

Напыление цинковых пленок лазерным методом

В.К.Гончаров, Г.А.Гусаков, М.В.Пузырев

Найдены условия воздействия лазерного излучения на цинковую мишень, при которых в эрозионных факелах не формируются крупные капли материала лазерной мишени, и получены нанопленки цинка с минимальным содержанием крупных частиц на поверхности. Определены структура поверхности, а также толщина и оптические характеристики цинковых пленок в зависимости от плотности мощности воздействующего на цинковую мишень лазерного излучения. Найден порог испарения для цинковой мишени под действием наносекундных лазерных импульсов.

Ключевые слова: лазерно-плазменное осаждение, наноразмерные цинковые пленки, эрозионная лазерная плазма.

1. Введение

Прозрачные гибкие проводники являются важными компонентами современных электронных и оптоэлектронных устройств, например интерактивной электроники, солнечной энергетики, вживляемых медицинских приборов и различных роботизированных систем. Таким образом, задача получения однородных наноразмерных покрытий при низких температурах, не превышающих температуру размягчения материала подложки, и без последующей операции отжига является весьма актуальной, особенно при напылении покрытий на полимерные подложки.

Одним из наиболее перспективных способов получения наноструктурированных пленок является метод импульсного лазерного осаждения [1], при использовании которого происходит распыление мишени в вакууме импульсами лазерного излучения и осаждение материала мишени на подложку. Достоинствами этого метода является простота реализации, а также одинаково хорошее испарение всех химических элементов, содержащихся в мишени [2]. При испарении мишеней в определенных условиях можно получить пленку необходимого стехиометрического состава.

Для реализации многих технологических процессов важно, чтобы осаждаемые металлические покрытия были однородными и на поверхности формируемой пленки находилось минимальное число застывших капель металла.

Известно, что формирование жидкокапельной фазы в лазерных эрозионных факелах металлов может быть обусловлено тремя механизмами [3–7].

В результате гидродинамического механизма формируются самые крупные жидкие капли [3–5]. Их размер зависит от многих факторов – от пространственно-времен-

ной формы лазерных импульсов, условий фокусировки, чистоты материала мишени, типа металла. Диаметр таких частиц составляет 1–100 мкм.

За счет объемного парообразования формируются частицы материала мишени (в зависимости от условий лазерного воздействия) диаметром 0.04–1 мкм [6].

При облучении металлических мишеней одиночными лазерными импульсами малой длительности в эрозионном лазерном факеле частицы материала мишени в основном формируются вследствие конденсации продуктов разрушения [7]. Их диаметр обычно составляет 40–60 нм.

При наличии синергетических процессов, когда лазерные импульсы воздействуют на металлические мишени в частотном режиме, в эрозионном лазерном факеле могут формироваться частицы конденсированной фазы материала мишени за счет всех трех механизмов. При этом преобладание того или другого механизма зависит от условий воздействия (энергии в отдельном лазерном импульсе, условий фокусировки, частоты следования лазерных импульсов, скорости перемещения лазерного пучка по поверхности мишени и др.).

В настоящее время есть несколько способов формирования эрозионных лазерных факелов с минимальным содержанием крупных капель частиц материала лазерной мишени.

Одним из самых простых способов является установка экрана в зоне основного потока продуктов разрушения лазерной мишени [8]. Однако этот метод предполагает использование только частиц, находящихся на периферии эрозионного лазерного факела, и наличие буферного газа в вакуумной камере. В результате пленки напыляются медленными частицами, скорость которых соизмерима со скоростью частиц при термораспылении. Скорость осаждения покрытий существенно снижается, и в ряде случаев не обеспечивается требуемая адгезия покрытия к материалу подложки.

В [9] на основе изучения динамики эрозионного лазерного факела предложен метод устранения крупных капель за счет установки диафрагмы, которая задерживает крупные капли и пропускает плазменный факел [10]. В этом случае основные продукты разрушения лазерной мишени эффективно участвуют в напылении пленок. В

В.К.Гончаров, Г.А.Гусаков, М.В.Пузырев. Институт прикладных физических проблем им. А.Н.Севченко Белорусского государственного университета, Белоруссия, 220045, Минск, ул. Курчатова, 7; e-mail: puzyrev@bsu.by

Поступила в редакцию 11 декабря 2013 г., после доработки – 13 июня 2014 г.

