Развитие метода лазерно-плазменного напыления в ИПЛИТ РАН и перспективы его применения в нанотехнологиях

Новодворский О.А., Храмова О.Д., Лотин А.А., Паршина Л.С., Рочева В.В., Хайдуков Е.В., Черебыло Е.А.

Изложены результаты исследования процесса напыления и отработки технологии напыления тонких пленок и исследования уникальных свойств тонкопленочных структур, создаваемых методом импульсного лазерного напыления (ИЛН) в ИПЛИТ РАН. Метод позволяет создавать сверхтонкие пленки металла, в которых наблюдаются классический и квантовый размерный эффекты, а также осуществлять неравновесное легирование полупроводниковых пленок из твердой и газовой фазы. Рассмотрены размерные и квантово-размерный эффект в тонких пленках металлов, процессы создания эпитаксиальных структур n- и p-типа на базе ZnO, двумерных магнитных полупроводниковых структур субнанометровых толщин.

Первые эксперименты по созданию лазерной плазмы были проведены в 60-х годах практически одновременно с появлением импульсных лазеров. Непрекращающиеся с тех пор интенсивные исследования лазерной плазмы выявили различные области ее применения. Для напыления тонких пленок и пленочных структур абляционная лазерная плазма начала использоваться в начале 70-х годов [1]. В течение прошедших десятилетий это направление достаточно интенсивно развивалось. К числу успехов в этом направлении безусловно следует отнести разработку технологии напыления рентгеновских зеркал [2] и напыление пленок из высокотемпературных сверхпроводников $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [3,4].

1. С.В.Гапонов, Н.Н.Салащенко. Электронная промышленность, №1, 11-20, 1976.
2. S.V.Gaponov, S.A.Gusev, B.M.Luskin et al. Opt.Comm., **38**, 7-9, 1981.
3. D.Dijkamp, T.Venkatesan.Appl.Phys.Lett., **14**, 619-621, 1987.
4. V.N.Denisov, V.N.Mavrin, V.B.Podobedov et al. Solid State Comm., **69**, 743-745, 1989.

К проблеме напыления пленок из высокотемпературных сверхпроводников $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ сотрудники ИПЛИТ РАН (тогда НИЦТЛ АН) подключились практически сразу после образования института [5].

5. Багратаствили В.Н., Жерихин А.Н., Соболь Э.Н. Лазерное напыление высокотемпературных сверхпроводников //Труды X Всесоюзной конференции «Динамика разреженных газов», 1989.-Москва.

Было установлено, что при испарении мишени из высокотемпературных сверхпроводников $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ с низким коэффициентом поглощения благодаря испарению вещества с поверхности температура там оказывается ниже, чем внутри мишени, поэтому разрушение носит характер теплового взрыва. В результате в факеле присутствует большое количество твердых и жидких микрочастиц. В связи с этим выгодно проводить лазерное напыление с помощью коротковолновых, например, эксимерных лазеров [6].

6. Жерихин А.Н. Лазерное напыление тонких пленок. Итоги науки и техники. Серия: Современные проблемы лазерной физики, М.:ВИНИТИ, 1990,107с.

В ИПЛИТ РАН решались многие задачи и проблемы лазерно-плазменного напыления.

Основные достижения сотрудников Института в этой области:

1. Разработана технология напыления ВТСП пленок YBCO и структур YBCO/алмазоподобная пленка. Это позволило изготовить субмикронные пленочные структуры из ВТСП материалов и СКВИД‘ы, работающие при температуре жидкого азота.
2. Оптическим и электрическим методами (Методом лазерно индуцированной флуоресценции (ЛИФ) и методом электрического зонда Ленгмюра) исследованы параметры разлетающейся плазмы.
3. Исследована и решена проблема капель в факеле.
4. На основе результатов исследования параметров разлетающейся плазмы были сформулированы технические требования для лазерных напылительных установок. В дальнейшем эта работа вылилась в разработку и создание двух модификаций лазерных напылительных комплексов.
5. Сверхтонкие пленки висмута и тантала, полученные методом импульсного лазерного напыления, позволили экспериментально наблюдать квантовый эффект Холла в металлических структурах.

Работы по теме опубликованы в ведущих мировых научных журналах и имеют высокий уровень цитируемости.

О.В.Бояркин, В.Н.Буримов, В.С.Голубев, и др. Распределение иттрия по скоростям в лазерной плазме, возникающей при распылении $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ мишени. Известия Академии наук, серия физическая, т.57, N12, стр.90- 98, 1993

БуримовВ.Н., Жерихин А.Н., Попков В.Л. Квантовая электроника, 23, №1, 73-75 (1996).

А.Н.Жерихин, Г.Ю.Шубный, Л.Н.Жерихина и др. «Импульсное лазерное напыление квантоворазмерных пленок висмута», Поверхность, 2000, №6. СС.79-83.

Novodvorsky O.A., Khramova O.D., Wenzel C. et al. // Optics and Lasers in Engineering. 2000. Vol. 32 №5. P. 449-457.

Новодворский О.А., Филиппова Е.О., Храмова О.Д. и др. Квантовая электроника. 2001. Т.31. № 2. С. 159-163.

O.A.Novodvorsky, O.D.Khramova, C.Wenzel, J.W.Bartha, E.O.Filippova Characterization of erosion plume after ablation of copper and tantalum targets by Excimer laser irradiation Journ. Appl. Phys.,v.94, №5, p.3612-25 (2003).

Новодворский О.А., Храмова О.Д., Венцель К., Барта Й.В «Размерные эффекты статической проводимости в тонких пленках тантала» Журнал Технической Физики, № 6 с 42-45, (2005)

В. Я. Панченко, О. А. Новодворский, В. С. Голубев, Наука и технологии, 39, 4 (2006).

В.Я.Панченко, О.А.Новодворский, В.С.Голубев Создание высококачественных нанометровых пленок по технологии Лазерно-плазменного напыления. Перспективные материалы, Специальный выпуск, сентябрь 2007, в 2-х томах СС. 39-52.

Сущность метода импульсного лазерно-плазменного напыления тонких пленок.

Метод создания лазерной абляционной плазмы состоит в следующем: на поверхность мишени фокусируется лазерное излучение. В результате локального нагрева мишени происходит испарение вещества и образуется плазменный факел. Этот процесс получил название лазерная абляция, а плазменный факел называется абляционной лазерной плазмой. Свойства абляционной лазерной плазмы весьма специфичны, и некоторые из них не могут быть достигнуты в других источниках.

Нагревающее лазерное излучение фокусируется в пятно сравнительно малого диаметра ($d \leq$ 0,1 мм), поэтому лазерная плазма характеризуется малыми начальными линейными размерами ~ 0,1 мм. Малые линейные размеры лазерной плазмы приводят к тому, что в ней существуют большие градиенты плотности и температуры; кроме того, по тем же причинам в лазерной плазме находится малое количество вещества ~ $10^{-7} \div 10^{-6}$ г. Благодаря высокой мощности падающего лазерного излучения, для лазерной плазмы характерна высокая скорость ввода энергии от 10^8 Вт в случае наносекундных лазерных импульсов, и до 10^{13} Вт при использовании ультра коротких импульсов. Плотность мощности падающего излучения может превышать 10^{20} Вт/см^2. Как следствие этого, температура абляционной лазерной плазмы может достигать больших значений ~ 1 кэВ.

В настоящий момент уже хорошо известно, что абляционная плазма является существенно нестационарным и неравновесным объектом. На стадии взаимодействия плазмы с лазерным импульсом в первую очередь нагреваются электроны, и уже от них энергия передается более тяжелым ионам. В результате электронная температура плазмы T_e существенно опережает ионную температуру T_i. Выравнивание температур T_e и T_i весьма долгий процесс из-за большой разницы масс электронов и ионов, и время установления равновесия может превышать длительность лазерного импульса.

Современные тенденции в микроэлектронике требуют создания качественных пленок нанометровых толщин, постоянно повышаются требования к однородности и гладкости поверхности получаемых структур. Для выращивания пленок требуемого качества перспективен метод лазерно-плазменного напыления, т.к. в процессе роста участвуют высокоэнергетические частицы плазмы, что позволяет получать сплошные пленки с высокой эпитаксией и кристаллическим совершенством.

В ИПЛИТ РАН разработан метод лазерно-плазменного осаждения, в котором впервые применено изменение энергетического спектра и степени ионизации лазерного эрозионного факела, что позволяет решить задачу получения пленок с необходимыми структурными характеристиками. Существенное различие скоростей капель, атомов и ионов в лазерной плазме позволило использовать механический фильтр для предотвращения попадания капель на поверхность выращиваемой пленки. Применение такого фильтра значительно улучшает морфологию пленок. Получено свидетельство на полезную модель и подана заявка на патент.

В созданных нами установках лазерного напыления тонких пленок в качестве мишени применяются диски из необходимых материалов (металлы, сплавы, полупроводниковые кристаллы, керамики, и составные мишени). Плотность энергии лазерного излучения Φ на поверхности мишени в различных процессах изменяется от 1 до 22 Дж/см^2 при изменении расстояния между линзой и мишенью, т. е. при изменении размеров пятна фокусировки. Плоскости мишени и подложки, как правило, параллельны друг другу и отклонены на 20 ° от вертикали. Расстояние между ними может составлять от 25 до 120 мм. ВЧ возбуждение буферного газа осуществляется генератором с частотой 50 – 100 кГц.

Лазерные напылительные комплексы были созданы на базе эксимерных и твердотельных лазеров и вакуумных установок ВУП-4, ВУП-5 и УСУ-4 отечественного производства. При использовании метода ИЛН реализованы некоторые его модификации, обеспечивающие повышение качества кристаллической структуры пленки и стабильность ее параметров:

1. Использование сепаратора частиц позволяет устранить попадание капель и кластеров на пленку в процессе роста.

2. При облучении эрозионного факела мощным ИК излучением CO_2 лазера в методе ИЛН осуществляется управление энергетическим спектром факела, играющим определяющую роль в процессе роста пленки. Высокие энергии частиц (до 100 эВ) обеспечивают возможность стехиометрического роста пленки.

3. Контролируемое изменение состава буферного газа и управление степенью возбуждения и ионизации частиц буферного газа высокочастотным разрядом в методе ИЛН позволяет осуществлять легирование возбужденными атомами и ионами из газовой фазы.

4. Реализована модифицированная схема перекрещенных пучков, обеспечивающая осаждение без капель и без кластеров.

Существенное различие скоростей капель и атомной составляющей лазерной плазмы позволяет использовать механический фильтр для предотвращения попадания капель на поверхность выращиваемой пленки [14,15]. Применение такого фильтра значительно улучшает морфологию пленок. Для этого на пути разлета плазмы устанавливается быстро вращающийся диск с отверстием. Вращение диска синхронизировано с работой лазера, который осуществляет абляцию, т.е. импульс излучения попадает на мишень в момент, когда отверстие располагается напротив подложки. После пролета ионов и атомов через отверстие диск перекрывает оставшуюся часть факела, препятствуя попаданию капель на пленку. Для расчета параметров фильтра были определены скоростные распределения капель и атомов в плазменном факеле. Установлено, что капли при абляции керамических мишеней имеют скорости менее 150 м/с и обладают широким разбросом по размеру (от 0.5 до 3 мкм). Были изготовлены и испытаны фильтры скоростей двух конструкций. Один фильтр представляет собой диск-обтюратор диаметром 140 мм с прямоугольным отверстием на краю размером 10x10 мм. Вращение диска и запуск лазера были синхронизованы так, чтобы в момент лазерного импульса отверстие располагалось напротив подложки. При скорости вращения диска более 6000 об./мин поверхность напыляемой пленки становится свободной от капель. Время открытого состояния обтюратора при этом не превышает 265 мкс. Второй фильтр скоростей был изготовлен в виде диска диаметром 120 мм, по краям которого располагалось 30 лопаток размером 20 x 15 мм. Длинная сторона лопаток была перпендикулярна плоскости диска, а короткая направлена по радиусу. Для полного удаления капель необходима скорость вращения более 15000 об/мин. Для этой конструкции в отличие от первой не нужна синхронизации лазерных импульсов с вращением диска с лопатками.

