

ОСАЖДЕНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИСТОЧНИКА КЛАСТЕРНОГО ПУЧКА

В.А. Батулин, А.Ю. Карпенко

*Институт прикладной физики НАН Украины,
Сумы, Украина*

E-mail: baturin@ipflab.ua; тел. +38(0542)33-22-50

Представлены экспериментальные результаты исследований тонких пленок, полученных путем осаждения кластерного пучка на подложки из кремния. Для синтеза пленок использовался источник кластерного пучка с лазерным испарением. Синтезировались металл-содержащие кластеры в потоках инертных и реактивных газов. Рост тонких пленок Ag и Zn на поверхности подложки из Si(100) при различных условиях изучался с использованием электронной микроскопии и обратного резерфордского рассеяния. Проведено сопоставление размеров зерна синтезированных пленок, измеренных разными методами.

ВВЕДЕНИЕ

Новые свойства, которые проявляются у кластеров и наноматериалов, собранных из них, породили значительный интерес в области генерации кластеров, их исследования и технологического применения. Объекты, созданные из кластеров, состоят из хаотически уложенных нанозерен определенных размеров. По свойствам они отличаются как от аморфных, так и от кристаллических структур, поскольку в них существует ближний порядок, зависимый от размера зерна и не существует дальнего - из-за хаотической укладки. Сами по себе кластеры содержат от двух до нескольких тысяч атомов и представляют собой промежуточное звено между отдельными атомами, молекулами и объёмными телами или жидкостью. Их свойства немонокотным образом зависят от размера кластера и подобны свойствам атомных ядер (например, структура оболочки и магические числа). Добавление или вычитание одного атома в кластере может привести к значительному изменению его свойств. Атомы, образующие кластеры, имеют определённую структуру, и если эта структура замкнута, то кластер обладает повышенной стабильностью [1]. Развитие науки о кластерах привело к их интенсивному исследованию и применению в различных областях, включая химию, медицину, электронику и нанотехнологии [2]. Использование нанотехнологий в области электронных устройств позволит создать приборы, основанные на новых физических принципах. Так, например, применение эффекта кулоновской блокады, а именно, блокирование прохождения электрона через квантовую точку, при комнатных температурах требует получения пленок с малыми частицами порядка 1 нм. Таким образом, атомные кластеры предлагают один из путей в развитии одноэлектронных приборов. Применение кластерного пучка в комбинации с изменяемыми условиями среды осаждения может привести к отличию возникших квантово-размерных эффектов от процессов, происходящих при обычном росте пленки [3]. Как результат, могут быть получены наноразмерные покрытия с новыми физическими свойствами (например, изменение оптических свойств у кластерных покрытий).

1. ИСТОЧНИК КЛАСТЕРНОГО ПУЧКА

В настоящее время существует довольно большое количество технологий, позволяющих генерировать кластеры и кластерные пучки, а также получать кластерные покрытия и материалы [4]. Среди них довольно привлекательными являются методики осаждения кластерных пучков с низкими энергиями. Кластеры могут быть получены при помощи теплового испарения [5] или лазерной абляции [6], которые сопровождаются конденсацией в инертном газе. Уменьшение кинетической энергии кластеров происходит за счет их охлаждения во время сверхзвукового расширения. При осаждении таких частиц на подложку вероятность их фрагментации будет небольшой, что приведёт к росту наноструктурированной пленки в результате процессов коалесценции кластеров.

В этой работе представлены наши первые результаты по исследованию покрытий, осажденных на подложки с применением источника кластерного пучка. Для экспериментов использовался источник внешнего исполнения, разработанный в Институте прикладной физики НАН Украины [7]. Это импульсный источник с лазерным испарением мишени, в котором кластерные ионы получают при сверхзвуковом расширении лазерной плазмы. Схематическое изображение кластерного источника показано на рис. 1.

