были получены при помощи цифровой камеры Nikon D80, у которой количество эффективных пикселей было равно 10 megapixels, а максимальная скорость затвора составляла 1/4000 s.

Результаты и обсуждения

Влияние электрического поля на скорость нанесения

Были исследованы соотношения между скоростью нанесения, которая представляет собой количество собранного материала на подложке за импульс, и экспериментальными переменными. Для изучения влияния электрического поля на лазерно-индукционную плазму варьировались значение и полярность постоянного напряжения, поток энергии лазера и давление кислорода в камере.

На рис. 1 показан результат измерения скорости нанесения [mg/pulse] при давлении кислорода в вакуумной камере от 10^{-5} до 5 Torr. Поток энергии импульсного пучка был порядка $\sim 1.4\text{ J/cm}^2$, частота повторения импульсов 10 Hz, а время обработки 30 min, что составило 18 000 импульсов соответственно.

Скорость нанесения достаточно слабо изменялась в области вакуума $5 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ Torr. При давлении $5 \cdot 10^{-5}$ Torr приложение отрицательного напряжения -1 kV к подложке привело к увеличению скорости нанесения на $\sim 15\%$ относительно нулевого приложенного напряжения. При давлении $5 \cdot 10^{-4}$ Torr скорость нанесения несколько увеличилась (на $\sim 10\%$) для напряжения -1 kV и нулевого напряжения, а для положительного

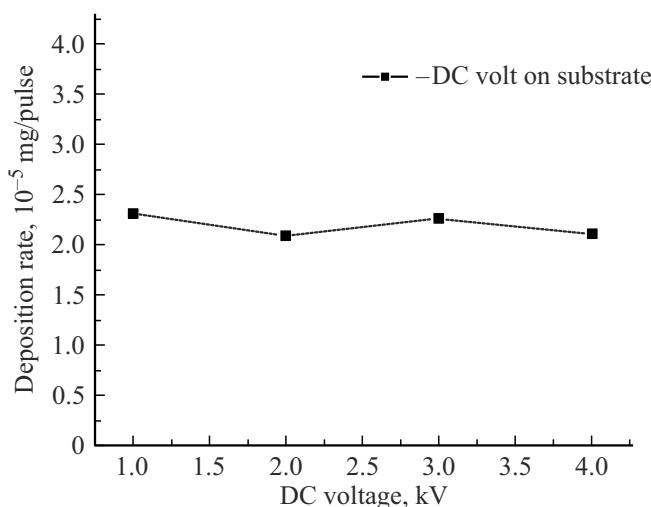


Рис. 2. Зависимость скорости осаждения от приложенного отрицательного напряжения (вакуум $5 \cdot 10^{-4}$ Торр, плотность энергии импульса $\sim 1.4 \text{ J/cm}^2$).

+1 кВ уменьшилась на примерно такую же величину. Исходя из этого результата можно предположить, что струя плазмы является достаточно сильной и быстрой для осаждения частиц на подложке в области относительно высокого вакуума.

Приложение электрического поля от -1 до -4 кВ (рис. 2) не оказалось существенного эффекта на увеличение скорости нанесения. Очевидно, что скорость нанесения пропорциональна потоку энергии лазерного луча как при высоком, так и при низком вакууме. При этом электрическое поле не оказывает, по-видимому, достаточно сильного влияния на скорость нанесения в области относительно высокого вакуума, как это дополнительно видно из рис. 2.

По мере увеличения давления газообразного кислорода внутри камеры при приложении электрического поля различной полярности наблюдалось увеличение различия в скорости нанесения при общей тенденции уменьшения скорости нанесения независимо от наличия электрического поля. Так, при давлении кислорода 0.5 Торр, когда к подложке было приложено -10^3 В, скорость сбора увеличилась до $\sim 290\%$ относительно напыления при данном давлении без приложения напряжения. Этот результат можно объяснить различным влиянием поля на движение заряженных частиц расширяющегося факела плазмы при этом давлении газа.