Возможности метода ИЛН

1. Напыление сверхтонких пленок (минимальная толщина 0,3-0,5 нм).

2. Регулируемая температура подложки (от 77 К до 1300 К).

3. Простой и надежный метод контроля толщины пленки (точность 0,2 нм).

4. Большой диапазон скоростей осаждения (0,01 – 1 нм/имп).

5. Конгруэнтность испарения многокомпонентной мишени (керамики, сплавы).

Преимущества лазерно –плазменного метода напыления пленок

I. Наличие в плазме высокоэнергетичных частиц обеспечивает:

1.Низкую температуру роста пленок (высокую подвижность частиц на подложке).

2. Мягкие требования на вакуум (Рабочий вакуум 10-7 мм.рт.ст.).

3. Дополнительные центры нуклеации. (Напыление ультратонких сплошных пленок).

II. Конгруэнтное испарение мишени обеспечивает:

напыление многокомпонентных ВТСП пленок,

многокомпонентных сплавов (Co-Ni-Fe-Si-B) и др.

III. "Плазменное" зеркало обеспечивает стабилизацию количества вынесенного за один лазерный импульс вещества от импульса к импульсу.

IV. Высокая плотность частиц в плазменном факеле позволяет осуществлять технологию при умеренном значении вакуума (10^{-6} - 10^{-7} мм.рт.ст.)

Для сравнения N(1/см^3) = 10^8 – 10^{10} при МЛЭ (MBE) и 10^{12} - 10^{14} в ИЛН (PLD).

Недостатки метода

1. Образование микрочастиц: ухудшение морфологии пленок.

МЕТОДЫ УСТРАНЕНИЯ:

1) **пересекающиеся пучки;**
2) **сепараторы;**
3) **испарение излучением;**
4) **подбор параметров процесса (плотность излучения на мишени, давление газа).**

2. Наличие частиц высоких энергий:

Рождение дефектов.

Образование интерсоединений на границах слоев.

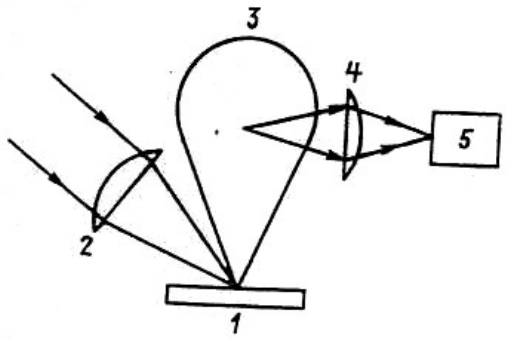
МЕТОДЫ УСТРАНЕНИЯ:

1) **уменьшение энергии частиц буферным газом;**
2) **подбор параметров процесса (плотность излучения на мишени, давление газа).**

МЕТОДЫ ДИАГНОСТИКИ ФАКЕЛА

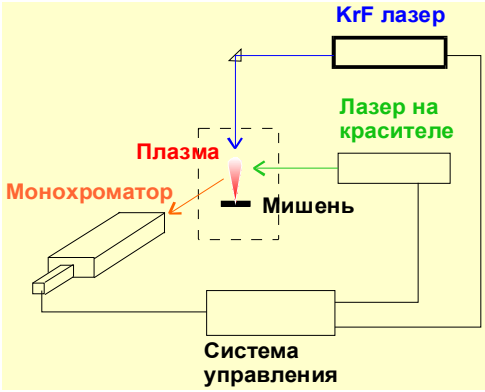
(оптические и электрические)

1. Метод эмиссионной спектроскопии.

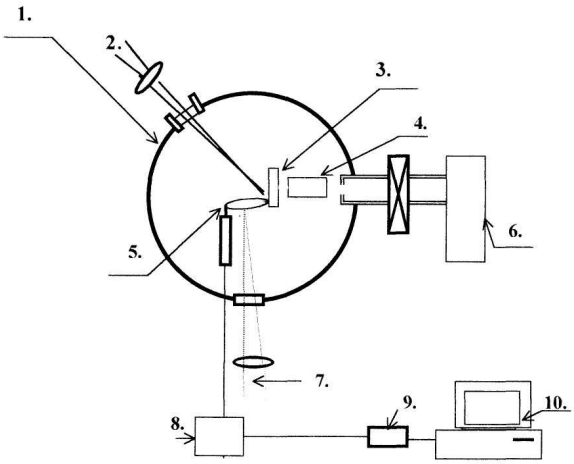


1 – мишень, 2 – фокусирующая линза, 3 – плазменный факел, 4 – собирающая система, 5 – спектральный прибор

2. Метод лазерно индуцированной флуоресценции

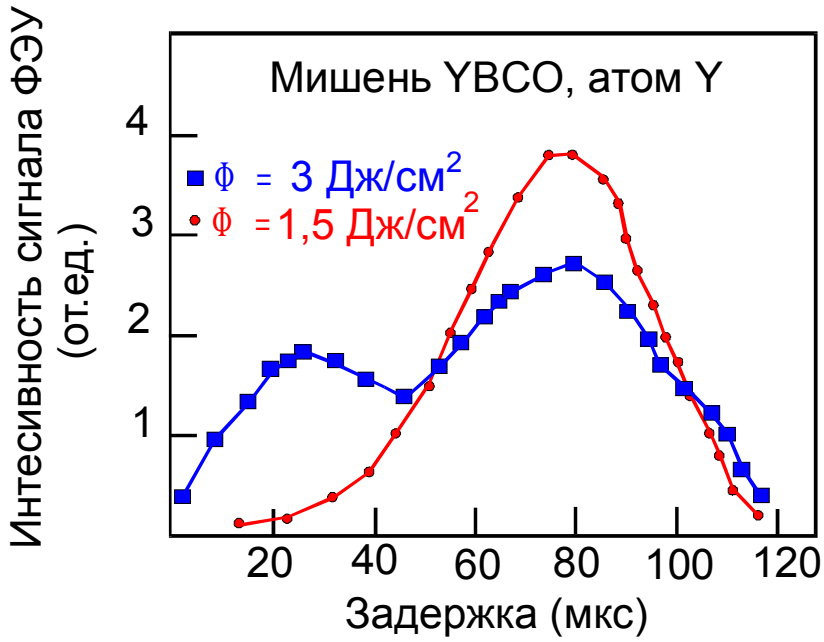


3. Метод зонда Ленгмюра.

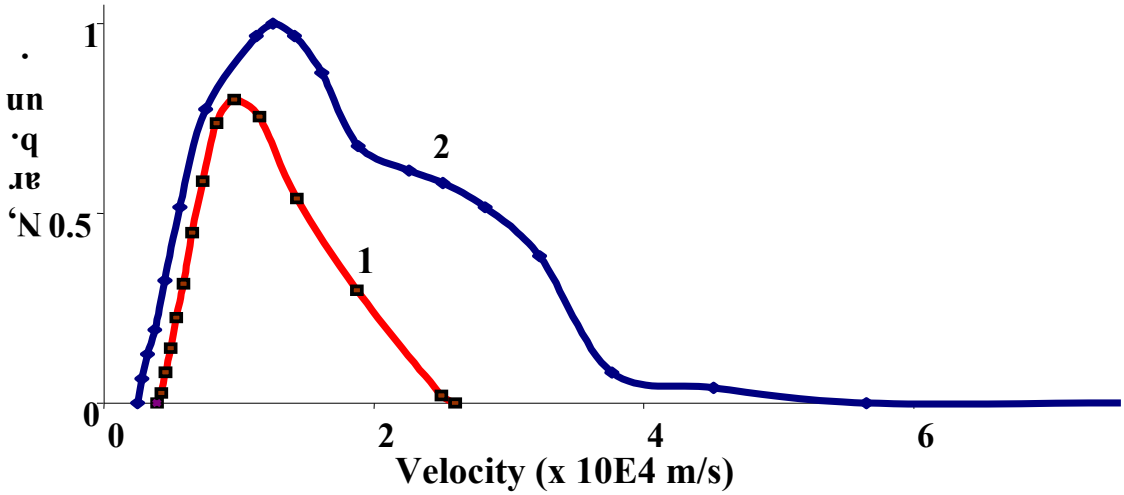


1 – вакуумная камера,
2 – луч эксимерного лазера, 3 – мишень,
4 – двигатель,
5 – зонд Ленгмюра,
6 – система откачки,
7 – луч CO2 лазера,
8 – система управления зондом,
9 – АЦП,
10 – ПК

Диагностика факела.



Определение скоростей разлета частиц лазерного факела методом лазерно индуцированной флюоресценции (А.Н. Жерихин и др. Известия АН. Серия Физ., 1993, т. 57, № 12, с. 90)



Определение скоростей разлета 1 - атомов и 2 - ионов ниобия времяпролетным методом (оптическим и зондовым)(Новодворский О.А. и др. Известия АН. Серия Физ., 2002, т. 66, № 6, с. 935-938).

Определение скоростей частиц в плазменном факеле при абляции мишеней.

Нами были проведены эксперименты по определению скоростей частиц, присутствующих в плазменном факеле при абляции различных мишеней. На пути разлета плазмы устанавливалась диафрагма и подвижный диск, вращение которого синхронизовано с моментом абляции мишени (в момент абляции мишени диск находится в одном и том же положении).

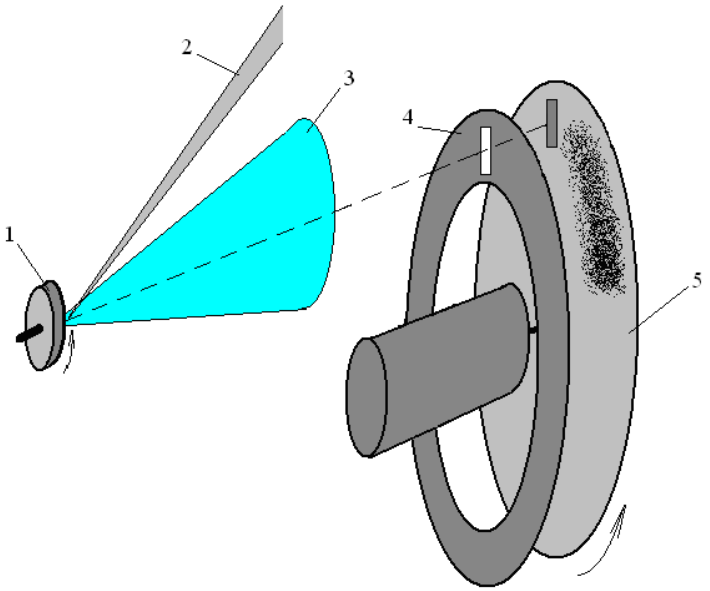
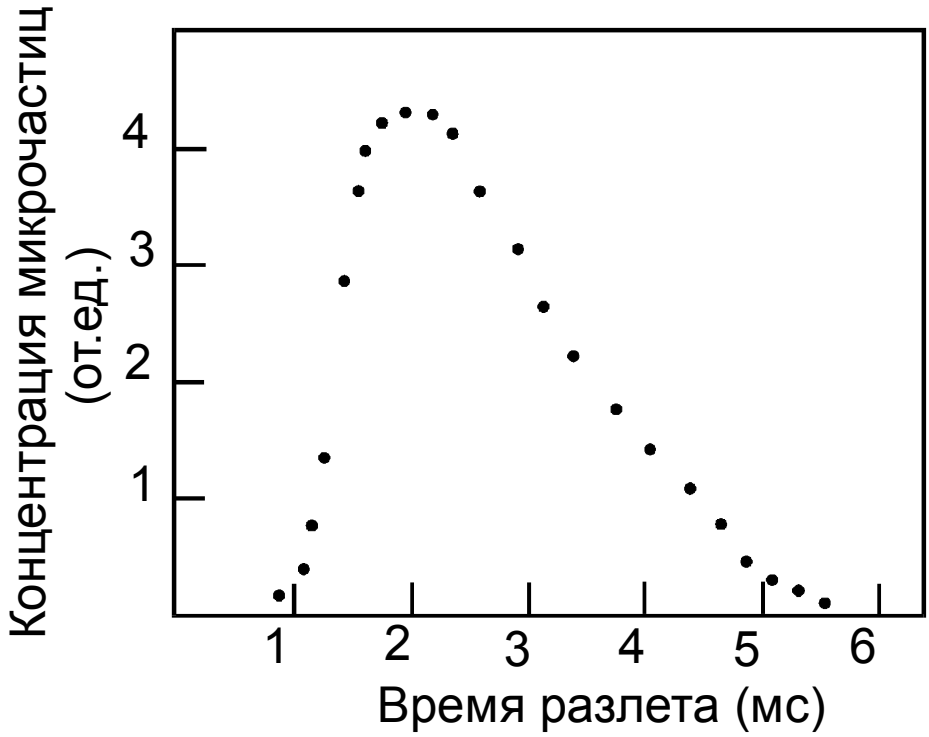
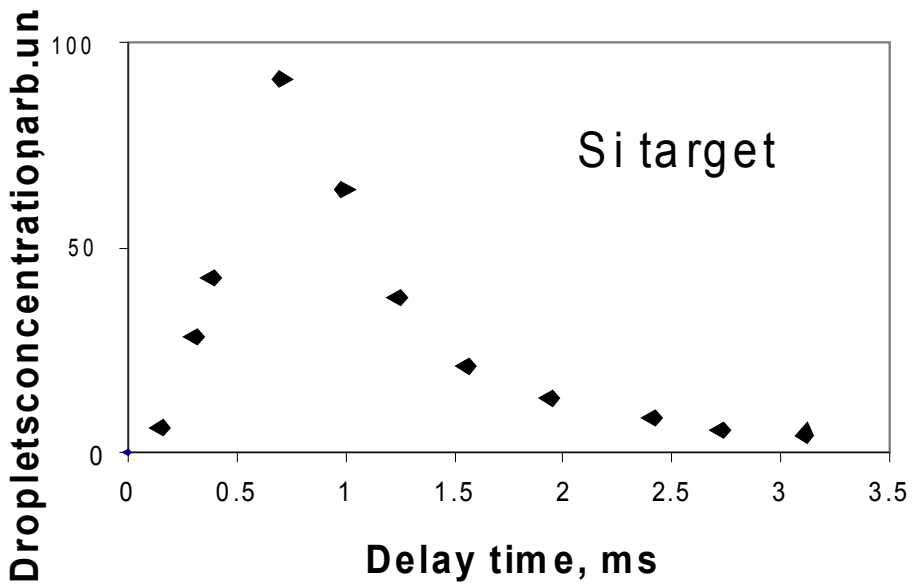