Для стабильной работы такого источника необходимо обеспечить следующие условия:

а) стабильные импульсные потоки буферного газа носителя (так как длительность и высота газового импульса являются значительными факторами, влияющими на получение устойчивых кластерных пучков);

б) наличие в источнике области для расширения плазмы, полученной в результате лазерной абляции мишени, которая вовлекается в поток газа носителя и свободно расширяется в высоковакуумную область, во время чего происходит дальнейшее существенное охлаждение пучка (геометрия канала роста существенно влияет на размеры полученных кластеров, их температуры и интенсивность потока) [8];

в) постоянное перемещение мишени для предотвращения прожигания и увеличения углублений в мишени (это важно для получения устойчивых кластерных пучков).

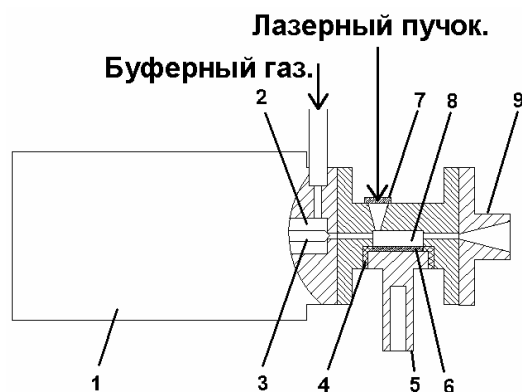


Рис. 1. Продольное сечение источника кластеров: 1 - электромагнитный клапан; 2 - камера высокого давления; 3 - запорная игла; 4 - тефлоновая вставка; 5 - вращающийся подложкодержатель; 6 - мишень; 7 - вход лазерного пучка; 8 - камера подготовки; 9 - расширительный конус

Для получения импульсных потоков буферного газа носителя используются соленоидные короткоимпульсные клапаны 1 сменной конструкции, позволяющие получать высокоинтенсивные газовые потоки с длительностями от 30 до 300 мкс в зависимости от конструкции и обладающие высокой крутизной переднего фронта. Один из вариантов конструкции такого клапана описан в [9]. Импульс газа направлен по оси источника в камеру 8. В пределах этой камеры смесь буферного газа и плазмы остывает и формирует область супернасыщенности, которая стимулирует кластерную нуклеаризацию. В дальнейшем смесь буферного газа и кластеров испаренного вещества расширяется через сопло 9 в камеру высокого вакуума, где формируется сверхзвуковой пучок. Плазма в источнике получается при помощи АИГ(Nd)-лазера, работающего в режиме модуляции добротности. Лазерный импульс с длиной волны 1064 нм, длительностью 20 нс, средней энергией 6 мДж/имп фокусируется системой линз на мишень 6. Диски мишени наклеиваются на подложкодержатель 5, вращающийся на вакуумном уплотнении. Газовый клапан синхронизируется с лазером с точностью до нескольких микросекунд при регулировке временных задержек между событиями срабатывания клапана и испарения. Схема запуска клапана использует импульсы, вырабатываемые в предпусковом механизме источника питания импульсного лазера. Типичные задержки при синхронизации клапана с лазером составляют от 200 до 2000 мкс в зависимости от материала мишени, давления на входе импульсного клапана и необходимого размера кластеров.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Общая схема установки показана на рис. 2. Кластерный источник примыкает к вакуумному объему, состоящему из двух камер, соединённых между со-

бой коническим скиммером, отделяющим источник от камеры осаждения. Каждая из камер откачивается турбомолекулярным насосом со скоростью откачки 100 л/с. Скиммер позволяет поддерживать градиент давления между вакуумными объемами и коллимирует пучок, который в дальнейшем попадает на нагреваемый подложкодержатель в камере осаждения, либо ионизируется и регистрируется манометром [10], или монополюсным масс-спектрометром. Во время работы импульсного кластерного источника в рабочем объеме второй камеры не происходит значительных скачков давления остаточного газа и оно поддерживается на уровне $4 \cdot 10^{-4}$ Па.