[11] предложен метод устранения крупных капель, для чего на пути эрозионного факела помещают вращающийся диск с отверстием, использующим малую скорость таких капель. При этом отверстие в диске должно синхронизироваться с высокоскоростной компонентой эрозионного факела, и тогда более медленные крупные частицы будут задерживаться на диске. В [12] предложен метод скрещенных лазерных факелов, когда два лазерных пучка направляются на две мишени под разными углами и эрозионные факелы пересекаются под некоторым углом. В результате упругого и неупругого столкновений наиболее быстрых частиц формируется новый плазменный факел, свободный от крупных капель.

Более эффективный метод получения эрозионных лазерных факелов без крупных капель предложен в [13]. Он основан на формировании эрозионного лазерного факела одним лазерным пучком и на доиспарении жидкокапельных частиц лазерной мишени вторым лазерным пучком, направленным перпендикулярно эрозионному факелу.

Из приведенных методов устранения крупных капель три последних метода являются наиболее эффективными. Однако все они не лишены недостатков. Необходимо учитывать, что метод устранения частиц с помощью вращающегося диска с отверстием предполагает синхронизацию момента появления лазерного факела с моментом появления отверстия во вращающемся диске. Так как вращение диска принципиально не синхронизируемо, то опорный импульс синхронизации должен формироваться самой системой вращения диска. В этом заключается практическая сложность данного метода. Кроме того, данная система менее стабильна по сравнению с электронными системами. Для реализации двух последних методов необходимо использовать два лазера. Это накладывает на технологию напыления дополнительные условия, связанные с приобретением довольно сложной и дорогостоящей техники. Система ее синхронизации также сложна. Следует отметить, что пучок излучения от одного лазера можно разделить на два и с помощью сложной оптической системы направить каждый из них в требуемое место. Однако при этом необходимо использовать более высокоэнергетичный (а следовательно, более дорогой) лазер. Таким образом, разделение излучения на две составляющие не сильно упрощает задачу.

В связи с этим цель настоящей работы – найти такие режимы воздействия лазерного излучения на металлы, при которых в зоне воздействия не формируется слой жидкого металла и в эрозионный факел не поступают крупные капли материала мишени за счет гидродинамического механизма, а также разработать достаточно простой метод лазерно-плазменного осаждения пленок с помощью одного лазера, без дополнительной оптической системы и без жесткой синхронизации механической и оптической систем. Это существенно упростит технологию получения наноразмерных пленок и сделает ее более дешевой.

2. Эксперимент

Для осаждения пленок применялся импульсный YAG: Nd³⁺-лазер LS-2137 (Lotis-III) с длиной волны $\lambda = 1064$ нм и длительностью импульса на полувысоте $\tau = 20$ нс. Частота следования лазерных импульсов составляла 10 Гц, длительность осаждения – 1 ч. Мишень, изготовленная из технически чистого цинка, устанавливалась

под углом 45° к оси лазерного пучка. В качестве подложек использовались кремний и стекло. Осаждение проводилось в вакууме при давлении остаточных газов $\sim 10^{-3}$ Па или в атмосфере воздуха. Подложки располагались параллельно поверхности мишени, расстояние L между подложкой и мишенью составляло 25 или 100 мм. Мишень вращалась со скоростью 2 об./мин, чтобы предотвратить образование на ее поверхности глубокого кратера, что может сказаться на пространственной форме эрозионного факела. Эрозионный след на мишени представлял собой окружность диаметром 15–20 мм различной ширины (в зависимости от типа мишени и условий эксперимента).

Структура поверхности пленок изучалась на растровых электронных микроскопах LEO 1455 VP (Carl Zeiss, Германия) и S-4800 (Hitachi, Япония). Толщина покрытий определялась при помощи профилометра (Talystep, США). Спектральные характеристики осажденных пленок в диапазоне 200–900 нм исследовались с использованием спектрофотометра Cary300 (Varian, США). Параметры эрозионного кратера на поверхности мишени регистрировались оптическим микроскопом МКТФ-1.