Однако, как показано на рис. 3 и 4, когда камера заполнена газообразным кислородом до давления 0.1 Торр при потоке энергии импульса $\sim 2.5 \text{ J/cm}^2$ (рис. 3), скорость сбора постепенно увеличивается на $\sim 20\text{--}25\%$ с увеличением постоянного напряжения от 0 до ± 1 кВ. Кроме того, при более низком потоке энергии ($\sim 1.8 \text{ J/cm}^2$) (рис. 4) также наблюдается тенденция к увеличению скорости нанесения по мере повышения приложенного напряжения. Так, когда к подложке прикладывается

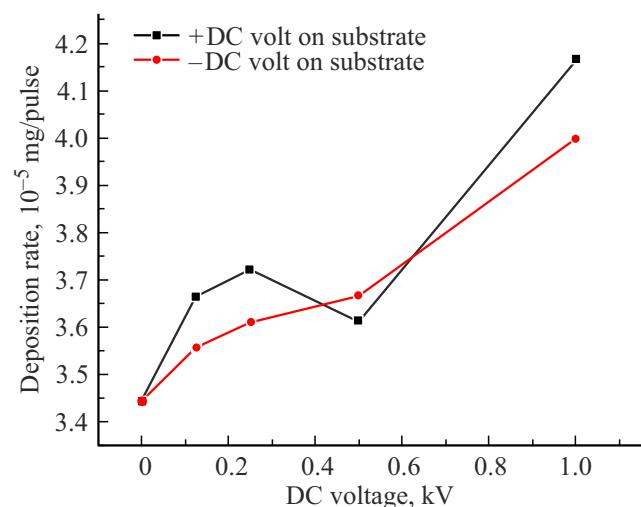


Рис. 3. Зависимость скорости осаждения от приложенного напряжения (давление газообразного кислорода 0.1 Торр; плотность энергии импульса $\sim 2.5 \text{ J/cm}^2$).

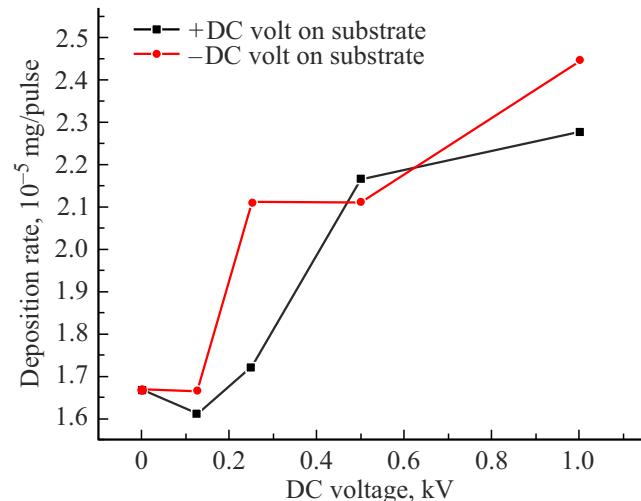


Рис. 4. Зависимость скорости осаждения от приложенного напряжения (давление кислорода 0.1 Торр; плотность энергии импульса $\sim 1.8 \text{ J/cm}^2$).

-1 кВ постоянного напряжения, скорость сбора увеличивается на 47% при более низком потоке энергии импульса ($\sim 1.8 \text{ J/cm}^2$). Это означает, что применение электрического поля эффективно для повышения скорости сбора как в случае, когда факел плазмы генерируется импульсным пучком с низкой плотностью энергии, так и при генерации факела плазмы при более высокой плотности энергии (рис. 3).

По результатам серии экспериментов можно сделать вывод, что электрическое поле может использоваться для повышения скорости нанесения, когда существуют некоторые ограничения на расширение плазменного факела из-за столкновения с окружающим газом или в

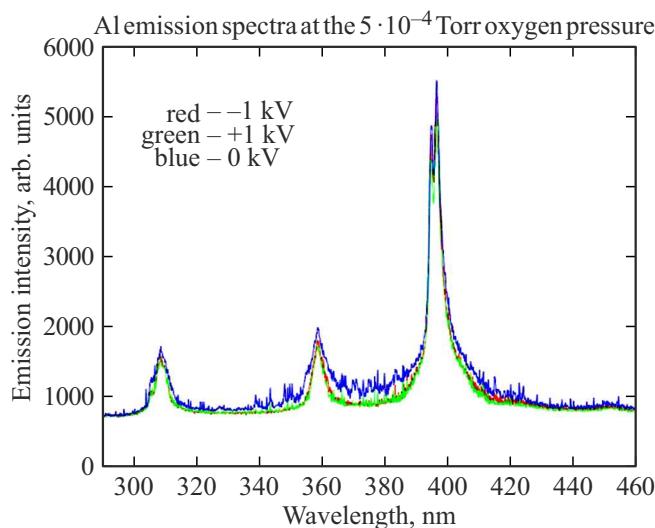


Рис. 5. Спектр интенсивности излучения Al при давлении кислорода $5 \cdot 10^{-4}$ Торр.