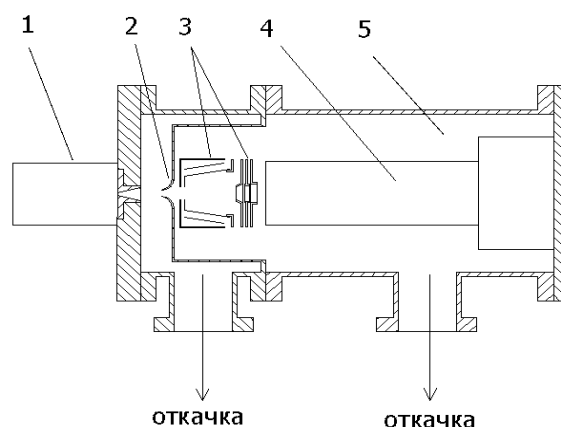


Рис. 2. Схематическое изображение установки с источником: 1 - кластерный источник с короткоимпульсным клапаном; 2 - скиммер; 3 - источник ионов и система формирования пучка; 4 - монополюсный масс-спектрометр; 5 - камера осаждения

3. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК

В первых экспериментах по получению тонкопленочных покрытий, проводимых с источником кластеров, использовались подложки из никеля для получения покрытий из углеродных кластеров. Спектр кластеров измерялся на монополюсном масс-спектрометре (рис. 3).

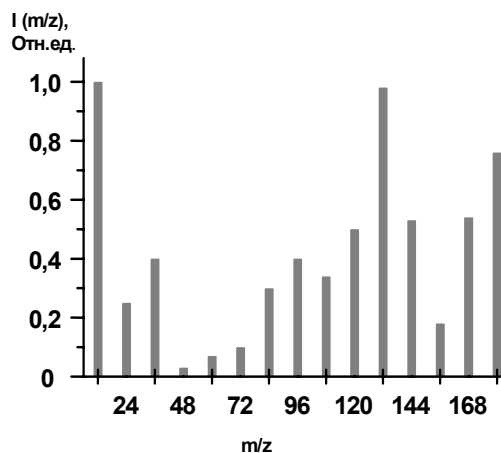


Рис. 3. Спектр малых кластеров углерода, полученный на монополюсном масс-спектрометре MX 7304

Тонкие пленки, нанесенные на подложки, изучались при помощи электронной микроскопии. Исследуя снимки, было обнаружено, что помимо небольших углеродных кластеров источник испускает и большие макрочастицы, работая при определенных условиях в микрокапельном режиме. Такие режимы с возникновением аэрозольных частиц наблюдались и при испарении серебряных мишеней (рис. 4).

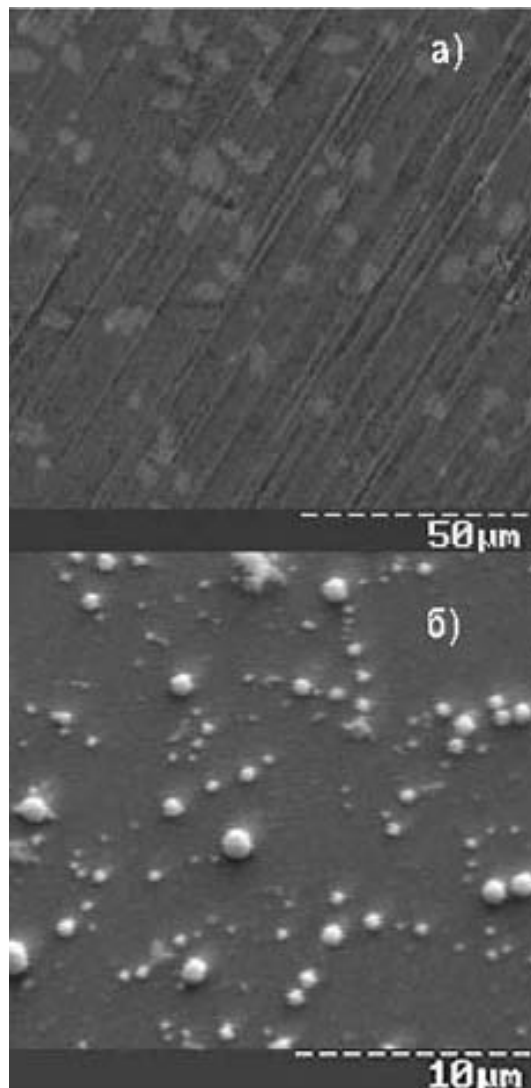


Рис. 4. Аэрозольные частицы на подложках: а) - углеродные частицы на никелевой подложке; б) - макрочастицы серебра на кремнии. Снимки сделаны на растровом электронном микроскопе

Возникновение макроскопических аэрозольных частиц связано с высокой плотностью образовавшихся кластеров, что приводит к преобладанию процессов рекомбинации кластерных ионов и их агрегации.