3. Обсуждение полученных результатов

Для эффективного осаждения металла важно знать пороговую плотность мощности лазерного излучения, при которой начинается интенсивное испарение материала мишени. Так как распределение энергии по сечению лазерного пучка близко к гауссову, следует определиться с оценкой некоторой усредненной плотности мощности лазерного излучения при разрушении мишени. В качестве средней плотности мощности лазерного излучения нами использовалось отношение энергии лазерного импульса к его длительности и площади лазерного пятна на поверхности мишени. Следует отметить, что при этом максимальная плотность мощности с учетом гауссова распределения энергии в пятне приблизительно в три раза превышает среднее значение. В наших экспериментах средняя плотность мощности лазерного импульса P_d изменялась в диапазоне 9.9×10^7 – 8.9×10^8 Вт/см². При этом с учетом гауссова распределения энергии в лазерном пятне максимальная плотность мощности P_D изменялась от 3×10^8 до 2.7×10^9 Вт/см².

Для оценки пороговой плотности мощности лазерного излучения нами были измерены линейные размеры эрозионных кратеров, образующихся на поверхности мишени в результате воздействия лазерного излучения с различной плотностью мощности. Эксперименты показали, что при одной и той же энергии лазерного импульса, равной 140 мДж, и диаметре пятна облучения $d_s \sim 1$ мм диаметр кратера составлял 1.25 мм, при $d_s = 2$ мм – 1.4 мм, а при $d_s = 3$ мм – 0.4 мм, что связано с уменьшением P_D с ростом диаметра лазерного пятна. При диаметре лазерного пучка 3 мм плотность мощности на краях пятна оказывается недостаточной для начала эффективного испарения материала мишени. С уменьшением диаметра лазерного пучка до 1 мм локальная плотность мощности лазерного излучения возрастает приблизительно в 10 раз, и ее уже хватает для начала испарения материала мишени даже в периферийной части лазерного пятна. Кроме того, при большей плотности мощности за время действия лазерного импульса вследствие теплопроводности и значительного градиента температур прогревается область на значительном расстоянии от зоны облучения. В результа-

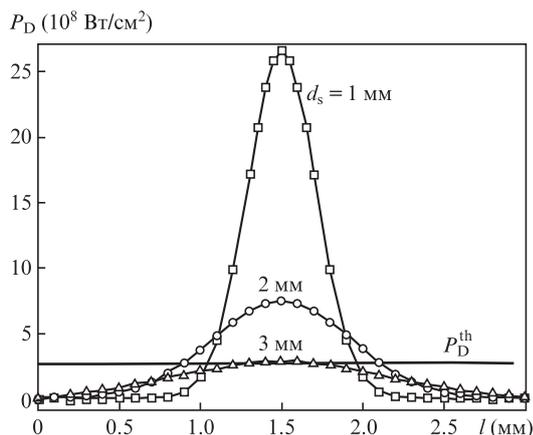


Рис.1. Распределение плотности мощности лазерного излучения вдоль диаметра пятна облучения при различных значениях d_s .

те диаметр эрозионного кратера превышает диаметр лазерного пятна. На основании описанных выше данных с учетом гауссова распределения энергии в пятне (рис. 1) можно сделать вывод, что для цинка пороговая плотность мощности $P_D^{th} = 2.7 \times 10^8 \text{ Вт/см}^2$, что соответствует $P_d = 0.9 \times 10^8 \text{ Вт/см}^2$.

Наночастицы жидкокапельной фазы материала мишени, формирующиеся в эрозионном факеле вследствие объемного парообразования, а также конденсационного механизма, увлекаются потоком ионов и атомов материала мишени. При попадании на поверхность подложки они формируют нанопленку.

Частицы, сформированные в эрозионном факеле за счет гидродинамического механизма, имеют достаточно большой диаметр ($d = 1-15 \text{ мкм}$) и значительно меньшие скорости по сравнению со скоростями атомов и ионов. Эти частицы, достигая поверхности подложки, формируют неравномерный рельеф осажденной пленки.