Схема экспериментальной установки по определению скоростей частиц. 1 – вращающаяся мишень, 2 – луч лазера, 3 – плазма, 4 – диафрагма, 5 – вращающийся диск.

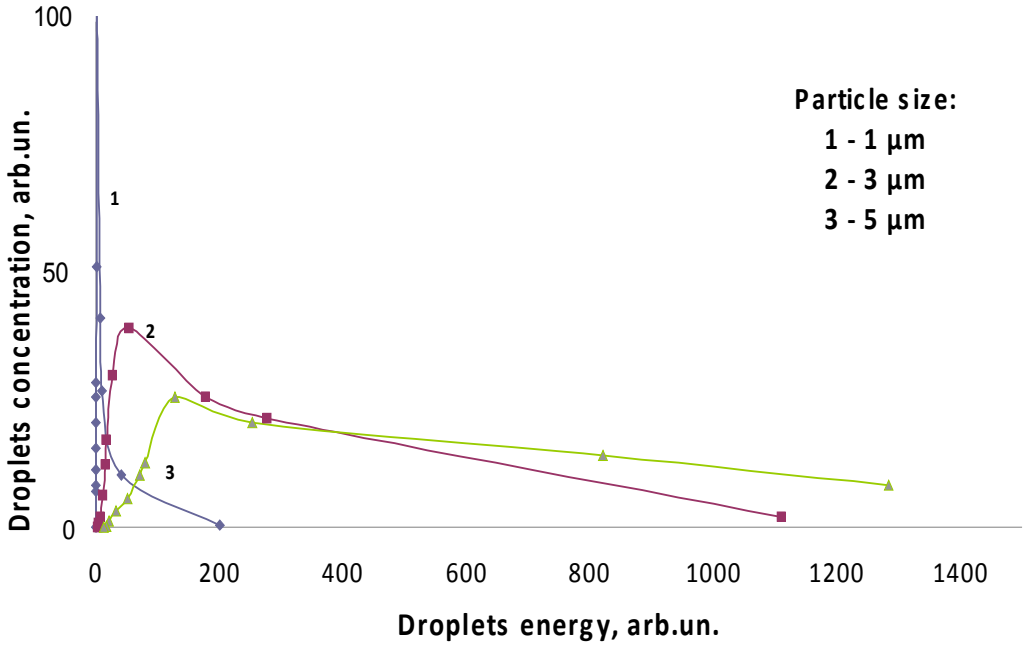


Распределение концентрации частиц по времени разлета при абляции керамической мишени. Максимальная скорость разлета капель $\upsilon \leq 0{,}05$ км/с.



Экспериментальная зависимость полного числа капель от времени задержки от момента абляции Si мишени.

Скорость капель, которые можно увидеть в оптический микроскоп, в факеле Si не превышает значение $\upsilon \leq 0{,}35$ км/с.

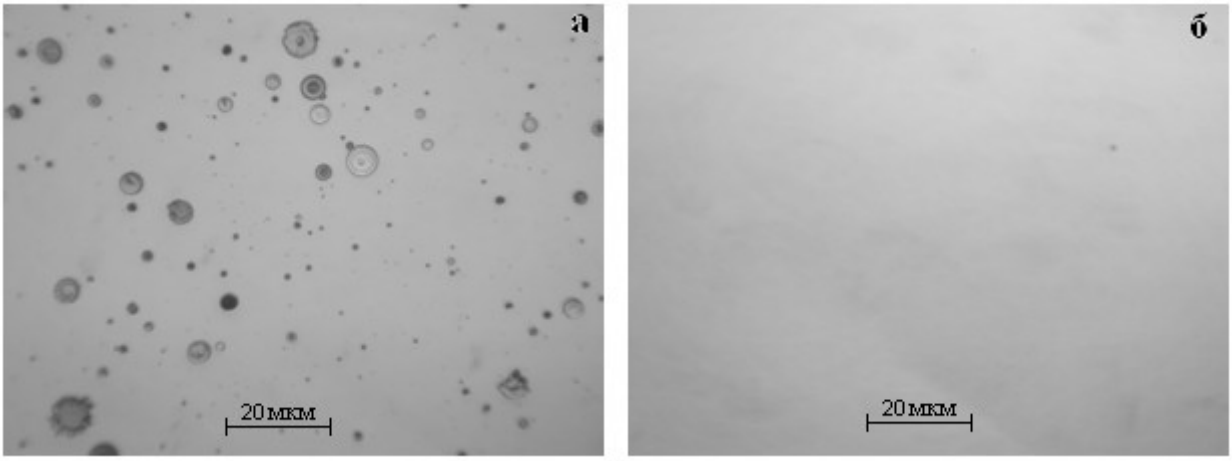


Функции распределения капель различных размеров по энергии: 1- размер капель 1 мкм; 2- размер капель 3 мкм; 3- размер капель 5 мкм.

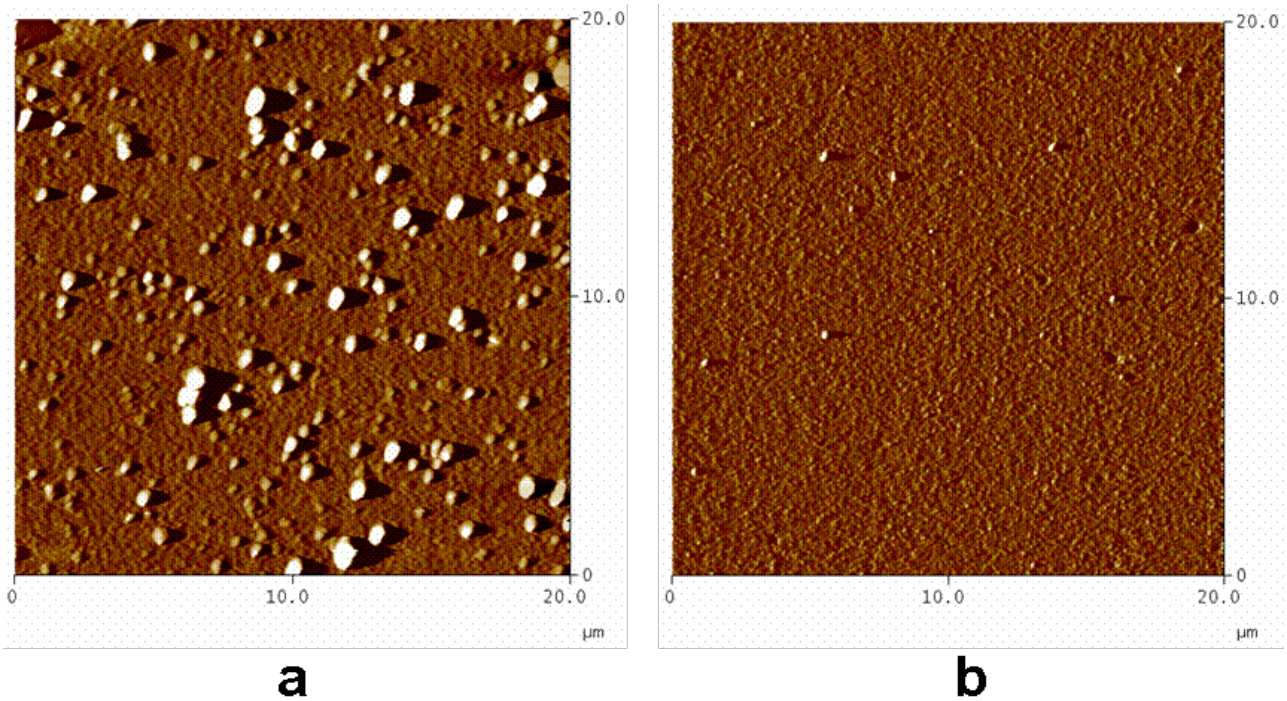
Для кремния они имеют неравновесный характер.

Для проверки эффективности работы механического фильтра были получены пленки Si на подложках Al_2O_3 (0001) при комнатной температуре с использованием скоростной

фильтрации и без нее. Поверхность пленки изучалась с помощью атомно-силового микроскопа.



Фотографии пленок Si без (а) сепаратора и с использованием (б) скоростной фильтрации.



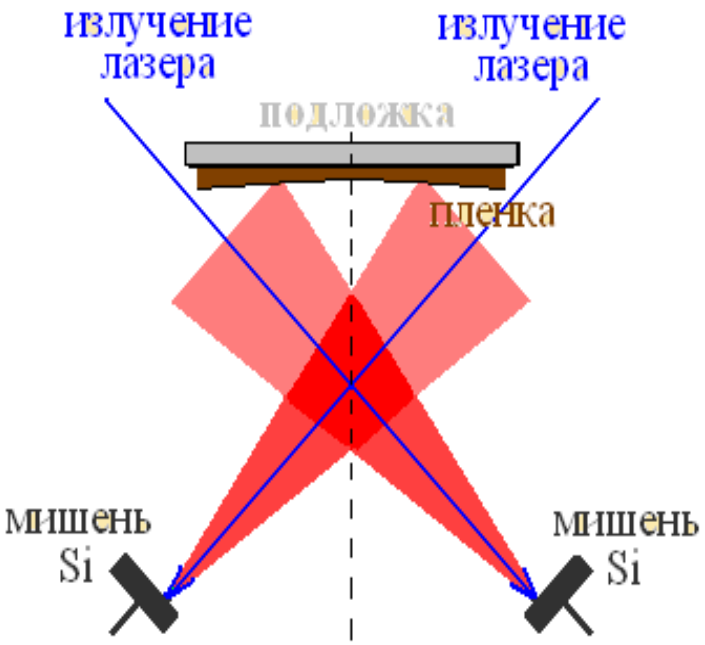
Фотографии пленок ZnO (а) - без сепаратора и (б) - с использованием скоростной фильтрации.