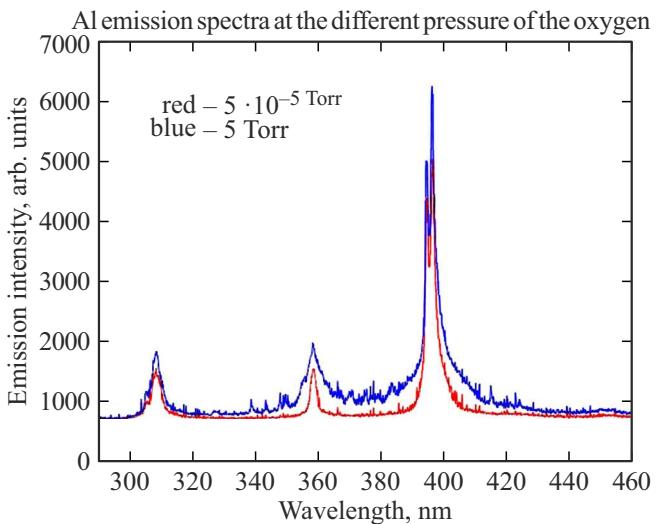


Рис. 6. Спектр интенсивности излучения Al при различном давлении кислорода (без приложения электрического поля).

случае, когда слабая струя плазмы генерируется при малой энергии лазерного импульса.

Результаты эмиссионной спектроскопии

Проведена запись спектров излучения импульсного лазерного осаждения целевого материала, состоящего из двух частей - горячепрессованного ZrO₂ (стабилизирован 5% масс. Y₂O₃) и Al₂O₃. Рабочая длина волны 248 nm использованного эксимерного лазера KrF была далека от спектрального диапазона длин волн 268–486 nm спектрометра HR2000+ Ocean Optics, который использовался в эксперименте. Для сбора достаточного количества света было использовано время интегрирования 500 ms. Частота повторения лазера составляла 10 Hz, поэтому в течение записи одного спектра было записано 5 импульсов. В выбранном спектральном диапазоне имеются следующие сильные линии излучения атомов и ионов алюминия и циркония:

Al I 309.27 nm $3s^23p-3s^23d$, 394.40 nm $3s^23p-3s^24s$, 396.15 nm $3s^23p-3s^24s$;

Al II 358.74 nm $3s3d-3s4f$;

Zr I 383.68, 423.93, 450.51, 457.55, 460.26, 462.64, 468.78, 471.01, 473.95, 477.23, 478.87, 48.56 nm;

Zr II 404.86, 414.92, 420.90, 444.30, 449.70 nm.

Следует отметить, что спектры излучения Zr I и II насчитывают порядка 355 линий в указанном спектральном диапазоне согласно данным NIST [11]. В измеренных нами спектрах излучения наблюдались в том числе хорошо разрешенные линии, упомянутые выше. Для определения влияния электрического поля на скорость нанесения на подложку были измерены спектры интенсивности излучения плазмы циркония с электрическим полем +1, −1 kV и без приложения поля при давлении газообразного кислорода $5 \cdot 10^{-4}$ Торр. Следует отметить,

что заметного увеличения скорости нанесения при относительно высоком вакууме обнаружено не было. Не было обнаружено существенного влияния приложенного электрического поля на спектры излучения циркония. Сложно что-либо сказать об уширении линий излучения Zr без дополнительных экспериментов.

В спектрах излучения Al₂O₃ при давлениях от $5 \cdot 10^{-5}$ до 5 Торр наблюдалась сильные линии Al I 309.27 ($3s^23p-3s^23d$), Al II в области 358 nm ($3s3d-3s4f$), Al I 394.40 и 396.15 nm. При давлении в камере $5 \cdot 10^{-4}$ Торр влияние приложенного электрического поля как +1, так и −1 kV выразилось в меньшем уширении спектральных линий излучения Al по сравнению с нулевым полем (рис. 5).