В связи с этим необходимо определить режимы осаждения металлических пленок, при которых на их поверхности будет содержаться минимальное количество крупных частиц. На рис.2 приведены фотографии цинковых пленок, полученные с помощью электронного микроскопа при различных условиях осаждения. На рис.3 представлена зависимость общего числа частиц на поверхности пленки от средней плотности мощности воздействующего лазерного излучения. Из приведенных результатов следует, что число частиц на поверхности пленки снижается с уменьшением средней плотности мощности лазерного излучения, причем при малых значениях P_d вблизи порога испарения цинка удается получить практически бескапельные пленки.

На рис.4 представлены распределения частиц по размерам (0.1–5 мкм) при различных условиях экспериментов. Видно, что с увеличением размеров число частиц уменьшается. В реальности на снимках встречаются частицы больших размеров, но достаточно редко. Частиц с размером менее 0.1 мкм значительно больше. Эти частицы увеличивают скорость роста осаждаемого покрытия и не влияют на равномерность поверхности осаждаемого покрытия. Видно также, что при уменьшении P_d число частиц на 1 см^2 (N) на поверхности пленки уменьшается.

Эксперименты (кривые 1–3) проведены при расстоянии между подложкой и лазерной мишенью $L = 100 \text{ мм}$. Для проверки влияния расстояния от подложки до мише-

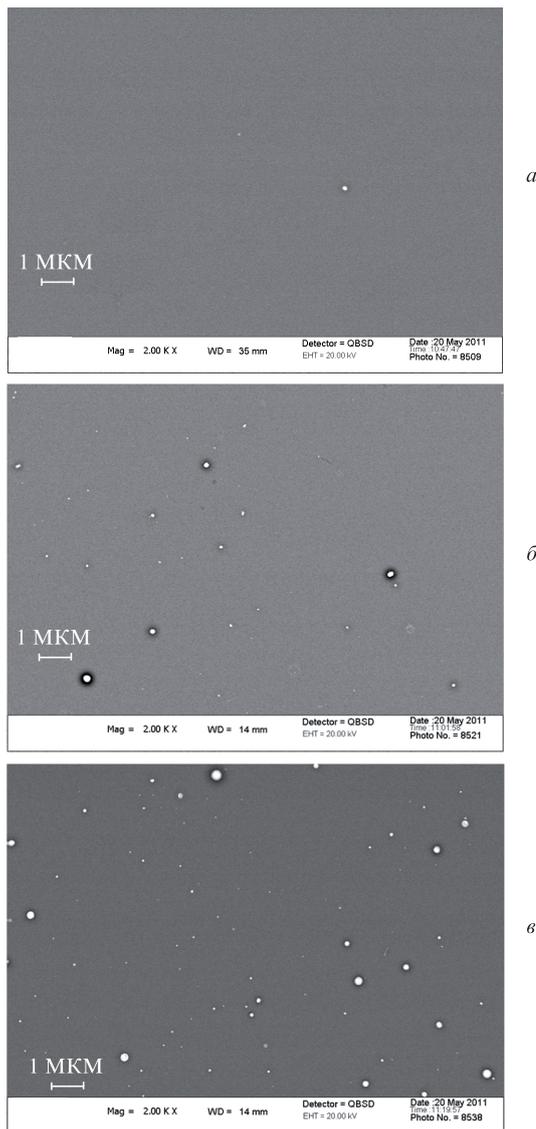


Рис.2. Поверхность цинковой пленки при $P_d = 0.99 \times 10^8$ (а), 2.2×10^8 (б) и $8.9 \times 10^8 \text{ Вт/см}^2$ (е).

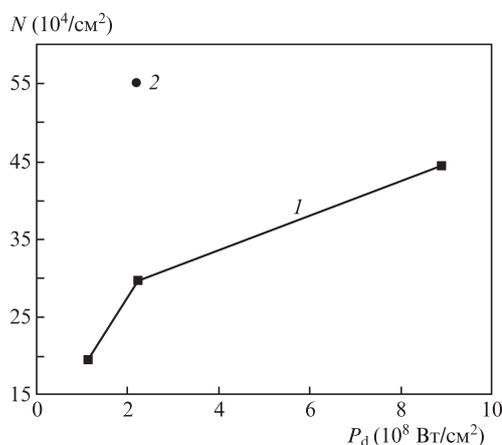


Рис.3. Зависимости числа частиц N на 1 см^2 от P_d при $L = 100$ (1) и 25 мм (2).