При получении кластерных потоков из сопла можно использовать в качестве газа носителя реактивный газ или его смеси с инертным газом. Это даёт возможность получения пучков сложных соединений в результате взаимодействия такого газа с испаренным веществом.

Нами были начаты исследования, посвященные синтезу в потоках инертных и реактивных газов но-

сителей атомных молекулярных кластеров, содержащих металлы. Обычно такие кластеры состоят из атомов чистого металла, смеси металлов или неметаллических компаундов (карбидов, оксидов, нитридов). На первых этапах работы мы получали пучки, содержащие Ag и Zn, вовлеченные в потоки таких газов, как Ar и O₂, с их дальнейшим осаждением на подложки из монокристаллического кремния. Рост тонких пленок Ag и Zn на Si(100)-поверхности при различных условиях изучался при помощи электронной микроскопии и обратного рассеяния в условиях сверхвысокого вакуума. Для возможности измерений содержания кислорода в полученных покрытиях применялась методика резонансного упругого обратного рассеяния на кислороде. При этом использовался 3.045 МэВ пучок ⁴He⁺ на 6 МэВ ускорителе Пеллетрон в Институте Макса Планка, Штутгарт.

На рис. 5 показаны некоторые спектры обратного рассеяния, полученные для покрытий, содержащих Ag и Zn, где стрелками указаны кинематические границы парциальных спектров от различных элементов.

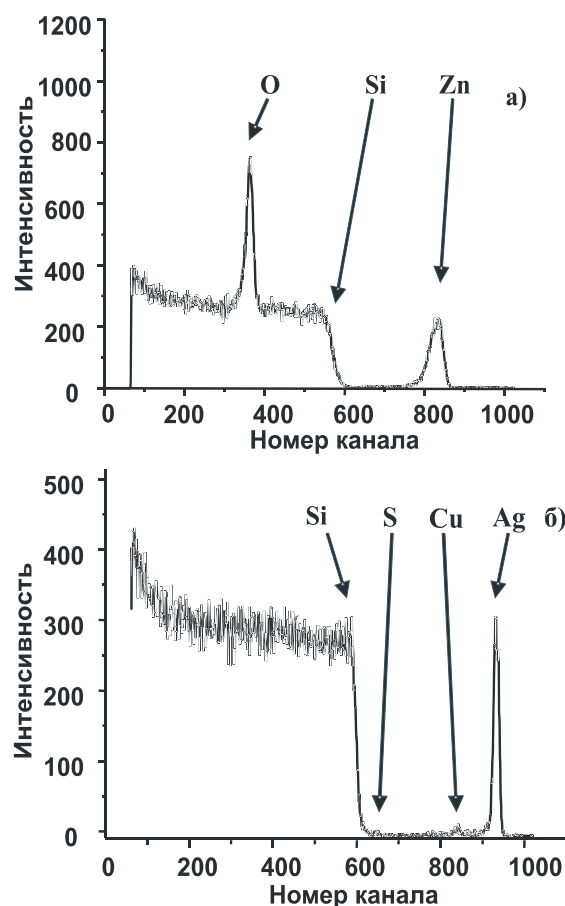


Рис. 5. Энергетические спектры ионов ⁴He⁺ с начальной энергией 3,050 МэВ, обратно рассеянные от тонких пленок на кремниевой пластине. Стрелками указаны кинематические границы парциальных спектров от различных элементов. Покрытие получено вовлечением цинковой плазмы в кислородсодержащую струю газа (а); покрытие получено при распылении мишени из серебряно-медного сплава в струю аргона(б)

Высокая чувствительность метода обратного рассеяния позволяет обнаруживать следы элементов загрязнений. Так на спектре (см. рис.5, б) можно различить пик, соответствующий сере. Известно, что на поверхностях различных металлов могут образовываться пленки, специфические только для них. Например, на серебре очень часто появляется пленка сернистых соединений серебра. Особенно активное образование сернистых пленок происходит при воздействии сероводорода на серебро во влажной среде. Наличие пика серы на спектре, снятом с серебряного покрытия, свидетельствует о наличии такой пленки, которая образовалась за время хранения образца.

