

07;11;12

Особенности импульсного лазерного осаждения тонкопленочных покрытий с применением противокапельного экрана

© В.Н. Неволин, В.Ю. Фоминский, А.Г. Гнедовец, Р.И. Романов

Московский инженерно-физический институт (государственный университет),
115409 Москва, Россия
e-mail: vyfominskij@mephi.ru

(Поступило в Редакцию 12 января 2009 г.)

Исследованы особенности формирования тонкопленочных покрытий из диселенида молибдена при осаждении лазерно-иницированного потока вещества, на пути разлета которого от мишени к подложке установлен экран, задерживающий капельную фракцию. Для повышения эффективности рассеяния атомов в теневую область (за экран) осаждение проводилось в инертном газе — аргоне. Установлено, что при повышении давления аргона до 2 Па в теневой области формировались неплотные покрытия с развитым рельефом. Приложение к подложке отрицательного электростатического потенциала позволяло существенно улучшить качество покрытий.

Для выяснения факторов, оказывающих влияние на толщину, химический состав и структуру покрытий MoSe_x в теневой области, проведены численные эксперименты на основе объединения двух компьютерных моделей, описывающих физические процессы на атомистическом уровне методами Монте-Карло. Результаты расчета динамики лазерно-иницированного потока атомов в камере с экраном применялись при последующем моделировании роста покрытий. Показано, что осаждение рассеянного потока атомов в условиях бомбардировки поверхности падающими частицами могло обуславливать существенное повышение плотности покрытий и сглаживание рельефа поверхности.

PACS: 68.55.at, 52.38.Mf, 62.20.Qp

Введение

Воздействие интенсивного импульсного лазерного излучения на твердотельные материалы вызывает формирование плазменно-парового потока вещества мишени — эрозионного факела. Осаждение такого потока на поверхность подложки позволяет наносить различные по химическому составу покрытия, для достижения качественных свойств которых, как правило, требуется оптимизация режимов лазерного воздействия и условий осаждения лазерно-иницированного потока вещества [1–3]. Наиболее трудно решается проблема предотвращения осаждения капельной фракции эрозионного факела, которая может оказывать существенное влияние на структуру и свойства формируемых покрытий. Причина образования капель, разлетающихся из области лазерного воздействия на мишень, заключается в физических особенностях процесса нагрева и испарения материала мишени интенсивным импульсным световым пучком. Неустойчивость плоской фазовой границы между расплавом и паром, конвективные процессы в жидкой фазе, расплескивание расплава под воздействием паровой фазы высокого давления, взрывное вскипание жидкой фазы, неравномерный нагрев материала в пятне фокусировки могут вызывать образование и вынос капель сферической формы микронных и субмикронных размеров. Еще одним механизмом образования частиц размером до нескольких десятков нанометров может являться конденсация пара на стадии разлета эрозионного факела. Размер капель и их количество зависят

от свойств материала мишени и режимов лазерного воздействия.

При импульсном лазерном осаждении твердосмазочных покрытий из дихалькогенидов переходных материалов не удается полностью исключить образование капель путем оптимизации режимов лазерного воздействия на синтезированные мишени, такие как MoS_2 , MoSe_2 , WSe_2 . В [4] обнаружено, что относительно тонкие покрытия MoS_x толщиной до $0.5 \mu\text{m}$ обладали достаточно плотной структурой, в которую были внедрены отдельные сферические частицы диаметром до $0.5 \mu\text{m}$. При создании более толстых покрытий накопление сферических частиц вызывало формирование пористой структуры. Поверхностная плотность частиц микронных и субмикронных размеров зависела от интенсивности лазерного облучения мишени. Снижение плотности энергии излучения за счет расфокусировки лазерного луча позволяло снизить влияние таких частиц на структурообразование покрытий MoS_x . В работе [5] исследовались покрытия WSe_x толщиной $0.75 \mu\text{m}$, полученные при комнатной температуре методом импульсного лазерного осаждения в вакууме. Эти покрытия имели плотную аморфную структуру, содержащую сферические частицы диаметром до $0.3 \mu\text{m}$. Химический состав частиц совпадал с химическим составом окружающих их матриц. Явного негативного эффекта частиц не было выявлено. Исследования трибологических свойств покрытий, содержащих в своей структуре субмикронные частицы, показали, что они обладали достаточно хорошими антифрикционными свойствами.

Следует, однако, отметить, что наличие капельной фракции субмикронных размеров в лазерном эрозионном факеле может оказаться серьезным препятствием для применения лазерного метода в нанотехнологии при решении проблемы формирования наноструктурированных покрытий, состоящих из слоев и фаз нанометровых размеров. Один из возможных способов создания покрытий без капель может заключаться в установке на пути разлета лазерного факела противокапельного экрана. В этом случае в теневой области за экраном возможно осаждение только атомного потока, огибающего препятствие вследствие взаимных столкновений или столкновений с молекулами газа, которым заполняется камера. К настоящему времени физическая картина импульсного лазерного осаждения тонкопленочных покрытий из дихалькогенидов переходных металлов с применением противокапельного экрана остается малоизученной.