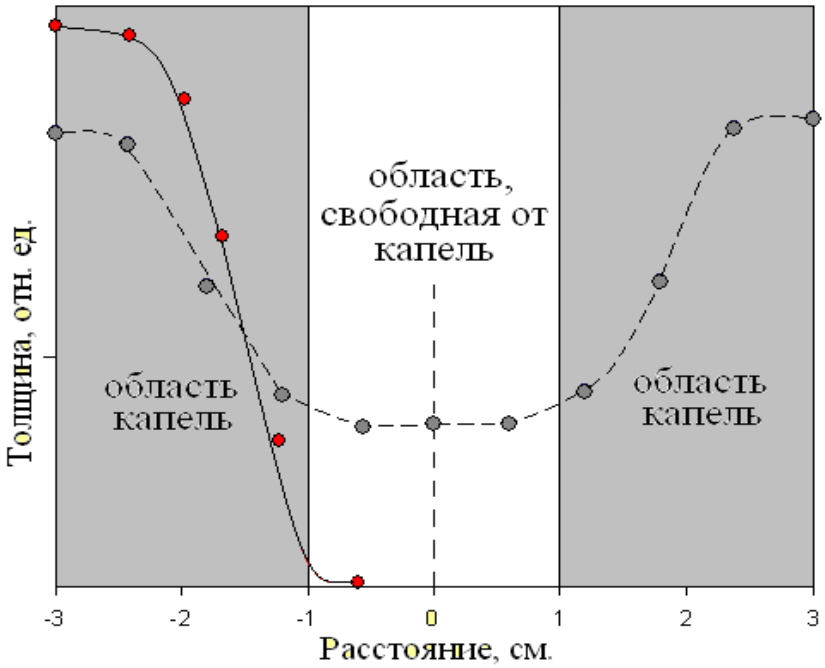
Метод перекрещивающихся пучков как способ устранения капель.

Метод перекрещивающихся пучков процесса импульсного лазерно-плазменного напыления заключается в следующем. Одновременно два лазерных луча направляются на две мишени, расположенных под углом друг к другу. Эрозионные факелы от мишеней направляются так, чтобы они пересеклись на некотором расстоянии от мишеней. При пересечении факелов за счет неупругого кулоновского взаимодействия происходит

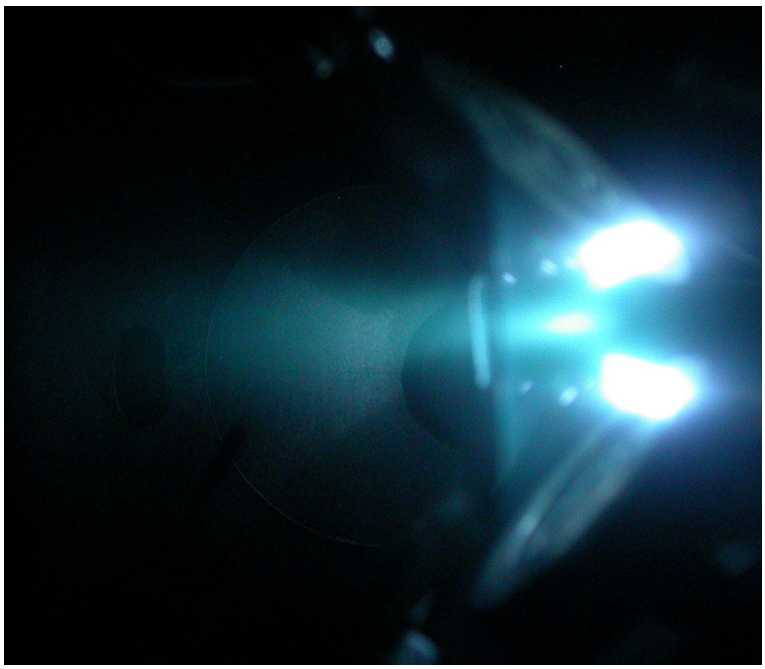
отклонение части ионов эрозионных факелов от первоначального направления разлета. Вследствие потери тангенциальной составляющей скорости заряженные частицы улетают из области взаимодействия по направлению биссектрисы угла, образованного осями исходных факелов (при одинаковых параметрах факелов). Схема установки приведена на рис. 9. В то же время капельная и атомарная составляющие факелов из-за малого сечения рассеяния не отклоняются. Таким образом, можно получить область осаждения, свободную от попадания капель. Для ограничения диаграммы разлета капель от исходных факелов, устанавливается диафрагма, перекрывающая прямую видимость области осаждения из мест абляции мишеней.

Распределение по толщине пленки в плоскости осей факелов.

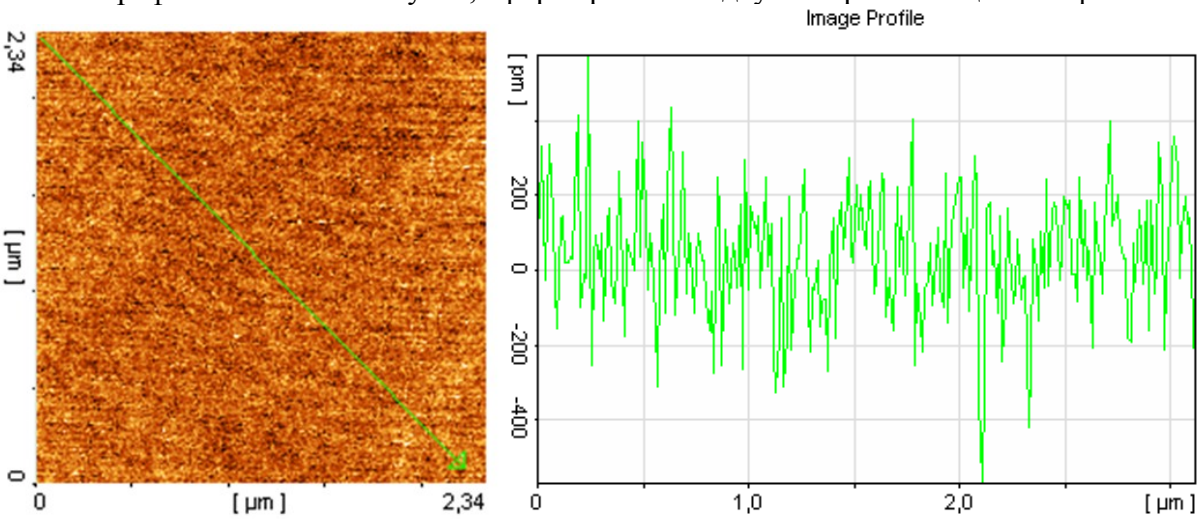




Распределение пленки Si на подложке по толщине относительно биссектральной оси (обозначена пунктиром).



Фотография плазменного пучка, сформированног двумя пересекающимися факелами.



АСМ изображение участка тонкой пленки кремния без капель, толщиной 150 нм, с шероховатостью поверхности 0,5 нм.

Наноразмерные пленки тантала.

В микроэлектронике постоянно происходит уменьшение размеров устройств и увеличение в них плотности соединительных линий. Из-за больших тепловыделений возникла необходимость замены в ЧИПах алюминиевых линий на медные и замена оксид/нитридных диэлектриков на диэлектрики с более низкой диэлектрической проницаемостью. Это вызвало появление работ, исследующих поведение удельных параметров тонкопленочных медных проводников при толщинах, близких к длине свободного пробега электрона в меди (39 нм), с целью выяснения перспектив применения в микросхемах медных проводников с размерами меньше длины свободного пробега.

При создании соединительных линий из меди необходимо предотвращать диффузию меди в кремний и в оксид кремния, что требует создания стойких диффузионных барьеров, которые должны полностью со всех сторон покрывать медный проводник. К настоящему времени предложены различные технологии применения тантала, как одного из самых перспективных материалов для создания барьеров. Известны две кристаллические фазы тантала: объемно центрированная кубическая (α-Ta) и тетрагональная (β-Ta). Физические свойства α-Ta - высокая электропроводность (ρ=13 μОм·см), химическая стойкость, низкий коэффициент диффузии делает его хорошим материалом для покрытий. Скорость диффузии меди в β-Ta (ρ=160-180 μОм·см) значительно выше [30].

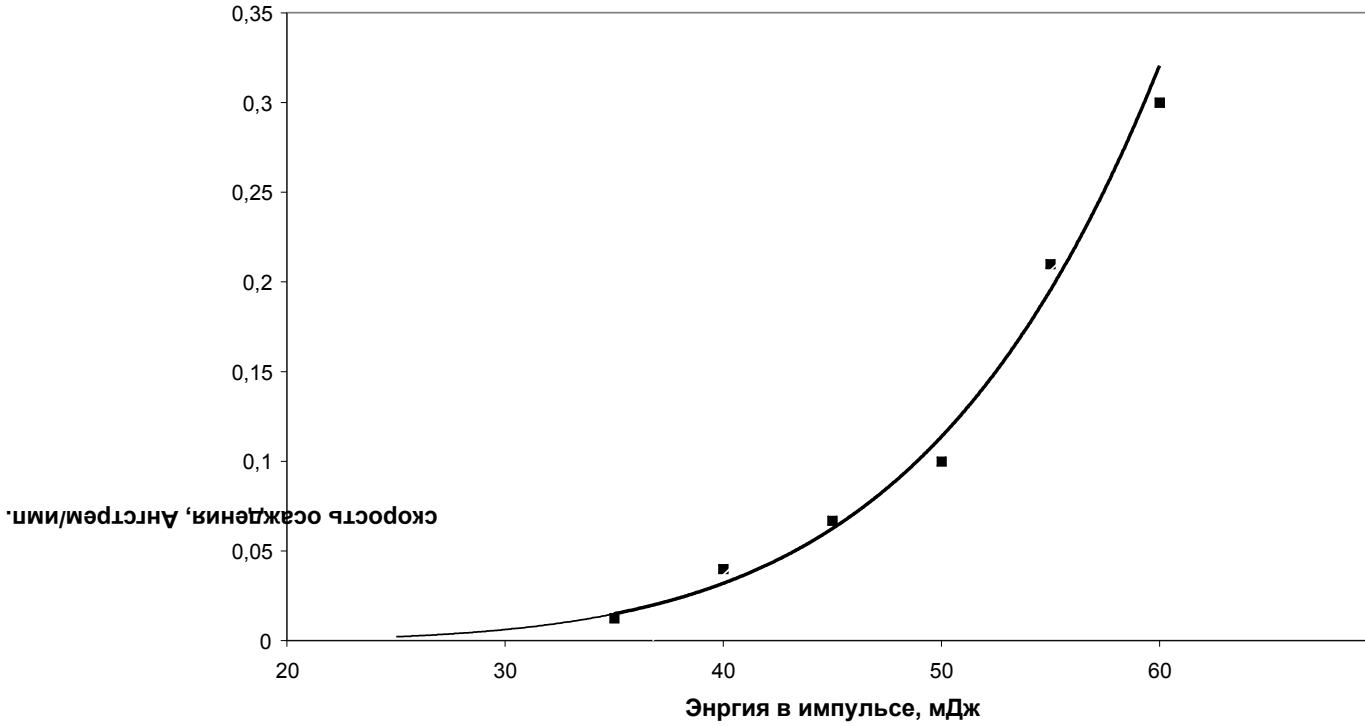
Создание диффузионных барьеров для сверхтонких медных линий на основе тантала требует учета и исследований не только размерных, но и квантоворазмерных эффектов в тонких пленках Ta, которые дают осциллирующий вид зависимости проводимости от толщины.