ни на число осаждаемых на поверхности пленки частиц был сделан дополнительный эксперимент, в котором подложка была установлена на расстоянии 25 мм от цинко-

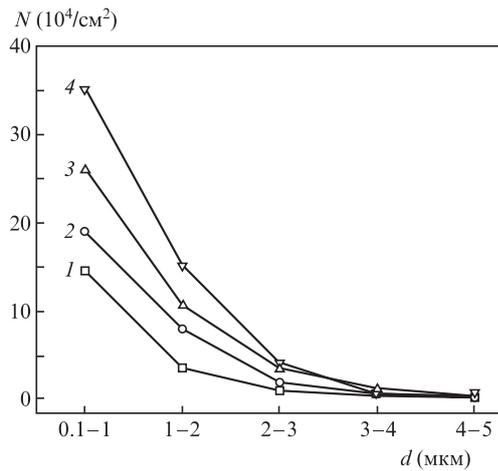


Рис.4. Зависимости распределения плотности частиц по размерам d от $P_d = 1.1 \times 10^8$ (1), 2.2×10^8 (2) и 8.9×10^8 Вт/см² (3) при $L=100$ мм и от $P_d = 2.2 \times 10^8$ Вт/см² (4) при $L=25$ мм.

вой мишени. Как показывает рис.4 (кривая 4), при уменьшении расстояния между подложкой и мишенью число крупных частиц увеличивается.

Это может быть связано с тем, что крупные частицы, сформированные за счет гидродинамического механизма, разлетаются в эрозионном факеле под меньшими углами к поверхности цинковой мишени, чем остальными продуктами разрушения [9]. При увеличении расстояния от поверхности мишени до подложки концентрация крупных частиц в факеле уменьшается, а следовательно, уменьшается число частиц на поверхности подложки. Однако при этом снижается и скорость осаждения металлических пленок.

Поскольку скорость осаждения пленки изменяется в зависимости от плотности мощности лазерного излучения, были измерены толщины осажденных пленок при различных условиях эксперимента. Полученные результаты представлены на рис.5. Как показывают эксперименты, зависимость толщин осажденных пленок от плотности мощности лазерного излучения близка к линейной.

Для изучения влияния параметров лазерного излучения на энергетические характеристики цинковой плазмы проводились времяпролетные зондовые измерения по методике работы [14]. В качестве ионного зонда использовалась медная пластина 20×20 мм. Расстояние между мишенью и коллектором во всех экспериментах составляло 10 см. Сигнал с зонда регистрировался скоростным осциллографом Tektronix TDS 2022B.

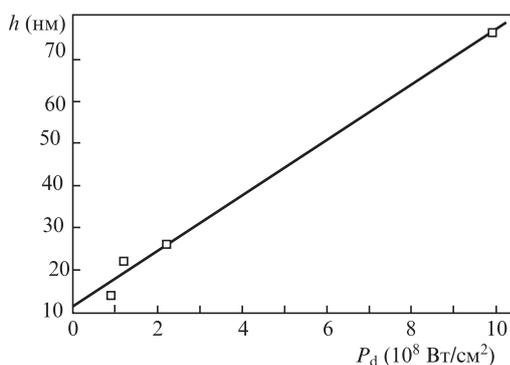


Рис.5. Зависимость толщины h осажденных пленок от P_d для цинковой мишени.

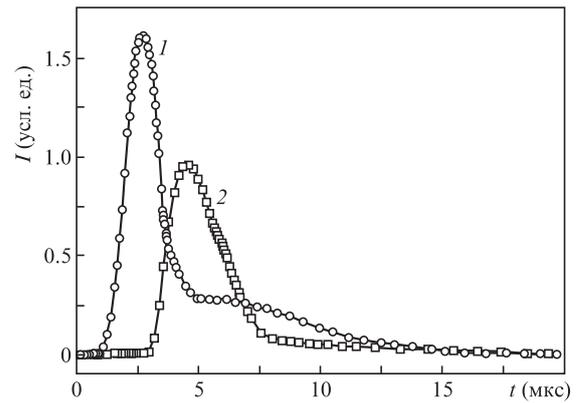


Рис.6. Временные зависимости ионного тока эрозионной плазмы на зонде при $P_d = 8.9 \times 10^8$ (1) и 2.2×10^8 Вт/см² (2).