Цель настоящей работы заключалась в экспериментальном исследовании особенностей импульсного лазерного осаждения покрытий MoSe_x в тени противокапельного экрана. Осаждение лазерного факела, образующегося из мишени MoSe_2 , проводилось в вакууме и в инертном газе — аргоне. В ряде случаев на подложку подавалось электростатическое смещение до -200 V . Для объяснения экспериментальных результатов разработана компьютерная модель, описывающая динамику разлета и осаждение на пластину лазерно-инициированного потока атомов в камере, в которой на определенном расстоянии от мишени по оси разлета факела установлен круглый диск заданного диаметра. Результаты расчета параметров осаждаемого потока атомов — углового и энергетического распределения — использовались для моделирования роста покрытий. Для этого была применена усовершенствованная модель [6], в которой наряду с осаждением атомов вводились процессы распыления поверхностного слоя. Сравнение результатов экспериментальных исследований и компьютерного моделирования позволило выявить основные физические механизмы, оказывающие важное влияние на разлет факела и структурообразование покрытий MoSe_x при импульсном лазерном осаждении за противокапельным экраном.

Экспериментальное исследование импульсного лазерного осаждения покрытий за противокапельным экраном

Принципиальная схема импульсного лазерного осаждения покрытий с применением противокапельного экрана показана на рис. 1. Экран — диск диаметром 0.8 cm — устанавливался на пути разлета эрозионного факела на расстоянии 2 cm от мишени. Капли, образующиеся при импульсном лазерном воздействии на мишень, разлетались в основном по прямолинейным траекториям и осаждались на экране. В теневую область

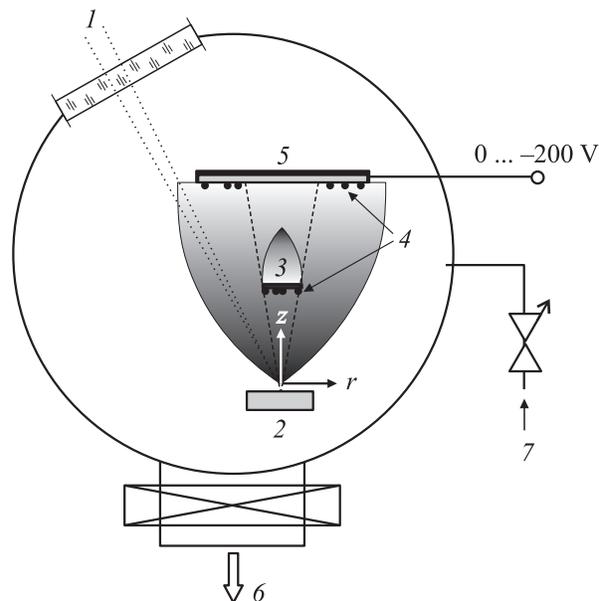


Рис. 1. Схема импульсного лазерного осаждения тонкопленочных покрытий с применением противокапельного экрана: 1 — лазерный луч, 2 — мишень для лазерного испарения, 3 — экран, 4 — капли, 5 — подложка для осаждения покрытий, 6 — вакуумная камера и система откачки, 7 — система напуска инертного газа.

(за экран) могли залетать только атомы, которые рассеивались на достаточно большие углы в столкновениях с такими же атомами эрозионного факела и/или в столкновениях с молекулами газа. Покрытие, образующееся на подложке, имело определенную структуру и толщину, которые в общем случае зависели от расстояния r от центра зоны осаждения.

При создании покрытий MoSe_x излучение лазера направлялось под углом 45° на мишень, изготовленную из прессованного порошка MoSe_2 . Луч сканировался по площади $5 \times 5 \text{ mm}$. Использовалось излучение лазера на алюмоиттриевом гранате с длительностью светового импульса 15 ns . Частота следования лазерных импульсов составляла 25 Hz , энергия излучения в импульсе — $\sim 50 \text{ mJ}$. Плотность энергии в пятне фокусировки составляла 7.5 J/cm^2 . Осаждение проводилось в вакууме при давлении остаточного газа $\sim 10^{-4} \text{ Pa}$ и в атмосфере аргона при давлении 2 Pa . Для этого после откачки камеры до давления $\sim 10^{-4} \text{ Pa}$ в нее напускался особо чистый аргон (99.98%). Подложка устанавливалась на расстоянии 5.5 cm от мишени. Тонкопленочные покрытия MoSe_x наносились на полированные пластины кремния при комнатной температуре. Толщина наносимых слоев составляла $\sim 50 \text{ nm}$. Электрический потенциал подложки варьировался в диапазоне от 0 до -200 V .