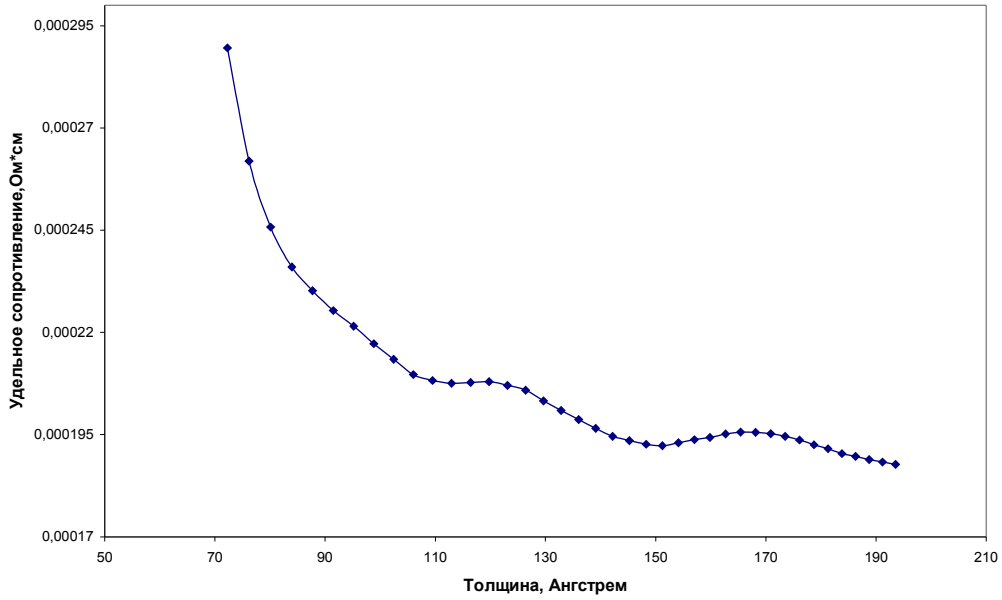
Тонкие пленки Ta осаждались методом импульсного лазерного напыления. Благодаря высокой мгновенной скорости роста (~0.1 мм/с) атомы остаточного газа не успевают адсорбироваться на пленке, а загрязнение поверхности, возникающее во время пауз между импульсами, стравливается высокоэнергичными частицами фронтовой части плазменного факела, энергия которых достигает более 100 эВ. Высокая скорость и плотность образования зародышей при импульсном лазерном осаждении позволяет выращивать этим методом чрезвычайно тонкие сплошные пленки (единицы нанометров). А благодаря небольшой величине массы испаряемого вещества за один импульс можно достаточно точно контролировать толщину пленки количеством лазерных импульсов. Для напыления использовался эксимерный лазер KrF (λ = 248 нм) с энергией в импульсе до 100 мДж, f = 10 Гц, модель 1702 разработки СКБ ФП ИОФАН. Кварцевой линзой F = 20 см излучение фокусировалось на поверхность мишени в пятно площадью 0,5 мм^2. В качестве подложек использовались пластинки кремния с ориентацией (100) размером 20x25 мм. Подложка располагалась параллельно мишени на расстоянии 25 мм. Для определения скорости роста за один импульс в каждом конкретном случае, мы строили ступенчатые калибровочные зависимости толщины пленки от числа импульсов и по ним определялась толщина осажденного слоя за один импульс. Высота ступенек измерялась на профилометре. Проводимость пленок измерялась с помощью двухточечной схемы непосредственно в процессе их роста. На пластинку кремния предварительно наносились контактные площадки из тантала или платины. Расстояние между ними было равно 5 мм. При помощи серебряных зажимов к ним подсоединялся вольтметр В7-40/3. Исследуемая

пленка наносилась через маску с отверстием 5x10 мм со стороной 10 мм по направлению между электродами. Таким образом, в ходе напыления измерялось сопротивление квадратной площадки 5x5 мм. Подложка размещалась параллельно мишени на расстоянии 25 мм так чтобы центр напыляемой площадки размещался над местом облучения мишени. Были исследованы измерения сопротивления пленок тантала для двух условий осаждения. В первом случае пленка осаждалась непосредственно на подложку, а во втором случае на пленку ниобия толщиной 7,5 нм.

Скорость осаждения при лазерной абляции зависит от многих параметров, в частности, от энергии в импульсе и от расстояния подложки до мишени. Были определены скорости осаждения ниобия и тантала и интервале энергий до 60 мДж в импульсе для толщин пленок до 60 нм. Напылялись серии ступенек с числом импульсов от 500 до 4000 импульсов на ступеньку.

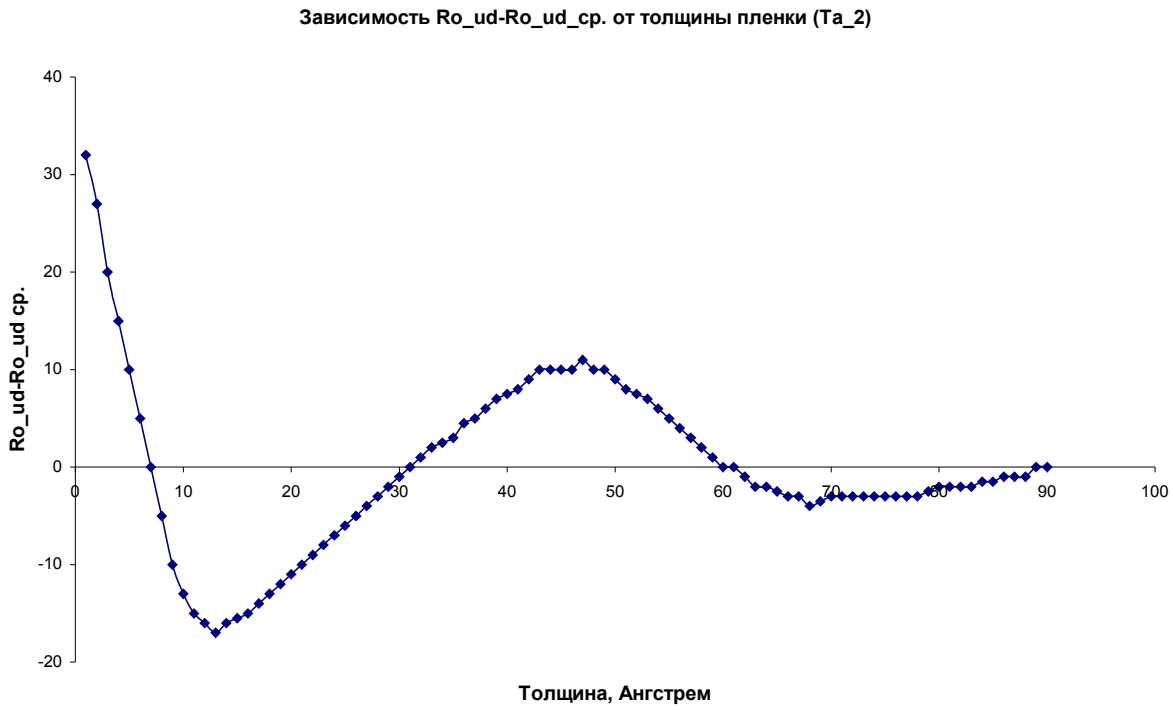
Для условий проведения измерений (50 мДж в имп.) были определены скорости осаждения ниобия 0,015 нм/имп.,α-Та – 0,011 нм/имп. и 0,024 нм/имп. для β-Та. Ниже приведена зависимость скорости осаждения α-Та от энергии лазерного импульса при неизменной геометрии облучения мишени. Можно видеть, что зависимость носит нелинейный характер. При энергии в импульсе менее 30 мДж в приведенном интервале числа импульсов пленка практически не образовывалась.





Зависимость удельного сопротивления пленки β-тантала, нанесенной на кремниевую подложку.

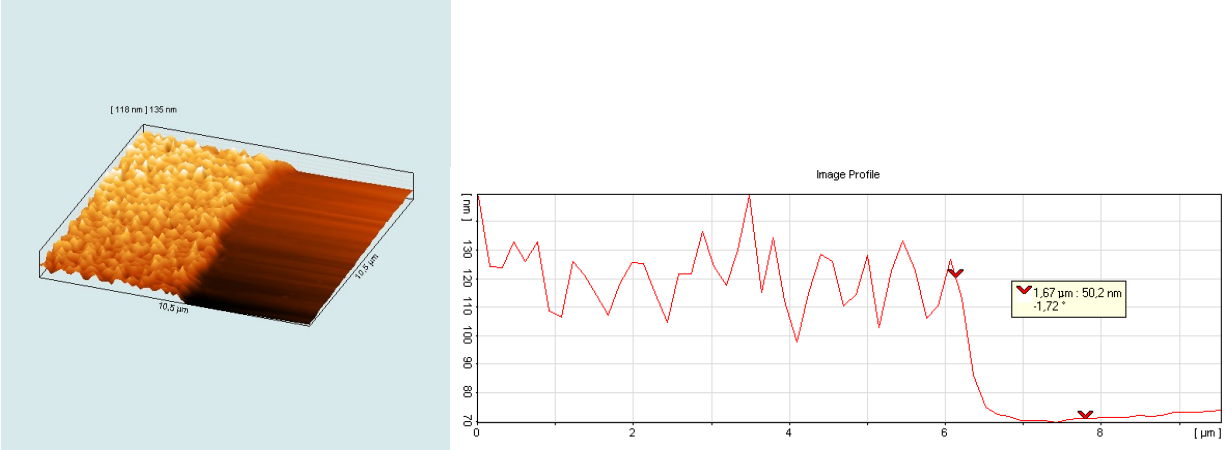
Если из экспериментальной кривой удельного сопротивления вычесть вклад зависимости, определяемый классическим размерным эффектом, который на конечном интервале толщин можно аппроксимировать квадратичным полиномом, то результат будет представлять вклад квантового размерного эффекта в зависимость удельного сопротивления от толщины. Ниже представлен такой вклад для α-Ta, имеется четко заметная осциллирующая зависимость.



Зависимость от толщины пленки величины ($\rho_{уд} - \rho_{уд.ср.}$) для (α-Ta).

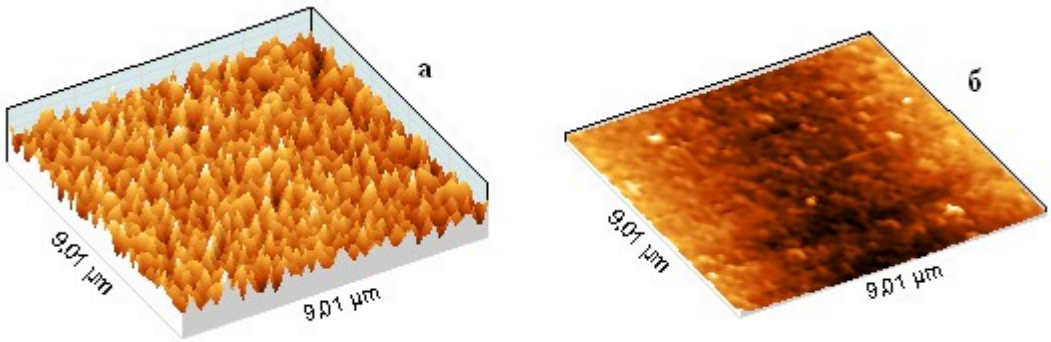
Наноразмерные пленки ^{119}Sn, Fe, Cr, Si .

При осаждении пленок ^{119}Sn, Fe, Cr, Si методом лазерно-плазменного напыления применялась скоростная механическая сепарация частиц, в которой используется различие в скоростях разлета заряженных частиц, атомарной компоненты и капель в факеле. Излучение Nd^{3+} лазера с модулируемой добротность фокусировалось и заводилось в вакуумную камеру через кварцевое окно (КУ-1).



АСМ изображение пленки Sn. Температура подложки 23 ^{0}C, плотность энергии на мишени E = 370 мДж/мм^2 (E = 37 Дж/см^2) .