Одной из основных проблем при осаждении кластеров является их дальнейшая судьба после падения на поверхность. Частицы могут фрагментировать или проникать в глубь поверхности, а также образовывать агрегации кластеров или кластерных фрагментов, диффундируя по поверхности. Поверхностная морфология покрытий изучалась при помощи снимков, сделанных на растровом электронном микроскопе. Рис.6,а демонстрирует пример образования агрегаций размерами в десятки нанометров из серебряных частиц на поверхности кремниевой пластины, которые в дальнейшем подвергаются процессам коалесценции, объединяясь в островки с размерами порядка 100 нм (см. рис. 6,б).

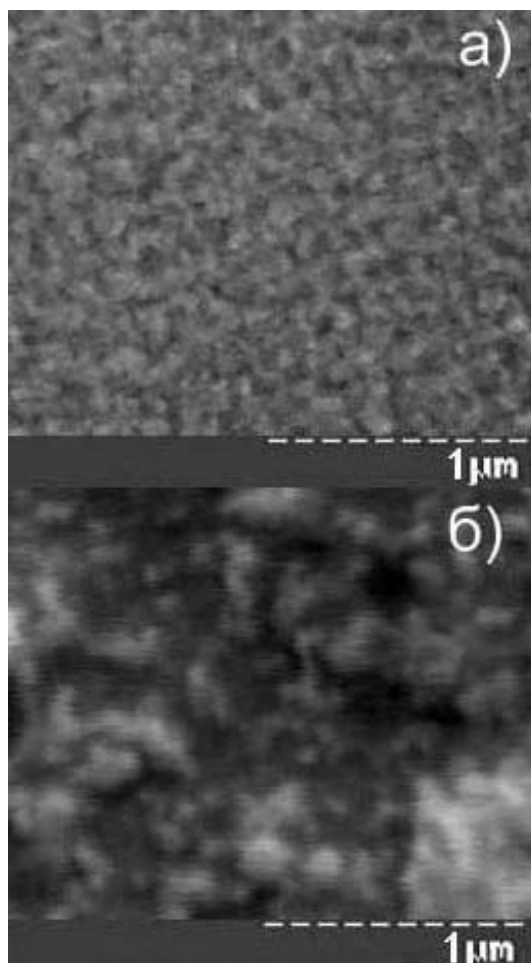


Рис.6. Наночастицы серебра на поверхности кремния

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Обработка спектров обратного рассеяния позволила получить эффективный профиль распределения концентрации металлов в покрытиях по глубине образца. Оценка максимальной концентрации кислорода в слоях, полученных при вовлечении металлической плазмы в кислородсодержащий поток газа носителя, дала возможность извлечь информацию о приблизительном стехиометрическом составе соединений. В зависимости от режимов осаждения были получены пленки ZnO_x с $x = 0,15 \dots 2,0$. Для примера (рис. 7) показана зависимость распределения концентрации Zn и Si от глубины d в образце с тонкой пленкой ZnO_x на подложке Si(100), полученная путем обработки спектров обратного рассеяния. При этом максимальная концентрация кислорода в слое составляет 29 ат.%. Смещение максимума распределения концентрации у Zn в сторону кремния свидетельствует о наличии пористой структуры у покрытия.