Контроль химического состава и толщины осаждаемых слоев MoSe_x проводился методом обратного резерфордовского рассеяния ионов гелия (ОРРИ). Энергия ионов в анализирующем пучке составляла 2 MeV . Струк-

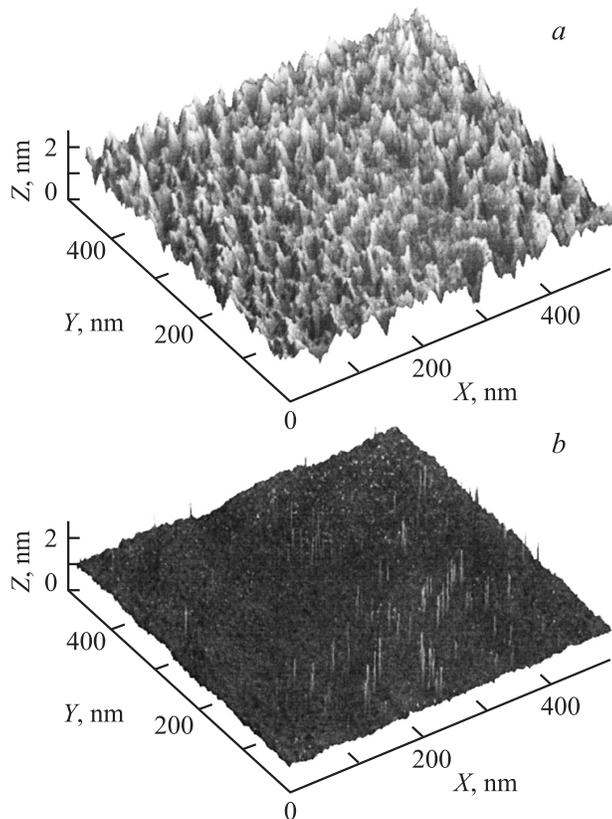


Рис. 2. АСМ-изображения тонкопленочных покрытий MoSe_x , сформированных за экраном импульсным лазерным осаждением в аргоне при давлении 2 Pa при различных потенциалах подложки 0 (а) и -200 V (б).

тура покрытий исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

ОРПИ-исследования показали, что при осаждении в вакууме атомы селена и молибдена практически не залетали за экран. При осаждении в аргоне поверхностная плотность атомов молибдена и селена в пленках MoSe_x в теневой области существенно возрастала, но была меньше, чем в открытой области. Отношение атомных концентраций селена и молибдена в теневой области превышало стехиометрическое ($x > 2$). В открытой области формировалось покрытие, химический состав которого был близок к стехиометрическому ($x \sim 2$).

АСМ-исследования показали, что характерный размер обнаруженных в редких случаях на открытой области крупных частиц составлял примерно $0.2 \mu\text{m}$. Важной особенностью структуры тонкопленочных покрытий в открытой области являлось наличие частиц размером в несколько десятков нанометров. Результаты исследования структуры тонкопленочных покрытий MoSe_x , сформированных импульсным лазерным осаждением без использования экрана, подробно рассмотрены в [6]. Покрытия, осажденные в вакууме и в аргоне при давлении 2 Pa при комнатной температуре подложки, обладали плотной аморфной структурой и достаточно гладкой поверхностью. На этой поверхности были обнаружены

сферические частицы, максимальный размер которых достигал 50 nm . Поверхностная плотность частиц составляла $\sim 100 \mu\text{m}^{-2}$. Частицы были образованы как из диселенида молибдена, так и из чистого молибдена.

Структура пленок, осажденных в теневой области за экраном, существенно отличалась от структуры пленок, сформированных в открытой области, и зависела от потенциала смещения на подложке. Сферические частицы размером до нескольких десятков нанометров практически отсутствовали на поверхности таких пленок. Однако в случае осаждения без приложения смещения формировались покрытия с рыхлой структурой и развитой поверхностью (рис. 2). Приложение электростатического потенциала величиной -200 V вызывало формирование более качественных покрытий с достаточно гладким рельефом (рис. 3). На ровной поверхности этих покрытий обнаружены редкие кластеры размером до 2 nm . Причина образования таких кластеров не выяснена. Это могла быть как конденсация пара на стадии разлета, так и нуклеация на поверхности покрытия (например, [7] и [6] соответственно).

Для выяснения причин, вызвавших изменение структурообразования тонкопленочных покрытий MoSe_x в теневой области, проводилось компьютерное моделирование процессов разлета и осаждения потока атомов при импульсном лазерном осаждении с применением экрана.

Физическая и компьютерная модель разлета лазерного факела в камере с инертным газом и экраном

Плотность лазерного эрозионного факела, состоящего из атомов испаряемого материала и движущегося от мишени к подложке, быстро убывает со временем в результате его пространственного расширения. Поэтому процесс импульсного лазерного испарения (абляции) вещества мишени в разреженную атмосферу окружающего газа может рассматриваться как двухстадийный [8,9]. На первой (начальной) стадии разлета доминируют столкновения между атомами в лазерном факеле, а влиянием газовой атмосферы можно пренебречь. На следующей стадии расширения (взаимопроникновения) лазерного факела в окружающий газ столкновения испаренных атомов между собой становятся редкими и могут не учитываться, а их столкновения с молекулами газа играют основную роль в динамике распространения факела.