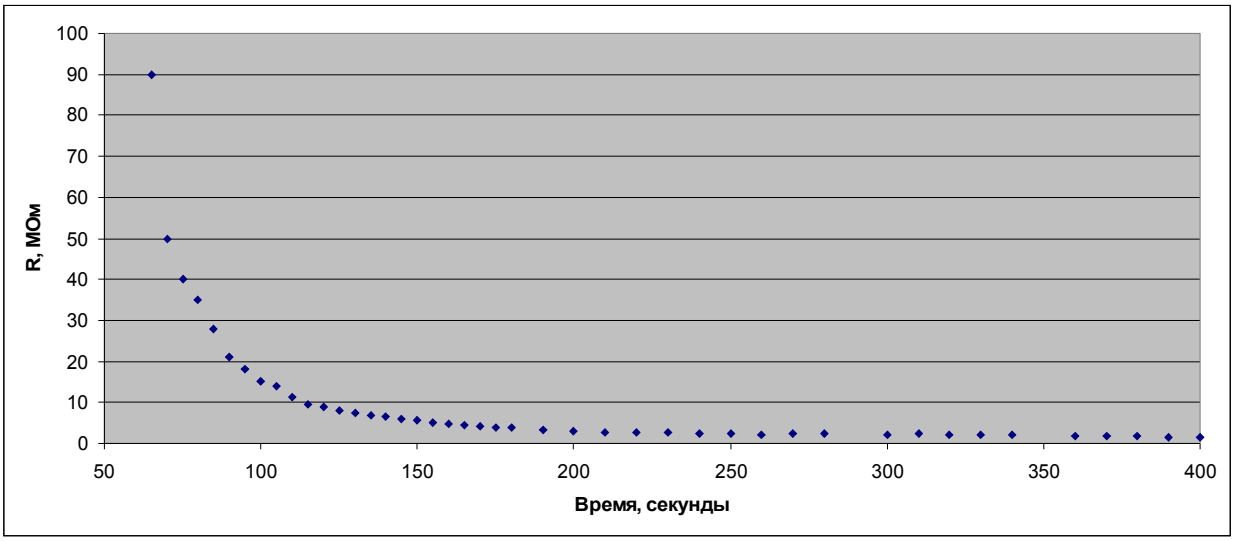
АСМ исследование пленок ^{119}Sn, осажденных при большой плотности мощности на мишени ($1.85\cdot10^9$ Вт/см^2) показало, что шероховатость поверхности пленки сравнима с толщиной пленки. Изменение плотности мощности на мишени до $2.5\cdot10^8$ Вт/см^2 приводит к снижению скорости осаждения до 0,0016 нм/имп. В этом случае шероховатость пленок не превышает 2 нм при толщине пленки от 20 до 100 нм и соответствует шероховатости подложки.



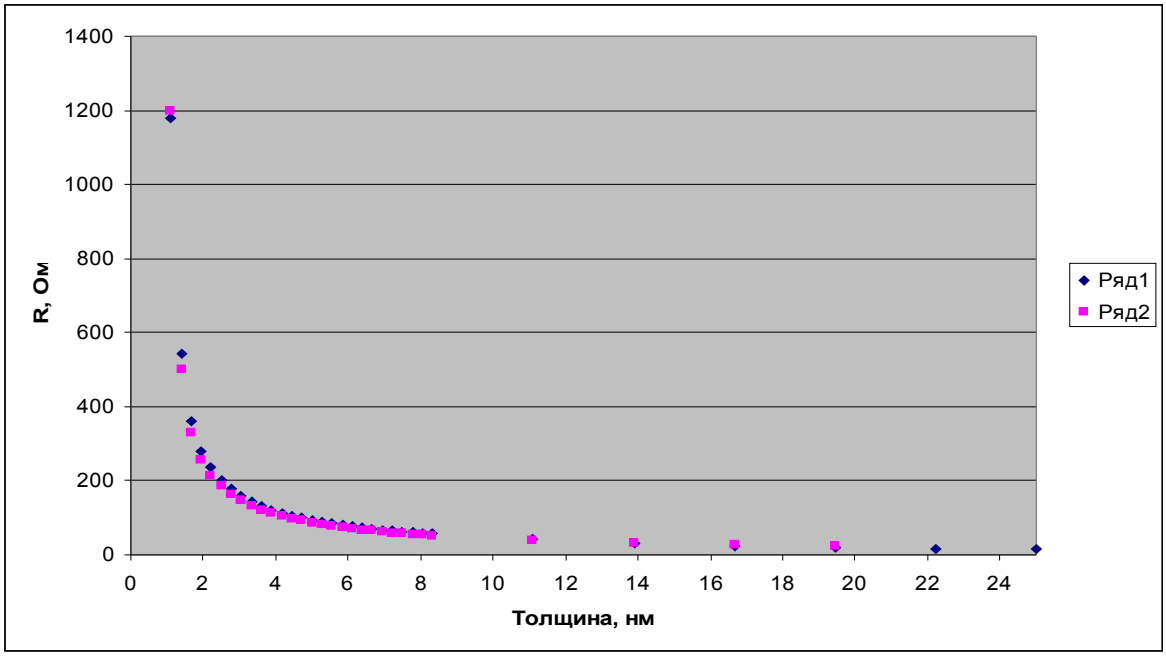
АСМ изображения поверхностей пленок ^{119}Sn толщиной 50 нм, полученных при разных значениях плотности мощности: а - $1.85\cdot10^9$ Вт/см^2, б - $2.5\cdot10^8$ Вт/см^2.

Для исследования размерного эффекта сопротивления при изменении толщины пленки ^{119}Sn на подложку напылялись медные контакты, далее на них приклеивались при помощи

токопроводящего лака электроды. Данная заготовка помещалась в вакуумную камеру и закрывалась маской. Электроды подключались к измерителю сопротивления Mastech MY 64 через вакуумные вводы. Вакуумная камера откачивалась и напылялась пленка Sn. Через равные промежутки времени (5 секунд) измерялось сопротивление пленки, причем процесс напыления во время измерения сопротивления прерывался.



Зависимость сопротивления Sn от времени осаждения.



Зависимость сопротивления пленок Fe и Cr от толщины 1 – Fe, 2 – Cr.

ЛАЗЕРНОЕ НАПЫЛЕНИЕ ПЛЕНОК ZnO.

Широкозонные полупроводниковые соединения привлекли к себе большое внимание для применения в УФ диодах и лазерах, электронных устройствах, надежно работающих на больших мощностях и при высоких температурах. Среди этих соединений

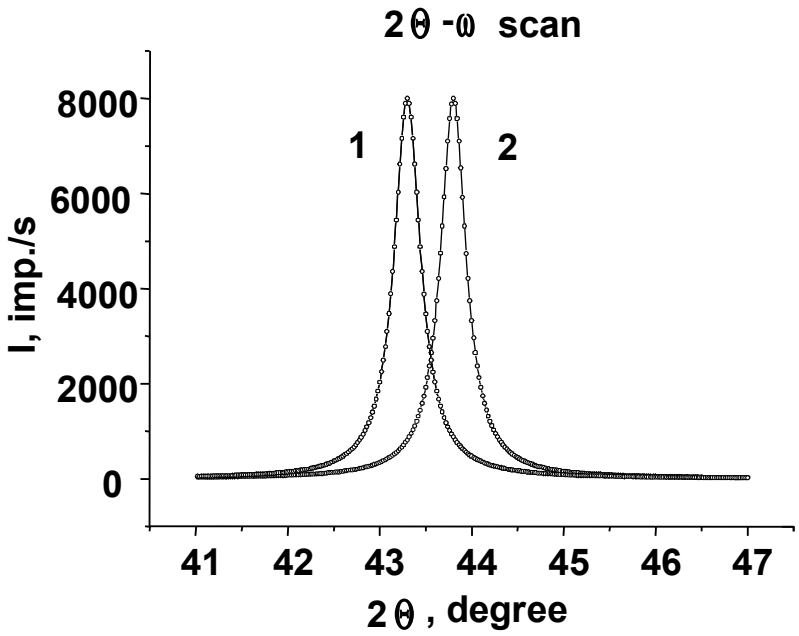
ZnO выделяется тем, что энергия связи экситона в ZnO более 60 мэВ и может быть увеличена до 100 мэВ в сверхрешетках. Эта стабильность экситонов создает возможность для создания лазеров, эффективно работающих при комнатной температуре и выше. Кроме того, существует возможность сдвига ширины запрещенной зоны от 3 эВ до 4,5 эВ в пленках из сплавов с небольшой величиной рассогласования решеток (менее 2%) между двумя различными композициями. Это преимущество делает возможным создать ненапряженные и высококачественные квантовые ямы.

Для реализации этих достоинств в реальных тонкопленочных устройствах необходимо разработать надежную методику создания и легирования тонких пленок ZnO n- и p-типа. Отправной точкой для надежного легирования полупроводников служит создание метода выращивания высококачественных нелегированных пленок.

Для получения пленок оксида цинка используются различные методы: молекулярно-лучевая эпитаксия, магнетронное распыление, осаждение из газовой фазы и импульсное лазерное напыление (ИЛН). ИЛН имеет ряд преимуществ перед остальными методами, а именно: напыление происходит при более высоком парциальном давлении кислорода, температура кристаллизации пленок оказывается ниже из-за высокой энергии частиц в лазерной плазме, существенно упрощается также технология введения легирующих добавок.

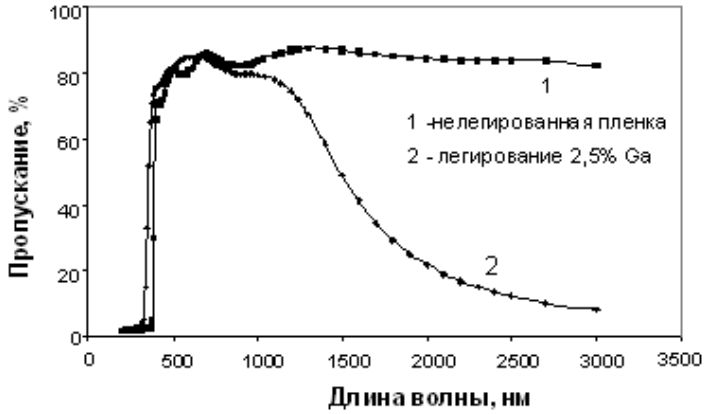
Осаждение пленок осуществлялось на монокристаллические подложки сапфира с ориентацией (0001) и оксида цинка с ориентацией (0001).

Интенсивность лазерного излучения на мишени влияет на диаграмму разлета эрозионного факела и на энергетический спектр факела. Это в свою очередь может влиять на условия роста пленок. Рентгеноструктурный анализ пленок показал, что параметр решетки пленки зависит от величины интенсивности лазерного излучения на мишени. При прочих равных условиях пленки напыляли при плотности энергии на мишени 2, 3 и 4 Дж/см^2. На рентгенограммах θ -2θ зарегистрировано смещение положения максимума (002) при изменении плотности энергии на мишени. 1-4 Дж/см^2, 2-2 Дж/см^2.



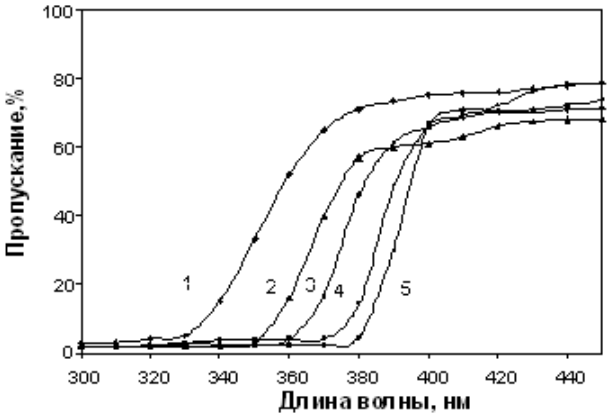
Следует отметить, что с увеличением плотности энергии на мишени разориентация кристаллитов также уменьшается (повышается кристаллическое совершенство пленки), что характеризуется сужением кривой качания.

Для исследования возможности управления величиной запрещенной зоны пленок ZnO при легировании галлием были получены спектры пропускания пленок ZnO с различной концентрацией примеси Ga на сапфировх подложках, которые прозрачны во всем доступном для исследований спектральном диапазоне. Характерные спектры пропускания нелегированной пленки ZnO, а также легированной галлием представлены на рисунке ниже.