На рис.6 приведены зависимости ионного тока с зонда от времени. Воздействие на цинковую мишень проводилось лазерными импульсами с различной средней плотностью мощности. Необходимо отметить, что при малой $((1-1.5) \times 10^8$ Вт/см²) средней плотности мощности лазерного излучения ионный ток через зонд не регистрируется. Отсюда следует, что вблизи пороговых значений P_d с поверхности цинковой мишени испаряются преимущественно нейтральные частицы. В диапазоне $P_d = (1.8-10) \times 10^8$ Вт/см² ионный ток через зонд регистрируется четко, причем для максимальных плотностей мощности, исследованных в нашем эксперименте, плазменный факел содержит выраженный фронт быстрых ионов, за которым следует широкий «хвост» медленных частиц. Это согласуется с результатами работы [15], где рассматриваются времяпролетные характеристики ионов в плазме многих металлов, в том числе цинка. Подобная картина наблюдалась и в [14] для случая лазерной эрозии графита. Авторы [14] связывают данный эффект с ускорением частиц в результате поглощения части энергии лазерного импульса плазменным факелом. Таким образом, можно предположить, что ионизация продуктов лазерной эрозии цинковой мишени происходит преимущественно вследствие поглощения части энергии лазерного излучения парогазовым облаком, образующимся над поверхностью мишени. При малой плотности мощности лазерного излучения плотность паров цинка над поверхностью мишени мала, поглощение лазерного излучения в парогазовом облаке незначительно и, как следствие, мала степень ионизации эрозионного факела.

На основании результатов времяпролетных измерений, приведенных на рис.6, нами были также сделаны оценки средней энергии ионов в цинковой плазме для различных значений P_d . Средняя энергия ионов рассчитывалась при помощи выражения

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \frac{\int_0^{\infty} m[u(t)]^2 I(t) dt}{\int_0^{\infty} I(t) dt} = \frac{mL^2}{2} \frac{\int_0^{\infty} t^{-2} I(t) dt}{\int_0^{\infty} I(t) dt},$$

где $I(t)$ – ионный ток через зонд; m – масса ионов; $u(t) = L/t$ – скорость ионов.

Показано, что при $P_d = (2.2-10) \times 10^8$ Вт/см² кинетическая энергия частиц в эрозионном факеле с увеличением плотности мощности лазерного излучения растет от 134 до 360 эВ. Из проведенных оценок следует, что благо-

даря низкой температуре плавления и малой энергии сублимации цинка такой энергии ионов уже достаточно для активации различных ионно-стимулированных процессов на поверхности осаждаемой пленки. Однако изучение влияния энергетических характеристик цинковой плазмы на структуру и характеристики осаждаемых пленок должно быть более детальным и требует отдельного исследования.

Так как осажденные пленки визуально прозрачны, были измерены их спектральные характеристики. На рис.7 в различных масштабах представлены спектральные характеристики коэффициента потерь (экстинкции) при разных условиях осаждения. Видно, что максимальные потери наблюдаются у пленок, осажденных при повышенных плотностях мощности воздействующего лазерного излучения, что может быть связано как с толщиной пленки, так и с наличием на ее поверхности крупных частиц материала мишени.