Численные эксперименты по лазерной абляции в газовую атмосферу [8] показали, что при наносекундном лазерном воздействии столкновениями между испаренными атомами можно пренебречь на расстояниях от мишени порядка $l_0 \sim 50u\tau$, где u — массовая скорость эрозионного потока, τ — длительность импульса лазерного излучения. Для характерных параметров рассматриваемого процесса $u \sim 10^6 \text{ cm/s}$ и $\tau \sim 10 \text{ ns}$ это расстояние составляет $l_0 \sim 0.5 \text{ cm}$, что гораздо меньше размеров промежутка мишень–подложка $L = 5.5 \text{ cm}$. Таким образом, при импульсном лазерном осаждении покрытий

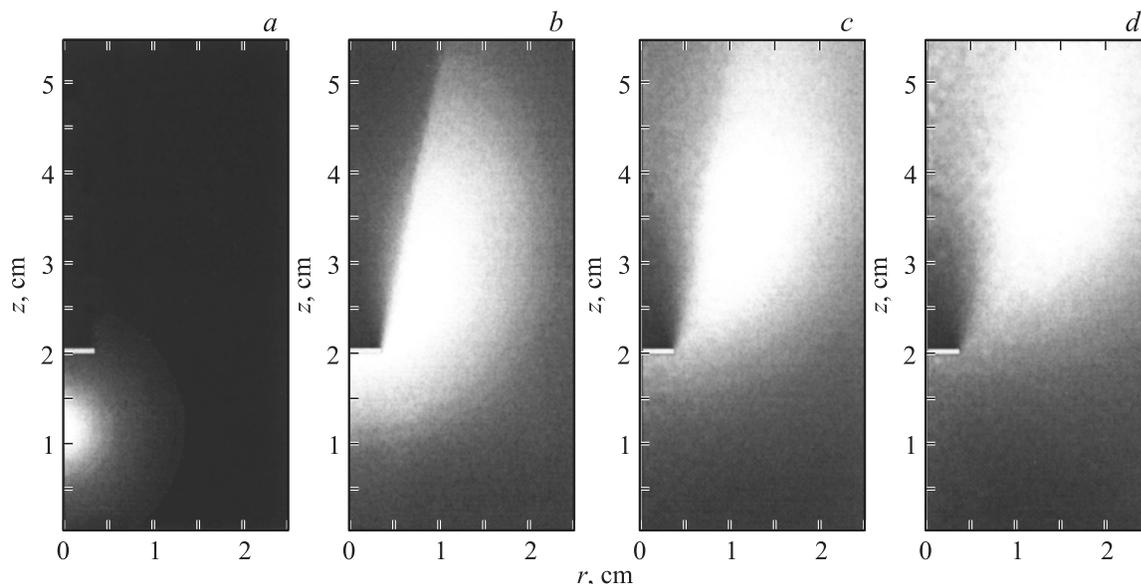


Рис. 3. Динамика разлета лазерного факела от мишени ($z = 0$) при импульсном лазерном осаждении покрытия MoSe_x на подложку ($z = 5.5$ см) в камере с экраном ($z = 2$ см) при давлении аргона 2 Па. Суммарные плотности $N(r, z)$ атомов Mo и Se показаны в моменты времени 1 (a), 4 (b), 7 (c), $10 \mu\text{s}$ (d) после лазерного воздействия на мишень. Соответствующие максимальные значения плотности составляют $5.0 \cdot 10^{14}$, $6.2 \cdot 10^{12}$, $1.9 \cdot 10^{12}$, $9.2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$.

в разреженной инертной газовой атмосфере основными процессами, определяющими динамику распространения эрозионного факела от мишени до подложки, являются столкновения испаренных атомов с молекулами газа.

Принято считать (см., например, [10]), что после завершения первой стадии разлета распределение атомов по скоростям \mathbf{v} в факеле может быть описано следующей функцией („смещенное“ максвелловское распределение):

$$f = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{m(\mathbf{v} - \mathbf{u})^2}{2kT} \right], \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана; m — масса атома; N , T , \mathbf{u} — плотность, температура и массовая скорость паровой фракции лазерного факела соответственно.

Для определения характерных значений параметров N , T и \mathbf{u} лазерного факела, образующегося при импульсном лазерном воздействии на мишень MoSe_2 проведены эксперименты по осаждению в вакууме тонких пленок MoSe_x на вращающийся диск. На пути распространения факела 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. Диаметр анализирующего пучка ионов не превышал 0.3 мм. 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 атомов Mo и Se в лазерном факеле. Согласно результатам таких исследований, характерная температура (в единицах электрон-вольт) лазерно-иницированного парового потока составляла $\sim 10 \text{ eV}$. Массовая скорость потока атомов Se составляла $\sim 10^6 \text{ cm/s}$. Более тяжелые атомы Mo разлетались с массовой скоростью $\sim 0.9 \cdot 10^6 \text{ cm/s}$.

Для определения плотности атомов N в лазерно-иницированном факеле из мишени MoSe_2 проводилось интегрирование поверхностной плотности атомов Mo и Se, осажденных в вакууме на подложке большого диаметра. В расчетах учитывалось число лазерных импульсов, использованных для создания покрытия, а также изменения объема факела при разлете. Предполагалось, что факел разлетался без существенного воздействия газа в течение $1 \mu\text{s}$. На этой стадии максимальная плотность пара составляла $\sim 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Компьютерное моделирование разлета лазерного эрозионного факела основывалось на одном из вариантов метода прямого статистического моделирования Монте-Карло, ПСММК (DSMC — Direct Simulation Monte Carlo), в котором рассматриваются только столкновения атомов испаренного вещества с атомами газа, а столкновения атомов пара между собой не учитываются.