Это уширение может быть объяснено сильным взаимодействием с окружающей атмосферой кислорода в камере по мере повышения давления. Очевидное влияние давления на спектры излучения можно увидеть на рис. 6. Крылья линий Al I 394.40 nm и 396.15 nm приподняты, и наблюдается уширение линий Al II 358.74 nm $3s3d-3s4f$ при более низком вакууме. Это определенно указывает на взаимодействие между излучающими или поглощающими частицами и окружающим кислородом. Так, аппроксимация линии Al I 394.40 nm лоренцевым контуром при давлении 5 Торр дает значение параметра FWHM порядка 90 cm^{-1} , а для 396.15 nm — порядка 120 cm^{-1} . Наблюдаемый рост полуширины эмиссионных линий Al с увеличением давления окружающего кислорода объясняется более интенсивным разогревающим и ионизирующим действием ударной волны, формирующейся на границе разлета эрозионного материала мишени и газовой атмосферы.



Рис. 7. Изображения плазменного факела при различном давлении кислорода: Al, Zr, смесь Al:Zr в соотношении 1 : 1.

Исследование цифровых изображений плазменного факела

На рис. 7 показаны изображения струи плазмы процесса абляции, полученные при помощи цифровой камеры Nikon D80 при различном давлении газообразного кислорода. Эксперимент состоял из трех серий. Для всех серий энергия импульса была одинаковой и

составляла $\sim 1.4 \text{ J/cm}^2$. В первой серии экспериментов (левый столбец) мишенью служил оксид алюминия Al_2O_3 . Во второй серии экспериментов (средний столбец) мишенью служил горячепрессованный диоксид циркония ZrO_2 , стабилизированный 5% масс. оксида иттрия Y_2O_3 . В третьей серии экспериментов (правый столбец) половина мишени состояла из диоксида циркония ZrO_2 , а другая половина — из оксида алюминия