При малой плотности мощности излучения на подложке формируется тонкая цинковая пленка без капель на поверхности, и потери излучения на ней вследствие рассеяния и поглощения минимальны (рис.7, кривая 1). При увеличении плотности мощности воздействующего лазерного излучения на поверхности цинковой пленки появляются мелкие капли. Коэффициент потерь таких пленок определяется не только их большей толщиной, но и рассеянием на осажденных каплях. Согласно теории Лява–Ми (Love–Mie) основные потери излучения в этом случае определяются рассеянием, интенсивность которого пропорциональна $1/\lambda^4$, где λ – длина волны излучения. Поэтому при увеличении плотности мощности воздействующего лазерного излучения пропускание осажденных

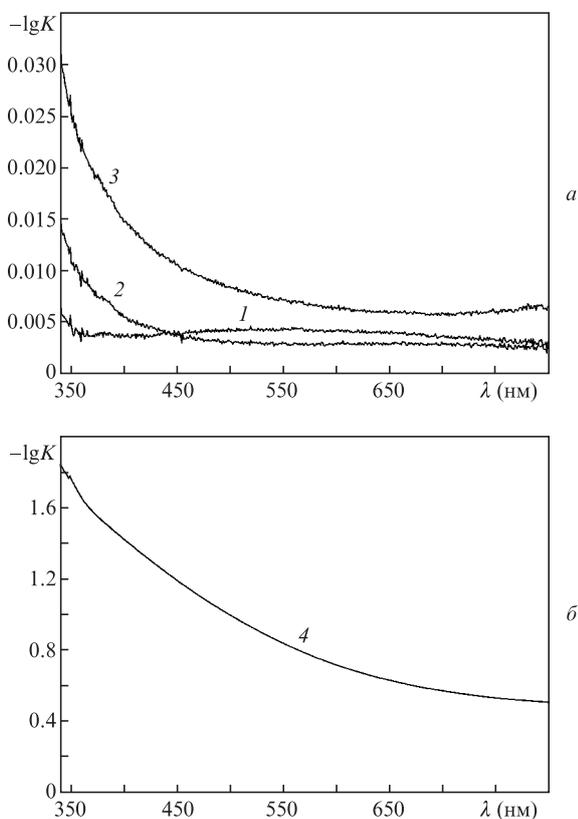


Рис.7. Спектральные характеристики относительного коэффициента потерь K осажденных пленок при $P_d = 0.99 \times 10^8$ (1), 1.2×10^8 (2), 2.2×10^8 (3) и 8.9×10^8 Вт/см² (4).

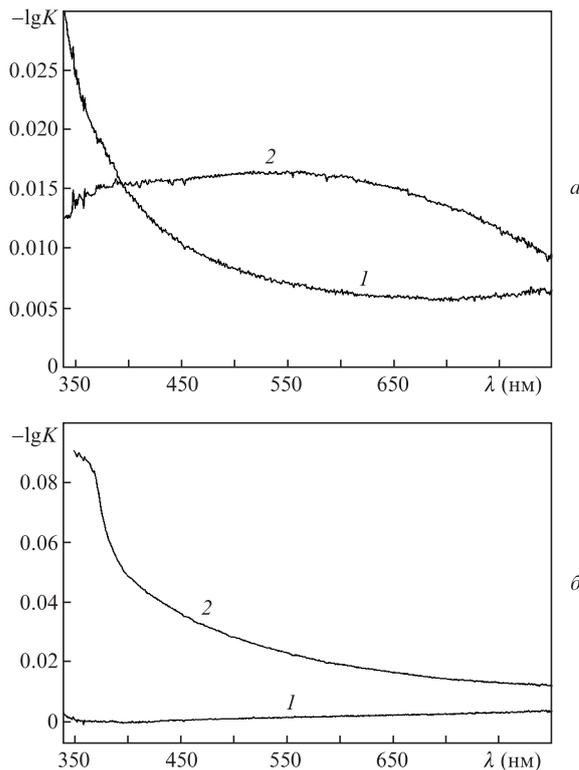


Рис.8. Спектральные характеристики относительного коэффициента потерь K осажденных пленок при воздействии лазерного излучения с плотностью мощности 2.2×10^8 Вт/см² на цинковую мишень при $L = 100$ (1) и 25 мм (2) в вакууме (а) и в атмосфере воздуха (б).

пленок уменьшается, особенно в коротковолновой области спектра (рис.7, кривые 2, 3, 4).