В ходе вычислений непрерывно отслеживается движение и моделируются столкновения с атомами газа каждой „компьютерной“ частицы, представляющей атомы испаренного вещества. Задача рассматривается в постановке 2D3V, т.е. используются три компоненты скоростей частиц и только две пространственные координаты, что возможно благодаря осевой симметрии

течения. Компьютерные расчеты разлета лазерного факела проводились по стандартному алгоритму ПСММК, который сводится следующему.

1. Начальная загрузка компьютерных частиц — инжекция атомов мишени каждого сорта (Mo и Se) с распределением по скоростям (1) из пятна фокусировки в течение короткого ($\sim 1 \mu\text{s}$) промежутка времени, соответствующего начальной стадии разлета.

2. Перемещение компьютерных частиц в пространстве в соответствии с уравнениями движения на временном шаге Δt .

3. Определение вероятности столкновений на длине пробега $v\Delta t$.

4. Моделирование всех возможных столкновений и определение новых скоростей v компьютерных частиц.

Шаги 2–4 циклически повторяются до тех пор, пока большинство частиц ($\sim 90\%$) не покинет область моделирования.

В расчетах разлета лазерного факела моделировалось движение $\sim 2 \cdot 10^6$ компьютерных частиц. Шаг по времени составлял $\Delta t \sim 2 \cdot 10^{-7}$ s. Траектории движения частиц отслеживались в пространстве непрерывно, а для вывода макроскопических характеристик течения, например — плотности атомов, использовалась пространственная сетка 100×100 ячеек при геометрическом размере $L \times L = 5.5 \times 5.5$ cm области моделирования между мишенью и пластиной. При моделировании случайных процессов (столкновений, задания распределений частиц по скоростям и др.) применялся метод исключения (Acceptance-Rejection). Атомы, попадающие на экран или пластину, а также покидающие область моделирования, исключались из дальнейших вычислений.

Для определения вероятности столкновений атомов лазерного факела и молекул газа использовалось соотношение

$$P = 1 - \exp(-N_g \sigma \Delta s), \quad (2)$$

где σ — сечение упругого столкновения, N_g — плотность инертного газа, $\Delta s = v\Delta t$ — путь, пройденный атомом испаренного вещества за время Δt . При описании столкновений использовалась модель изменяемых твердых сфер, ИТС (VHS — Variable Hard Sphere) [11], которая описывает изотропное рассеяние с учетом кинетической энергии E сталкивающихся частиц. Сечение рассеяния в модели ИТС изменяется с энергией как

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

где σ_{ref} — сечение столкновений при некоторой заданной энергии E_{ref} , а показатель $w = 0.24$ [11]. Для энергии E_{ref} принималось значение, равное 1 eV.

Адекватность зависимости (3) реальному физическому процессу и значения параметра σ_{ref} для атомов молибдена и селена в столкновениях с атомами аргона при разлете лазерного факела исследовались экспериментально. Использовалась методика осаждения лазерного факела из мишени MoSe_2 через щель на вращающийся

диск в вакуумной камере, которая заполнялась аргоном до заданного давления. Установленные экспериментально энергетические зависимости сечений рассеяния вполне удовлетворительно аппроксимировались степенной функцией (3) для атомов с энергией более 1 eV. Опорные сечения для столкновений атомов молибдена и селена с атомами аргона составили $\sigma_{\text{ref}}^{\text{Mo-Ar}} \approx 2.4 \cdot 10^{-15}$ и $\sigma_{\text{ref}}^{\text{Se-Ar}} \approx 2.2 \cdot 10^{-15}$ cm² соответственно. При кинетических энергиях сближения атомов, меньших 1 eV, сечения столкновений считались постоянными и равными σ_{ref} .

На рис. 3–6 представлены результаты расчетов основных параметров процессов разлета и осаждения атомов Mo и Se при компьютерном моделировании динамики

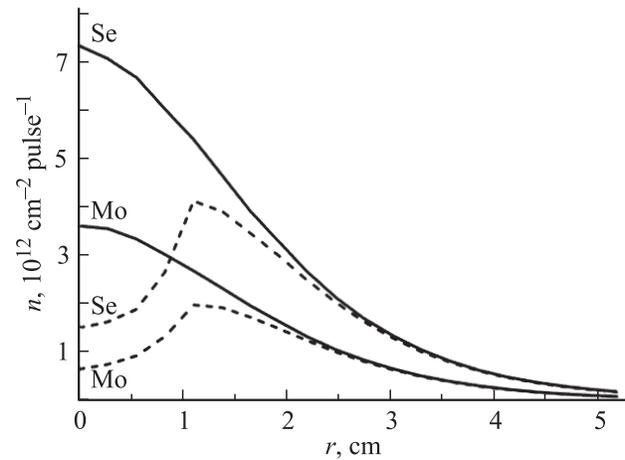


Рис. 4. Расчетное распределение поверхностной плотности атомов Mo и Se на подложке в случае импульсного лазерного осаждения покрытия MoSe_x в аргоне при давлении 2 Pa при беспрепятственном разлете факела (сплошные кривые) и при использовании экрана (штриховые кривые).