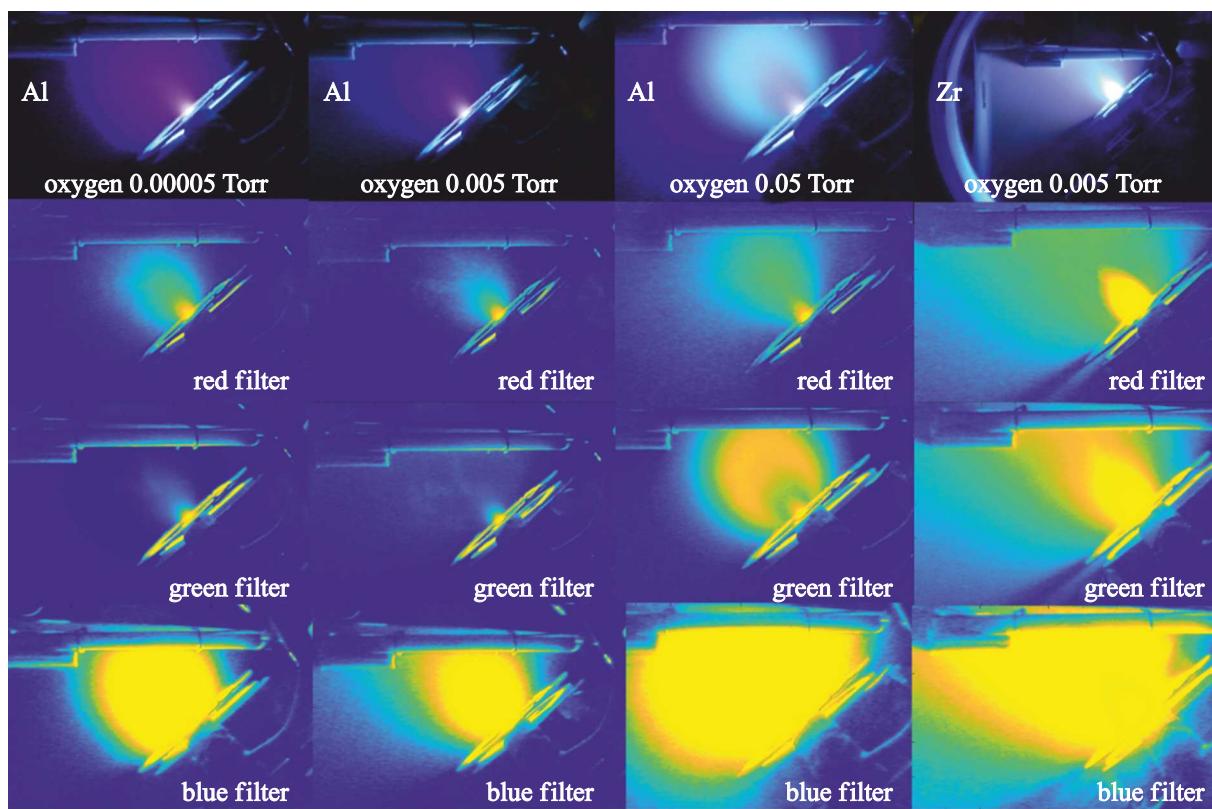


Рис. 8. Изображения плазменного факела, обработанные красным, зеленым и синим фильтрами.

Al_2O_3 . Можно отметить, что при достаточно высоком вакууме $5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$ Торр струя плазмы свободно распространяется непосредственно к подложке как для оксида алюминия, так и для оксида циркония. Подобный характер распространения справедлив и для серии со смешанной мишенью. На изображениях правого столбца заметны различные зоны плазмы, идущие от Al_2O_3 и от ZrO_2 . С ростом давления, т. е. по мере увеличения количества молекул кислорода внутри камеры, движущийся фронт плазмы сталкивается с окружающими молекулами кислорода, это затрудняет свободное движение и вызывает расширение струи плазмы и изменение цветовой картины изображений за счет ударной ионизации. Это видно из рисунка: начиная с давления 0.05 Торр наблюдается расширение факела плазмы и появляется интенсивное голубое свечение в случае мишени Al, достигающее подложки. Струя плазмы увеличивается и происходит размытие ее границ. На рис. 7 в среднем столбце при давлении газообразного кислорода 0.5 Торр излучение плазмы приобретает четкие очертания. Плазменный факел поджат и визуально четко определяется его граница как для Zr, так и для Al, что свидетельствует об усилении взаимодействия плазменного факела с кислородом. По мере дальнейшего увеличения давление газа, плазменный факел становится все меньше и меньше. Наконец, он не может достичь подложки при давлении около 0.5 Торр или выше. Это означает,

что когда расширение струи плазмы не является достаточно сильным, электрическое поле, вероятно, может оказывать некоторое влияние на притяжение ионных частиц плазмы к подложке, как можно заметить из рис. 1. Это приводит к некоторому увеличению скорости нанесения относительно случая, когда при этом же давлении электрическое поле не приложено, хотя общая тенденция уменьшения скорости нанесения при увеличении давления кислорода в камере выполняется.

При давлении 0.5 и 5 Торр для всех трех случаев можно отметить, что факел плазмы четко очерчен, прижат к мишени и не касается подложки, что позволяет предположить значительное уменьшение скорости нанесения. Это согласуется с результатами, представленными на рис. 1.

В использованной цифровой камере Nikon D80 световой поток проходит через фильтр Байера — двумерный массив трех пространственно разнесенных цветных фильтров, накрывающих фотодиоды фотоматрицы. Цветное изображение формируется как результат применения фильтра Байера, состоящего из 25% красных, 25% синих и 50% зелёных фотофильтров с соответствующими спектральными полосами пропускания. Нами была проведена обработка изображений струи плазмы, когда отдельно рассматривались двумерные матрицы синего (B), зеленого (G) и красного (R) цветов. На рис. 8. представлены результаты обработки изображений плаз-

менного факела от мишени с алюминием при давлениях $5 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-2}$ Torr кислорода в вакуумной камере и от мишени с цирконием при давлении $5 \cdot 10^{-3}$ Torr.