Положение границы фундаментальной полосы поглощения зависит от уровня легирования галлием. Ниже представлены участки спектров пропускания пленок с различным уровнем легирования галлием в окрестности края фундаментальной полосы поглощения. Определены зависимости пропускания пленок ZnO от концентрации примеси галлия в спектральном диапазоне от 200 до 3200 нм. Примесь галлия смещает

границу фундаментальной полосы поглощения в синюю область. По спектрам поглощения получена зависимость ширины запрещенной зоны от концентрации легирующей добавки галлия. При изменении концентрации галлия от нуля до 2 .5 ат.% ширина запрещенной зоны возрастает от 3,28 до 3,5 эВ.



В рамках решения проблемы создания коротковолновых светоизлучающих и лазерных диодов на базе ZnO получены тонкие эпитаксиальные пленки пленки ZnO толщиной от 20 до 400 нм. Установлены оптимальные по максимуму фотолюминесценции условия осаждения (температура подложки 400 ^{0}C, плотность энергии на мишени 4 Дж/см^2, давление кислорода в напылительной камере $5\cdot10^{-3}$торр). Фотолюминесценция полученных пленок при комнатной температуре характеризуется интенсивным пиком в ультрафиолетовой области (375 нм), пренебрежимо слабой люминесценцией в зеленой области и низким порогом люминесценции, что говорит об их высоком качестве.

Определены условия и технология введения азота для получения пленок ZnO p-типа при легировании азотом. Были получены серии пленок при различных условиях напыления и методах введения азота в пленку в процессе напыления. Пленки наилучшей кристаллической структуры получены при легировании закисью азота из газовой фазы. Шероховатость пленок ZnO на сапфире по результатам измерений на АСМ составляет 3,5 нм. Для пленок было измерено электрическое сопротивление, пропускание и спектр люминесценции до и после отжига.

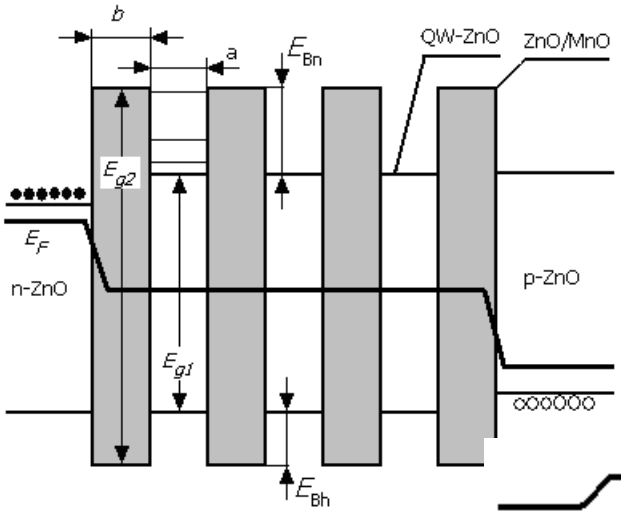
Исследовано влияние способа и уровня легирования азотом тонких пленок ZnO:N на электрические характеристики пленок ZnO. Исследовано влияние концентрации азота в пленках ZnO на интенсивность спектров фотолюминесценции пленок. С целью получения пленок ZnO p-типа отработаны способы активации акцепторных центров в пленках, легированных азотом термическим и импульсным лазерным отжигом.

Определена энергия активации азота в пленке ZnO в процессе термического отжига, которая составляет 0.043 эВ. В процессе лазерного отжига при плотности энергии > 0,1 Дж/см$^{-2}$ достигается стабилизация интенсивности спектра фотолюминесценции пленки (благодаря снижению концентрации электрически активных точечных дефектов).

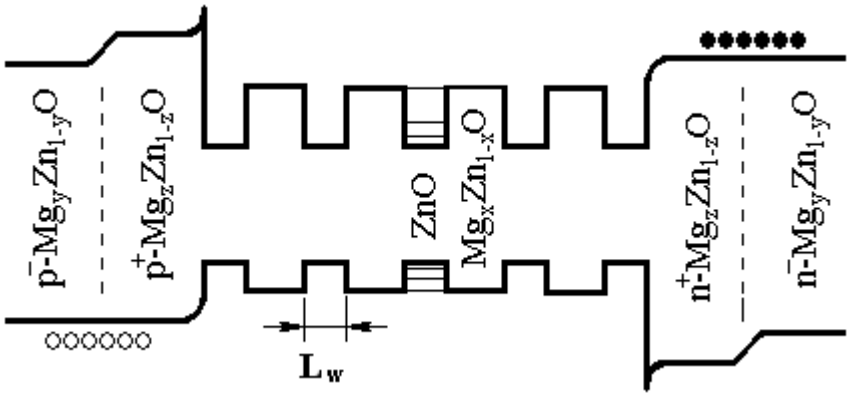
Квантовые ямы.

Использование квантовых ям (КЯ) в качестве активного слоя в оптоэлектронных устройствах существенно эффективнее обычных *p-i-n* структур, поскольку носители заряда в квантовых ямах пространственно ограничены по одной из трех координат и имеют в них квантованные энергетические уровни. Это способствует увеличению вероятности излучательной рекомбинации носителей и уменьшению порога генерации в лазерах, а также наблюдению различных квантоворазмерных эффектов связанных с экситонами. Поэтому исследование структур с квантовыми ямами имеет как прикладное, так и научное значение.

Схематическое изображение светоизлучающей диодной структуры на квантовых ямах:

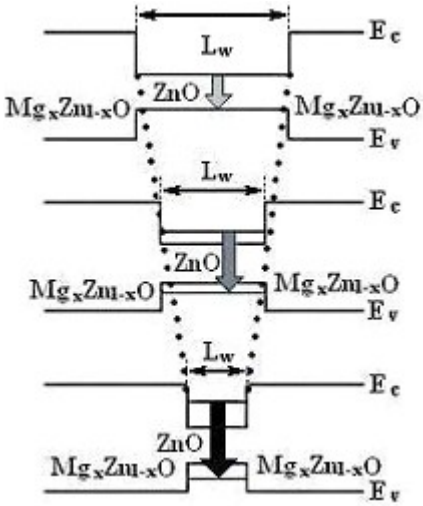


Здесь ***a*** ширина квантовой ямы (нм); ***b*** – ширина барьера (нм); E_{bn} – высота барьера для электронов (эВ); E_{bh} – высота барьера для дырок (эВ); E_{g1}=3,23 эВ при T=300^0 C (3,37 эВ при T=4,2^0 C) – ширина запрещенной зоны ZnO; E_{g2}=4,05 эВ; 3,52 эВ - ширина запрещенной зоны $Mg_xZn_{1-x}O$ при концентрации MgO -10% и 5% соответственно.



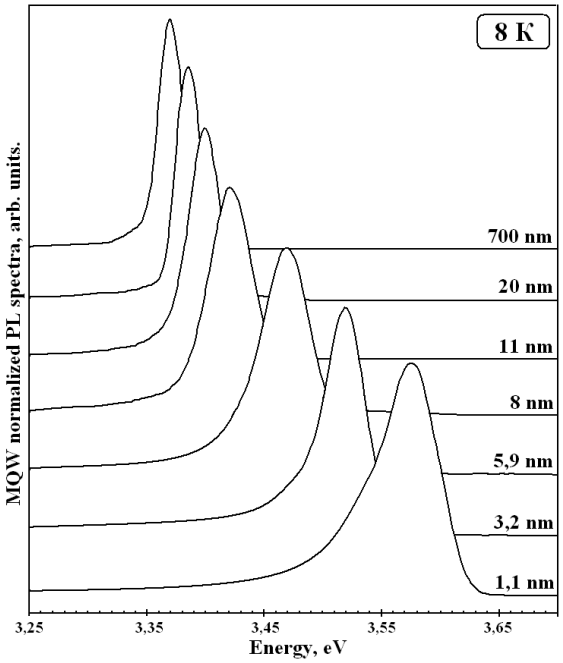
Вариант светоизлучающей диодной структуры на базе $Mg_xZn_{1-x}O$.

Проведено исследование зависимости ширины запрещенной зоны и зависимости положения УФ пика фотолюминесценции (ФЛ) пленок $Mg_xZn_{1-x}O$ от концентрации Mg в мишенях. Для исследования оптических свойств пленок $Mg_xZn_{1-x}O$ измерялись спектры поглощения в коротковолновой области (250-400 нм) и спектры ФЛ. На рисунке ниже схематически представлена зависимость спектра люминесценции от ширины квантовой ямы.



Возбуждение ФЛ пленок осуществлялась непрерывным He-Cd лазером, спектры ФЛ в спектральной области 300 – 700 нм регистрировались спектрометром Ocean Optics HR4000 в диапазоне температур от 10К до 400К. Увеличение концентрации магния в пленке приводит к сдвигу края фундаментальной полосы поглощения и положения УФ пика ФЛ в синюю область. Полученные нами МКЯ $Mg_xZn_{1-x}O/ZnO$ демонстрируют хорошие оптические свойства. Наблюдаемые в спектре поглощения МКЯ $Mg_xZn_{1-x}O/ZnO$ отдельные линии соответствующие переходам между энергетическими уровнями $E_{n,p}$ подтверждают наличие связанных электрон-дырочных пар и хорошую повторяемость ширин КЯ и барьеров.

Положение ультрафиолетового пика (в эВ) в спектрах фотолюминесценции монотонно сдвигается в область с большим значением энергии. Синий сдвиг УФ пика обусловлен обратной зависимостью положения энергетического уровня электрона (1e) и дырки (1hh) от квадрата ширины квантовой ямы L_w.



Нормированные спектры фотолюминесценции МКЯ $Mg_{0,18}Zn_{0,82}O/ZnO$ с шириной отдельной квантовой ямы L_w от 20,5 нм до 1,1 нм.

Полная ширина на половине максимума (FWHM) УФ пика фотолюминесценции МКЯ нелинейно возрастала с уменьшением ширины КЯ L_w (рис.ниже). Данная зависимость может быть объяснена флуктуациями ширины квантовых ям $L_w \pm \Delta L_w$, которые приводят к неоднородному уширению спектра фотолюминесценции.

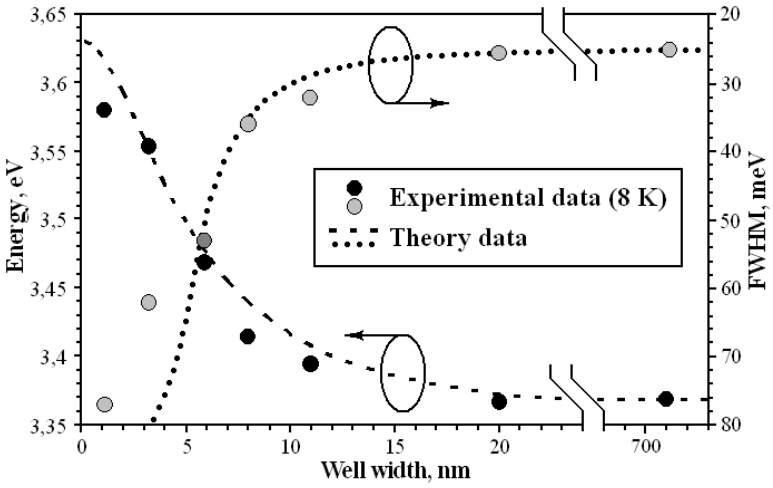


Рис. Экспериментальные и теоретические зависимости от ширины квантовой ямы $L_ц$ (нм) энергетического положения и полной ширины на половине максимума (FWHM) УФ пика фотолюминесценции множественных квантовых ям $Mg_{0,18}Zn_{0,82}O/ZnO$.

Влияние этих флуктуаций на спектр фотолюминесценции КЯ тем больше, чем меньше ширина отдельной ямы L_w. Для примера ниже приведена пространственная неоднородность для МКЯ $Mg_{0,18}Zn_{0,82}O/ZnO$, выращенной на p^--Si подложке.