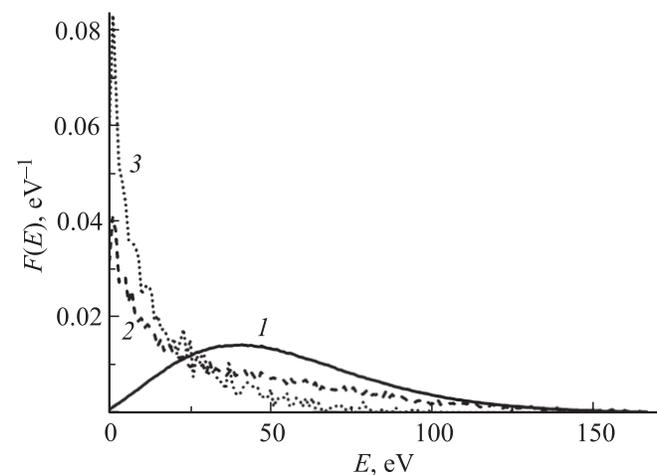


Рис. 5. Расчетные энергетические распределения падающих атомов Mo в центре подложки при импульсном лазерном осаждении покрытия MoSe_x в вакууме (1) и в аргоне при давлении 2 Pa при беспрепятственном разлете факела (2) и при использовании экрана (3).

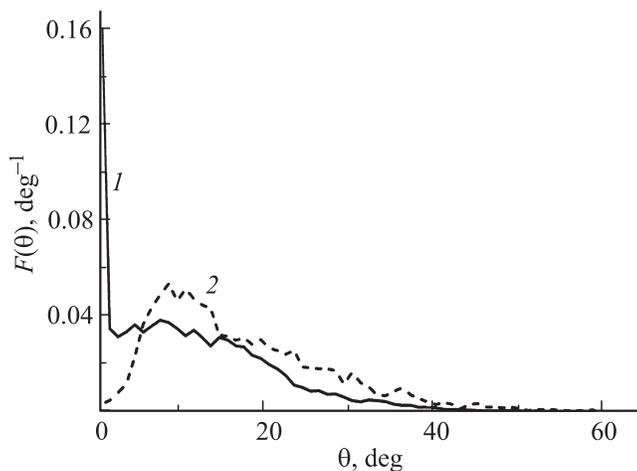


Рис. 6. Расчетные угловые распределения падающих атомов Mo в центре подложки при импульсном лазерном осаждении покрытия MoSe_x в аргоне при давлении 2 Па при беспрепятственном разлете факела (1) и при использовании экрана (2). Угол отсчитывается от нормали к поверхности подложки.

факела из мишени MoSe_2 для различных способов нанесения покрытий. В численных экспериментах задавались режимы, соответствующие рассмотренным выше экспериментальным условиям формирования тонкопленочных покрытий MoSe_x . Моделирование показало, что испаренное вещество достаточно эффективно попадало в теньевую область за экран при давлении аргона 2 Па (рис. 3). Можно отметить, что при разлете атомы Se в большей степени рассеивались в теньевую область, чем атомы Mo. В результате химический состав покрытия в теньевой области зависел от расстояния от центра (рис. 4). Расчетное значение стехиометрического коэффициента x в центре подложки составляло примерно 2.3, уменьшаясь до 2.0 на краю теньевой области. По другим параметрам динамика потоков атомов Mo и Se была слабо различима.

Анализ расчетных энергетических распределений для осаждаемых потоков (рис. 5) показал, что при беспрепятственном (т.е. без использования противокапельного экрана) разлете факела инертный газ вызывал заметное „торможение“ потока атомов, проявляющееся в смещении максимума энергетического распределения атомов Mo и Se в низкоэнергетическую область. При осаждении потока атомов в теньевой области кинетическая энергия атомов в рассеянном потоке была существенно ниже, чем в потоке, беспрепятственно разлетающемся при таких же условиях. Однако осаждающиеся атомы сохраняли достаточно высокую энергию, существенно превышающую энергию атомов при ионно-плазменном (магнетронном) осаждении [12]. В модельном потоке энергия атомов, падающих на подложку, достигала нескольких десятков электрон-вольт.

Моделирование также показало, что при осаждении в теньевой области наряду с заметным понижением энергии атомов существенно уширялась диаграмма их

распределения по углам падения на поверхность пластины (рис. 6). За экраном атомы падали преимущественно под определенным углом к нормали. Характерный диапазон углов отклонения от нормали составлял $10\text{--}20^\circ$. Часть атомарного потока осаждалась при больших углах отклонения, превышающих 45° .

Таким образом, согласно результатам моделирования, при осаждении за экраном может существенно измениться энергетический спектр падающих атомов и ушириться их угловая диаграмма. В этом случае отсутствуют высокоскоростные атомы, падающие по нормали к поверхности. Следует отметить, что компьютерная модель не учитывала влияния высокоскоростной компоненты, которая может составлять $10\text{--}30\%$ в общем лазерно-инициированном плазменно-паровом потоке вещества. Энергия высокоскоростных ионов, а также атомов, образовавшихся в результате рекомбинации ионов, может достигать нескольких сотен электрон-вольт [1]. Вероятно, воздействие таких высокоскоростных частиц и обуславливало качественную структуру тонкопленочных покрытий MoSe_x , созданных импульсным лазерным осаждением в аргоне при давлении 2 Па без применения экрана [6].