Можно отметить, что по мере увеличения давления кислорода происходит постепенное расширение плазменного факела на изображениях, полученных с применением красного и зеленого фильтров. При давлении $5 \cdot 10^{-2}$ Torr кислорода струя плазмы от мишени с алюминием достигает подложки. В случае давления $5 \cdot 10^{-3}$ Torr при абляции от мишени с цирконием плазменный факел касается подложки. Особенно значительно увеличивается факел на изображениях после фильтра синего цвета. Наблюдается интенсивное ионизирующее действие ударной волны, формирующейся на границе разлета эрозионного материала мишени и атмосферы кислорода. Это вполне коррелирует со спектрами излучения в синей части спектра как диоксида циркония ZrO_2 , так и оксида алюминия Al_2O_3 . Как видно из рисунка, начиная с давления 0.05 Torr и более, наблюдается расширение факела плазмы. Особенно значительно увеличивается факел на изображениях синего цвета В. Это вполне коррелирует со спектрами излучения как диоксида циркония ZrO_2 , так и оксида алюминия Al_2O_3 .

Заключение

Исследовано влияние электрического поля на скорость нанесения в процессе PLD. Электрическое поле, создаваемое между мишенью и подложкой путем приложения напряжений смещения подложка-мишень, оказалось довольно эффективным для повышения скорости нанесения, когда давление буферного газа составляло $5 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ Torr. При давлении 0.1 Torr использование электрического поля при энергии импульса $\sim 1.8 \text{ J/cm}^2$ было более эффективным по сравнению с более высокой энергией импульса $\sim 2.5 \text{ J/cm}^2$. При повышенном давлении струя плазмы не распространяется свободно из-за столкновения с окружающими молекулами кислорода, и в случае слабого факела плазмы, созданного импульсом с низкой энергией, электрическое поле может использоваться в качестве движущей силы для ускорения движения ионных частиц к подложке. Результаты эмиссионной спектроскопии показали сложное уширение спектральных линий Al I. Требуются дальнейшие исследования для изучения четкой связи между электрическим полем и лазерно-индукционной плазмой.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R. Aguiar, V. Trtik, F. Sanchez, C. Ferrater, M. Varela. *Thin Solid Films*, **304** (1–2), 225–228 (1997). DOI: 10.1016/S0040-6090(97)00201-0
- [2] F. Sanchez, R. Aguiar, P. Serra, M. Varela, J.L. Morenza. *Thin Solid Films*, **317** (1–2), 108–111 (1998). DOI: 10.1016/S0040-6090(97)00604-4
- [3] C.H. Lei, G. Van, Tendeloo, M. Siegert, J. Schubert, Ch. Buchal. *J. Crystal Growth*, **222**, 558–564 (2001). DOI: 10.1016/S0022-0248(00)00943-X
- [4] Peng Li, Jason Carroll, Jyoti Mazumder. *J. Phys. D*, **36**, 1605–1608 (2003). DOI: 10.1088/0022-3727/36/13/327
- [5] A.P. Caricato, A. Di Cristoforo, M. Fernandez, G. Leggieri, A. Luches, G. Majni, M. Martino, P. Mengucci. *Appl. Surf. Sci.*, **208**–**209**, 615–619 (2003). DOI: 10.1016/S0169-4332(02)01404-6
- [6] A.P. Caricato, G. Barucca, A. Di Cristoforo, G. Leggieri, A. Luches, G. Majni, M. Martino, P. Mengucci. *Appl. Surf. Sci.*, **248** (1–4), 270–275 (2005). DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.03.048
- [7] D. Lubben, S.A. Barnett, K. Suzuki, S. Gorbatkin, J.E. Greene. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **3** (4), 968–974 (1985). DOI: 10.1116/1.583024
- [8] S. Witanachchi, H.S. Kwork, X.W. Wang, D.T. Shaw. *Appl. Phys. Lett.*, **53** (3), 234–236 (1988). DOI: 10.1063/1.100585
- [9] R.K. Singh, L. Ganapathi, P. Tiwari, J. Narayan. *Appl. Phys. Lett.*, **55** (22), 2351–2353 (1989). DOI: 10.1063/1.102364
- [10] H. Izumi, K. Ohata, T. Hase, K. Suzuki, T. Morishita, S. Tanaka. *J. Appl. Phys.*, **68** (12), 6331–6335 (1990). DOI: 10.1063/1.346877
- [11] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader, and NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.3). Electronic resource. Access mode: <http://physics.nist.gov/asd>.