На рис.8,а приведены спектральные характеристики цинковых пленок, осажденных при разных расстояниях между лазерной мишенью и подложкой. С уменьшением расстояния на подложку попадает большее количество жидких капель, формирующихся в эрозионном лазерном факеле за счет гидродинамического механизма, т. к. такие капли движутся под небольшими углами к поверхности мишени [9]. В этом случае размеры капель превышают длину волны света, и потери света определяются уже не зависимостью, пропорциональной $1/\lambda^4$, а комплексным показателем преломления массивной цинковой мишени. Поэтому в коротковолновой области спектра коэффициент потерь для такой пленки изменяется более плавно, а общий его рост по сравнению с пленкой, осажденной при $L = 100$ мм, определяется увеличением числа крупных капель на поверхности пленки и большей ее толщиной, т. к. в этом случае эрозионный лазерный факел меньше разлетается и плотность продуктов эрозии в нем выше.

В результате пленки, осажденные при меньших расстояниях L , имеют большую оптическую плотность, а качество их хуже из-за внедренных жидких капель.

В экспериментах при низком вакууме было обнаружено значительное увеличение коэффициента потерь осажденных цинковых пленок в коротковолновой области. Для подтверждения этого было исследовано осаждение цинковой пленки при различных расстояниях между мишенью и подложкой в воздухе при атмосферном давлении (рис.8,б). Выявлено, что в этом случае кроме цинковой пленки на подложку интенсивно наносится и пленка ZnO. Для пленки, осажденной при $L = 25$ мм, в спектрах

потерь проявляется край собственного поглощения ZnO при длине волны 337 нм (рис.8,б). Это заметно в коротковолновой области спектра осажденной пленки. При удалении подложки от мишени пленка практически не осаждается, поскольку продукты лазерной эрозии материала мишени при атмосферном давлении до подложки не долетают.

4. Заключение

Найдены условия воздействия лазерного излучения на цинковую мишень, при которых крупные капли материала мишени в эрозионных факелах не формируются, и предложен простой метод осаждения нанопленок цинка на подложку с минимальным содержанием крупных частиц на ее поверхности.

Определена пороговая плотность мощности лазерного излучения, при которой начинается интенсивное испарение цинка. По нашим данным она составляет 2.7×10^8 Вт/см².

Показано, что толщина осажденных пленок в нашем случае имеет линейную зависимость от плотности мощности воздействующего лазерного излучения.

Показана принципиальная возможность синтеза пленок ZnO с помощью предложенного метода.

1. Коноплев Б.Г., Агеев О.А. *Изв. ЮФУ. Технич. науки*, **89** (12), 165 (2008).
2. Caricato A.P., Creti A., Luchesa A., Lomascolo M., Martino M., Rella R., Valerini D. *Laser Phys.*, **21** (3), 588 (2011).
3. Уляков П.И. *ЖЭТФ*, **52** (3), 820 (1967).
4. Путренко О.И., Янковский А.А. *ЖПС*, **15** (4), 596 (1971).
5. Анисимов С.И., Имас Я.А., Романов Г.С., Ходыко Ю.В. *Действие лазерного излучения большой мощности на металлы* (М.: Наука 1970).
6. Гончаров В.К. *ИФЖ*, **74** (5), 87 (2001).
7. Гончаров В.К., Козадаев К.В. *ИФЖ*, **83** (1), 1 (2010).
8. Kinoshita K., Ishibashi H., Kobayashi T. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 417 (1994).
9. Гончаров В.К., Козадаев К. В., Пузырев М.В., Славашевич Д. Л. *ИФЖ*, **81** (2), 211 (2008).
10. Гончаров В.К., Козадаев К.В., Пузырев М.В. *Лазерный способ получения суспензий наночастиц металлов с помощью пространственного сепарирования*. Патент РБ на изобретение № 10974 от 05.07.2008.
11. Буримов В.Н., Жерихин А.Н., Попков В.Л. *Квантовая электроника*, **23** (1), 73 (1996).
12. Gorbunov A., Tselev A., Pompe W. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **3688**, 351 (1999).
13. Гончаров В.К., Пузырев М.В. *Квантовая электроника*, **24** (4), 329 (1997).
14. Bulgakova N.M., Bulgakov A.V., Bobrenok O.F. *Phys. Rev. E*, **62** (4), 5624 (2000).
15. Наводворский О.А. *Автореферат докт. дис.* (Шатура, ИПЛИТ, 2012).