Моделирование роста покрытий в условиях бомбардировки высокоскоростными атомами

Существенное влияние бомбардировки высокоскоростными атомами и ионами на структурообразование тонкопленочных покрытий MoSe_x подтверждается результатами компьютерного моделирования. Экспериментальные исследования [6] и моделирование лазерного факела показали, что в случае осаждения при умеренных значениях давления газа без применения экрана высокоскоростные атомы и ионы присутствуют в самом лазерном факеле и эффективно долетают до подложки. В случае осаждения в газе с применением экрана для инициирования высокоэнергетической бомбардировки растущего покрытия необходимо притягивать и ускорять ионы лазерного факела электрическим полем.

Моделирование роста покрытия в условиях бомбардировки высокоскоростными частицами проведено согласно методу, представленному в [6]. Этот метод, основанный на алгоритме решеточного кинетического Монте-Карло, КМК (KMC — Lattice Kinetic Monte Carlo) в трехмерной постановке, был дополнен стохастической моделью распыления и уплотнения приповерхностного слоя покрытия. При моделировании атом осаждаемого вещества с низкой (допороговой) энергией помещался в один из соседних узлов к атому покрытия, с которым произошло столкновение. Если налетающая частица (атом) обладала достаточно высокой энергией и вызвала распыление поверхности, то проводился анализ окружающей области, размер которой определяется протяженностью каскада столкновений $L_d = N_d a$, где N_d — число смещенных атомов, a — постоянная решетки.

На поверхности покрытия внутри этой области случайным образом выбирался один из атомов с наименьшим координационным числом и удалялся из покрытия, а налетающая частица помещалась под поверхность в один из свободных узлов решетки на расстояниях вплоть до L_d от точки столкновения. В расчетах было принято, что ускоренные электрическим полем ионы налетали по нормали к поверхности подложки. Доля ионов в общем падающем потоке частиц и размеры каскадов смещений варьировались при моделировании роста.

Для оценки протяженности каскада столкновений использовалась формула Кинчина–Пиза, согласно которой число смещенных атомов N_d зависит от энергии внедряющегося атома E_{impl} и эффективной пороговой энергии смещения E_d и рассчитывается по выражению $N_d = E_{impl}/2E_d$ [13]. Значение пороговой энергии смещения атомов в приповерхностной области существенно зависит от ряда факторов (дефектности структуры, химического состояния, локального окружения) и может составлять 10–20 eV. Если для оценки каскада принять значение $E_d \sim 10$ eV, то ионы с энергией $E_{impl} \sim 200$ eV могут вызвать смещение $N_d \sim 10$ атомов покрытия.

На рис. 7 представлены результаты моделирования структуры покрытий, образующихся при импульсном лазерном осаждении с применением противокапельного экрана без электростатического смещения и с приложением к подложке ускоряющего потенциала, равного -200 V. Геометрический размер показанного участка подложки составляет 300, а толщина покрытия — 120 межатомных расстояний. Для оценки реальных физических размеров фрагмента значение межатомного расстояния можно принять равным 0.3 nm. Угловые и энергетические распределения падающего потока атомов Mo и Se определялись по рассмотренным выше модельным результатам разлета лазерного факела за экран. Наилучший результат с точки зрения формирования плотной структуры и достаточно гладкого рельефа достигнут в случае, когда доля высокоскоростных частиц с энергией ~ 200 V составляла примерно 20%. При этом расчетная плотность покрытия увеличивается до 0.97 по сравнению со значением 0.74 для осаждения покрытия без электростатического смещения на подложке. Плотность покрытия оценивалась на основе расчета незаполненных узлов в модельной структуре.

Причиной образования пористых покрытий в условиях интенсивного рассеяния потока осаждаемого вещества в инертном газе является теневой эффект. Налетающие под углом к подложке атомы не могут занять находящиеся вне „линии прямой видимости“ свободные участки поверхности за уже выросшими неровностями и элементами нанорельефа покрытия. В рассматриваемой геометрической схеме осаждения с экраном при давлении аргона 2 Pa углы соударений с поверхностью не превышали 40° , поэтому образования отдельных наноэлементов, таких как наночастицы и столбчатые структуры [6], в покрытии не происходило. Для формирования таких изолированных наноструктур необходимо, чтобы значительная часть атомов осаждаемого