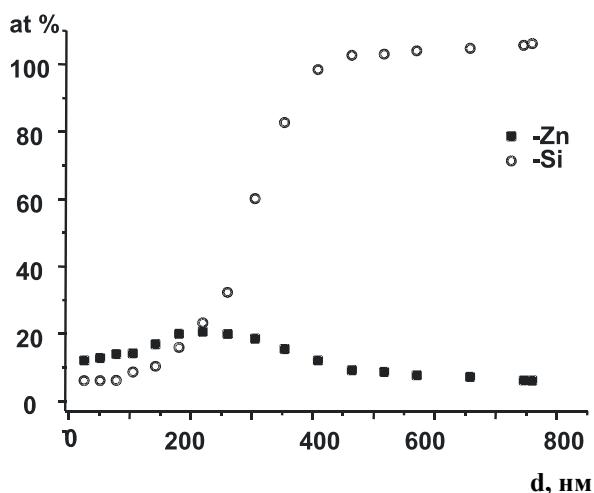


Рис. 7. Зависимость распределения концентрации Zn и Si от глубины d в образце с тонкой пленкой ZnO_x на подложке Si(100), полученная путем обработки спектров обратного рассеяния. Максимальная концентрация кислорода в данном слое составляет 29 ат%

Оценка средней толщины покрытий, содержащих серебро по величине ширины пиков на полувысоте, показала в среднем одинаковые значения толщины, равные ~ 100 нм, для пленок с разной концентрацией серебра на поверхности кремния, но полученных за одинаковое количество газовых импульсов. На рис.8 приведены зависимости распределения концентрации Ag от глубины d для случаев с разным содержанием концентрации серебра на поверхности образца.

Сопоставляя эти данные с результатами измерений на растровом электронном микроскопе (см. рис. 6,б), можно прийти к заключению, что на поверхности образцов при одном и том же времени экспозиции формируются тонкопленочные покрытия, содержащие серебро и состоящие из монослоя зерен с размерами порядка 100 нм.

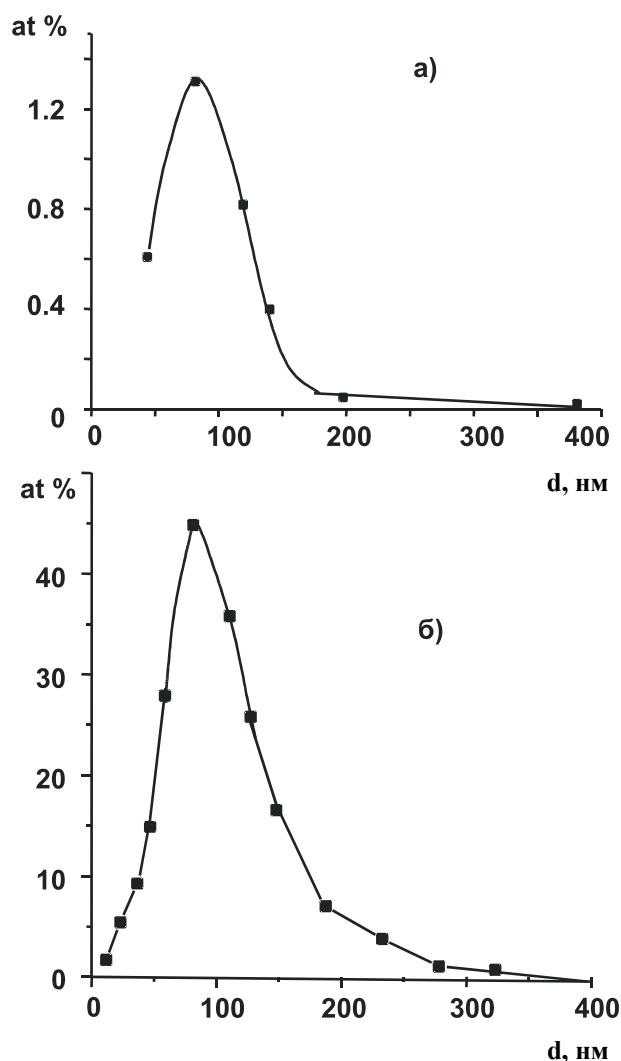


Рис. 8. Зависимости распределения концентрации Ag от глубины d в образцах с меньшей (а) и большей (б) концентрациями серебра на поверхности кремниевых пластин