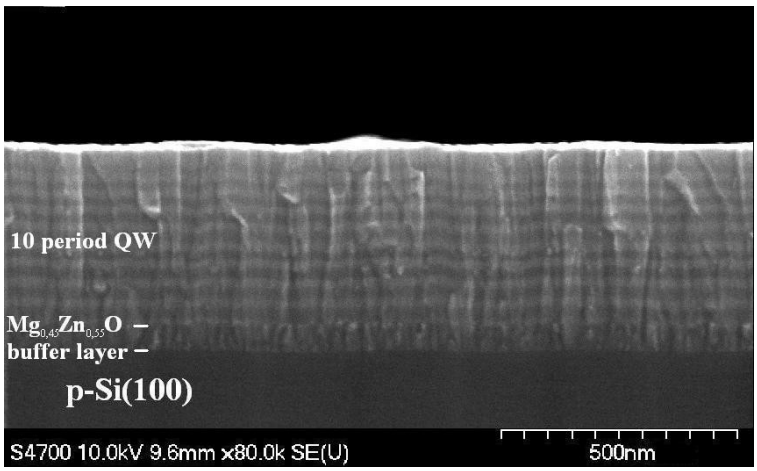
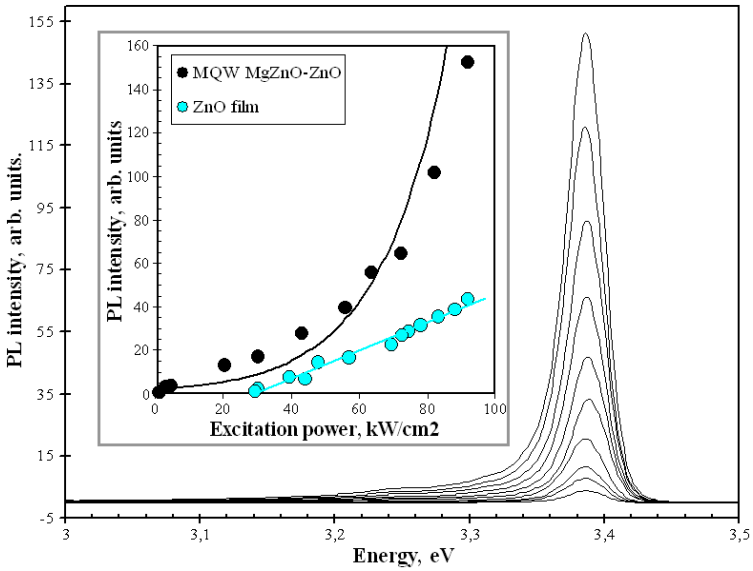


Фото на электронном микроскопе поперечного разлома структуры из 10 МКЯ.



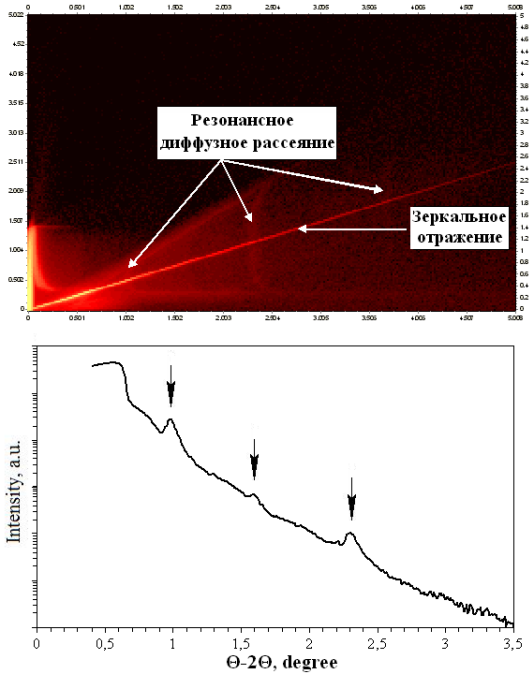
На рисунке приведены низкотемпературные (10 К) спектры фотолюминесценции 30 КЯ $Mg_{0,18}Zn_{0,82}O/ZnO$ с шириной КЯ L_w=5,9 нм при различной мощности возбуждающего излучения. На вставке – зависимость ФЛ от мощности накачки.

Проведены исследования структурных свойств МКЯ $Mg_{0,18}Zn_{0,82}O/ZnO$ методом рентгеновской рефлектометрии.

По результатам можно сделать следующие выводы о параметрах данной многослойной структуры:

1) толщина индивидуальных слоев составляет (5.9±0.1) нм,
2) слои твердого раствора $Mg_{0.27}Zn_{0.73}O$ имеют большую, чем у чистого ZnO, плотность, которая составляет (6.1±0.1) г/см^3;
3) шероховатость внутренних интерфейсов составляет около 1 нм.

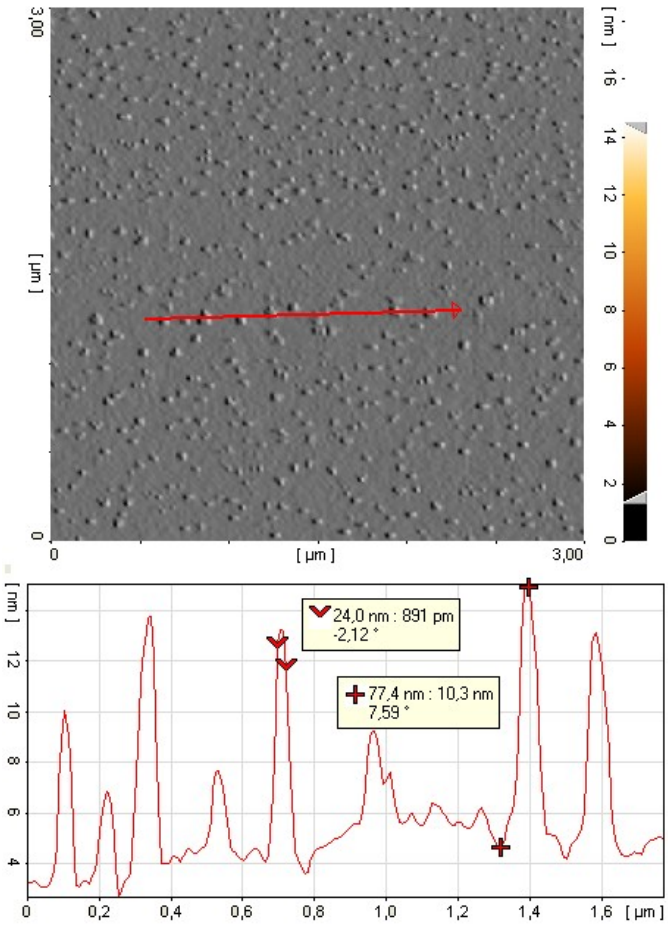
Чтобы определить особенности интерфейсов, была измерена карта обратного пространства в окрестности узла 000 обратной решетки. На рис.5 (сверху) показана такая карта, построенная в угловых координатах прямого пространства θ и 2θ, что соответствует повороту образца и детектора, соответственно. Наличие эффекта резонансного диффузного рассеяния указывает на корреляцию в морфологии интерфейсов во всей структуре, т.е. шероховатости верхних слоев наследуются от нижних.



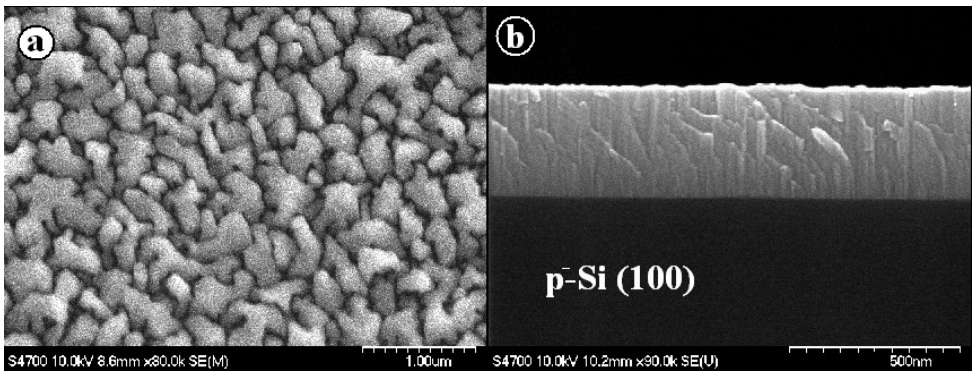
Карта обратного пространства в окрестности узла 000 обратной решетки. По горизонтальной оси отложен угол 2θ, по вертикальной - θ и кривая зеркального отражения для образца №115 (черная кривая) по программе LEPTOS.

Квантовые точки.

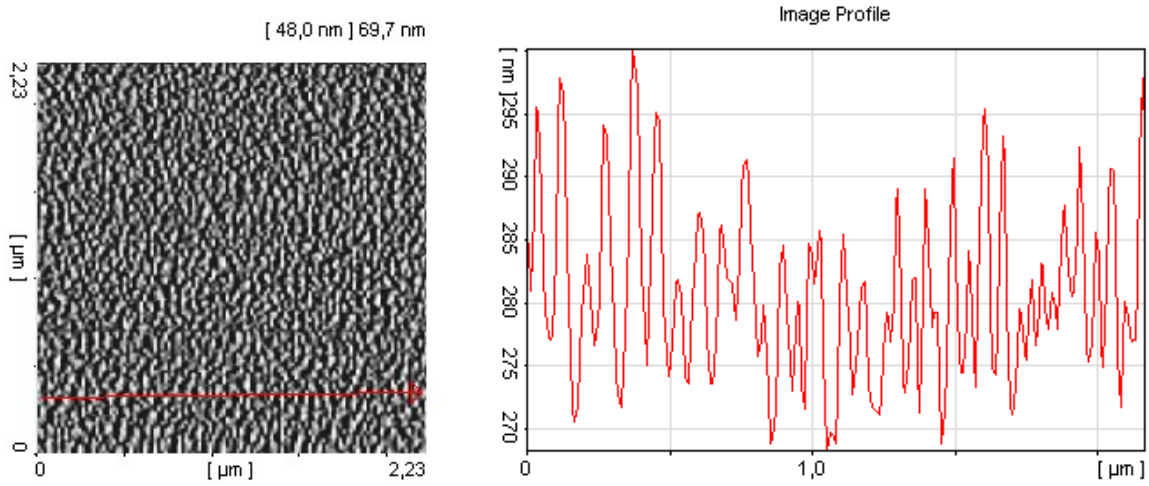
В настоящее время в ИПЛИТ РАН ведется работа по разработке технологий формирования квантовых точек нескольких материалов ZnO, Sn, Mn. На рисунке представлено АСМ изображение процесса формирования квантовых точек ZnO в матрице ZnMgO.



Отличительной особенностью таких структур является значительное увеличение интенсивности фотолюминесценции не только по сравнению с люминесценцией эпитаксиальных пленок ZnO, но и по сравнению с квантовыми ямами. Это позволит получить очень низкий порог люминесценции и обеспечит возможность создания УФ лазера на базе ZnO.



Квантовые точки ZnO, выращенные на наноштырях ZnMgO.



Квантовые точки олова на аморфном кремнии.

Заключение

Получение высококачественных пленочных структур является приоритетной задачей как для микроэлектроники, так и для микро- и нанофотоники. Методом импульсного лазерного напыления, более экономичным по сравнению с методом молекулярно лучевой эпитаксии, получены тонкие пленки металлов и полупроводников нанометровой толщины по качеству не уступающие пленкам, полученным методом молекулярно лучевой эпитаксии.

Разработан метод лазерно-плазменного осаждения в котором впервые применено изменение энергетического спектра и степени ионизации лазерного эрозионного факела, что позволяет решить задачу получения пленок с различными структурными характеристиками. Существенное различие скоростей капель и атомной и ионной составляющей лазерной плазмы позволило использовать механический фильтр для предотвращения попадания капель на поверхность выращиваемой пленки. Применение такого фильтра значительно улучшает морфологию пленок.

Метод ИЛН позволяет создавать сверхтонкие пленки металла, в которых наблюдаются классический и квантовый размерный эффекты. Исследован размерный эффект изменения статической проводимости в тонких пленках тантала и висмута. На фоне монотонного уменьшения удельного сопротивления пленки с увеличением ее толщины, вызванного классическим размерным эффектом, обнаружена осциллирующая зависимость, которая определяется квантовым размерным эффектом в пленках тантала и висмута. Наблюдение квантового размерного эффекта в процессе роста пленок является доказательством высокого качества пленок (однородность толщины и структуры), полученных методом ИЛН.