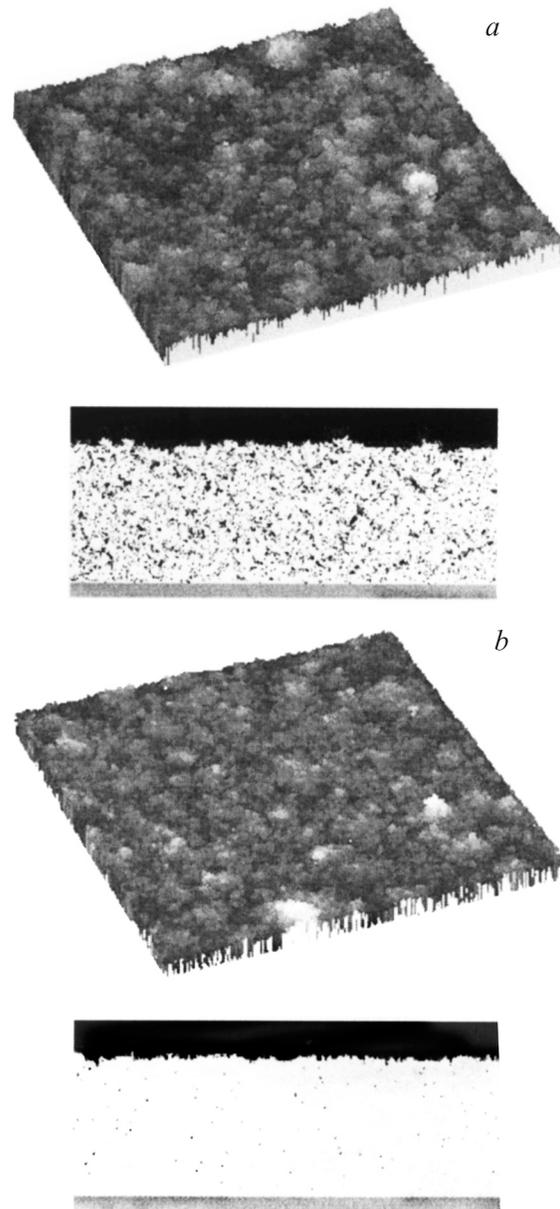


Рис. 7. Модельные структуры покрытия MoSe_x при осаждении с использованием экрана в аргоне при давлении 2 Pa (трехмерные изображения приповерхностного слоя и поперечные сечения): *a* — осаждение рассеянного потока атомов на подложку без электростатического смещения; *b* — осаждение в условиях ионного распыления поверхности при потенциале подложки -200 V. Участки подложки 300×300 , толщина покрытий 120. Геометрические размеры даны в межатомных расстояниях.

потока поступала на растущее покрытие под большими углами $\sim 60\text{--}70^\circ$ [14], что может происходить при достаточно высоких давлениях буферного газа (для аргона — более 10 Pa). Уплотнение модельной структуры при воздействии высокоскоростных частиц достигалось тем, что происходило удаление слабосвязанных атомов с поверхности и внедрение налетающих атомов в приповерхностный слой покрытия.

Выводы

При импульсном лазерном осаждении покрытий из диселенида молибдена установка экрана на пути разлета лазерно-иницированного потока вещества позволяет существенно снизить поток микро- и наноразмерных частиц в теньевую область. Для повышения эффективности рассеяния атомарного потока в теньевую область за экран может использоваться инертный газ — аргон. В случае осаждения без приложения к подложке электростатического смещения формировались покрытия с рыхлой структурой и развитой поверхностью. Приложение отрицательного потенциала порядка -200 V позволяло существенно улучшить качество наносимых покрытий.

Компьютерное моделирование разлета лазерно-иницированного потока атомов из мишени MoSe_2 показало, что за экраном могут изменяться химический состав осаждаемого покрытия, а также энергетический спектр и угловая диаграмма падающих на поверхность атомов. Установлено, что при этом реализуются условия для формирования менее плотной структуры и более развитого рельефа, чем в случае осаждения без применения экрана. Существенное влияние бомбардировки высокоскоростными частицами — атомами и ионами — на структурообразование тонкопленочных покрытий MoSe_x подтверждено результатами численных экспериментов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-02-12059-офи).

Список литературы

- [1] *Fominski V.Yu., Nevolin V.N., Romanov R.I. et al. // J. Appl. Phys.* 2001. Vol. 89. N 2. P. 1449–1457.
- [2] *Fominski V.Yu., Nevolin V.N., Romanov R.I. et al. // Tribology Letters.* 2004. Vol. 17. N 2. P. 289–294.
- [3] *Fominski V.Yu., Romanov R.I., Gusarov A.V. et al. // Surface and Coating Technology.* 2007. Vol. 201. P. 7813–7821.
- [4] *Walek S.D., Zabinski J.S., Donley M.S. et al. // Surface and Coatings Technology.* 1993. Vol. 62. P. 412–416.
- [5] *Shtansky D.V., Lobova T.A., Fominski V.Yu. et al. // Surface and Coatings Technology.* 2004. Vol. 183. P. 328–336.
- [6] *Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Гнедовец А.Г. и др. // ЖТФ.* 2009. Вып. 1. С. 118–124.
- [7] *Gnedovets A.G., Gusarov A.V., Smurov I. // J. Phys. D: Appl. Phys.* 1999. Vol. 32. N 17. P. 2162–2168.
- [8] *Itina T.E., Marine W., Autric M. // J. Appl. Phys.* 1997. Vol. 82. N 7. P. 3536–3542.
- [9] *Morozov A.A., Geretovszky Z., Szorenyi T. // J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. Vol. 41. P. 015 303.
- [10] *Krása J., Lorusso A., Doria D. et al. // Plasma Phys. Control. Fusion.* 2005. Vol. 47. P. 1339–1349.
- [11] *Bird G.A. Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows.* Clarendon Press. Oxford, 1994.
- [12] *Bogaerts A., van Straaten M., Gijbels R. // J. Appl. Phys.* 1995. Vol. 77. P. 1868–1874.
- [13] *Мейер Дж., Эрикссон Л., Дэвис Дж.* Ионное легирование полупроводников. М.: Мир, 1973. 296 с.
- [14] *Karabacak T., Wang G.-C., Lu T.-M. // J. Appl. Phys.* 2003. Vol. 94. N 12. P. 7723–7727.