ВЫВОДЫ

В работе были приведены первые результаты по осаждению и исследованию тонкопленочных покрытий с использованием источника кластерного пучка. Обработка спектров обратного рассеяния позволила получить эффективный профиль распределения концентрации металлов в покрытиях по глубине образца и оценить максимальную концентрацию кислорода в слоях, полученных при вовлечении металлической плазмы в кислородсодержащий поток газа носителя. Это дало возможность

извлечь информацию о приблизительном стехиометрическом составе соединений. При помощи снимков, сделанных на растровом электронном микроскопе, изучена поверхностная морфология покрытий. Сопоставление размера зерен в пленках с использованием обоих методов исследования показало, что покрытия, содержащие серебро, были сформированы из монослоя зерен с размерами порядка 100 нм. Дальнейшее продолжение работ по получению и исследованию пленочных покрытий с использованием источника кластерного пучка позволит провести сравнительный анализ различных режимов осаждения пленки для выбора оптимального режима синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. Свойства кластерных ионов // *УФН*. 1989, т. 159, в. 1, №9, с.45-81.
2. И.П. Суздаев, *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов*. М.: КомКнига, 2006.
3. A. Perez et al. Cluster assembled materials: A novel class of nanostructured solids with original structures and properties // *J.Phys.D: Appl. Phys.* 1997, v. 30, p. 709.
4. H. Pauly. Atom, Molecule and Cluster Beams. Vol. 2 Cluster Beams, Fast and Slow Beams, Accessory Equipment, and Applications. NewYork: Springer, 2000.
5. W.A. de Heer. The Physics of Simple Metal Clusters // *Rev. Mod. Phys.* 1993, v. 65, p. 611.
6. R.E.Smalley. Laser studies of metal cluster beams // *Laser Chem.* 1983, v. 2, p. 167-184.
7. В.А. Батулин, А.Ю.Карпенко. Источник кластерного пучка внешнего исполнения с лазерным испарением для широкого применения // *ВАНТ*. 2006, № 5, с. 218-221.
8. J.R. Heath, Y. Liu, S.C. O'Brian, Q.L. Zhang, R.F. Curl, F.K. Tittel, R.E. Smalley. Semiconductor cluster beams: One and two color ionization studies of Six and Gex // *J. Chem. Phys.* 1985, v. 83, p. 5520.
9. В.А. Батулин, А.Ю.Карпенко и др. Быстродействующий импульсный газовый клапан для источника кластерного пучка // *ПТЭ*. 2004, №3, с. 156-160.
10. В.А. Батулин, А.Ю. Карпенко, С.В. Колинко. Простая методика измерения коротких газовых импульсов // *Вісник СумДУ*, 2004, №8 (67), с.138-143.

Статья поступила в редакцию 10.04.2009 г.

ОСАДЖЕННЯ ТОНКОПЛІВЧНИХ ПОКРИТТІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ДЖЕРЕЛА КЛАСТЕРНОГО ПУЧКА

В.А. Батурич, О.Ю. Карпенко

Приведені експериментальні результати досліджень тонких плівок, одержаних методом осадження кластерного пучка на підкладинки з кремнію. Для синтезу плівок було використано джерело кластерного пучка з лазерним випарюванням. Синтезувались кластери на основі металів в потоках інертних та реактивних газів. Ріст плівок Ag та Zn на поверхні підкладинки з Si (100) при різних умовах їх синтезу вивчався за допомогою електронної мікроскопії та резерфордівського зворотного розсіювання. Проведено порівняння розмірів зерна синтезованих плівок, виміряних різними методами.

DEPOSITION OF THIN-FILM COATING WITH USE OF CLUSTER BEAM SOURCE

V.A. Baturin, A.Yu. Karpenko

The experimental results of researches of thin films obtained by a deposition of a cluster beam onto silicon substrates are submitted in the work. For synthesis of the films the source of a cluster beam with laser vaporization was used. Metallized clusters in the flows of inert and reactive gases were synthesized. The growth of thin films Ag and Zn on the surface of Si (100) substrate under different conditions, was studied with usage of a electron-microscope and Rutherford backscattering. The comparison of crystal grain sizes of synthesized films measured by various methods was carried out.