

Магнетронно-лазерное осаждение диэлектрических покрытий с наноразмерными металлическими частицами

А.П. Бурмаков, В.Н. Кулешов

*Минск, Белорусский государственный университет, просп. Независимости, 4
E-mail: Burmakov@bsu.by; KuleshovV@Yandex.ru*

Рассматривается методика комбинированного магнетронно-лазерного формирования покрытий, содержащих массив нано- и микроразмерных металлических частиц в твердотельной оксидной диэлектрической матрице. На примере формирования покрытий из частиц титана в матрице оксида титана представлены условия реализации такой методики. С помощью спектрофотометрии, сканирующей электронной микроскопии и атомной силовой микроскопии сравниваются оптические характеристики, скорость осаждения и топография поверхности покрытий, полученных комбинированным осаждением, лазерным и магнетронным осаждением в отдельности. Показано значительное различие коэффициентов отражения, пропускания и поглощения, структуры поверхности, а также размеров и поверхностной плотности частиц этих типов покрытий.

Magnetron-laser deposition of dielectric coatings with metal nanoparticles. A.P. Burmakov, V.N. Kuleshov. *The technique of the combined magnetron-laser forming of the coatings comprising nano- and micro-dimensional metal particles in the solid-state oxide dielectric matrix is considered. The conditions of the technique implementation for the deposition processes of the coatings with titanium particles in the titanium oxide matrix are represented. The methods of the spectrophotometry, scanning electron microscopy and atomic force microscopy were employed for the comparison of the optical characteristics, deposition rate and surface topography of the coatings formed separately by the combined deposition, laser and magnetron deposition. The significant difference of the coefficients of the reflection, transmission, absorption, of the surface structure, of the size and surface density of particles of these coatings types is presented.*

Введение

Магнетронные технологии, основанные на осаждении распыленного материала, а также лазерные технологии, основанные на осаждении эрозионной лазерной плазмы нашли широкое применение в решении различных задач тонкопленочной технологии. Расширение областей применения пленочных покрытий выдвигает особые требования к свойствам пленок, достичь которые можно путем совмещения технологий, в частности, указанных выше. Основной особенностью такого совмещения является то, что формирование покрытий происходит одновременно с помощью двух плазменных потоков, которые существенно отличаются по энергетике и плотности, по временным характеристикам воздействия на подложку и наличию в формируемом покрытии нано- и микроразмерных включений. Проведенные к настоящему времени исследования по магнетронно-лазерному осаждению немногочисленны и были связаны с получением нанокристаллических соединений углерода и алмазоподобных пленок [1], композиционных покрытий на основе многослойных металлокерамических структур типа $Ti-Ti_xC_y$ на керамике [2], пленок SiC_x [3], TiC и $TiCN$ [4]. Принцип магнетронно-лазерного осаждения дает возможность осуществить процессы нанесения покрытий различной структуры. Например, это диэлектрические пленочные покрытия, создаваемые магнетронным распылением, с включением в них наноразмерной металлической фазы эрозионного потока. Подобные структуры находят применение в оптоэлектронике, медицине, экологии и других областях. В частности, система нанокристаллов кремния в матрице диоксида кремния, формируемая при высокотемпературном распаде пересыщенного твердого раствора $SiO_2:Si$, а также нанокристаллы кремния или германия в матрице Al_2O_3 или $SiGeO_2$ [5]. Большой интерес представляют наноструктуры для эффективного поглощения света, использующие поверхностные плазмоны. Для формирования структур типа массив металлических частиц в твердотельной диэлектрической матрице технология комбинированного магнетронно-лазерного осаждения не применялась.

Техника и методика эксперимента

Методика комбинированного осаждения была реализована с помощью вакуумной установки, которая позволяла проводить в отдельности процессы как магнетронного нанесения пленок оксидов и лазерного нанесения пленок металлов, так и процессы комбинированного формирования покрытия. На рис. 1 представлены основные элементы установки.

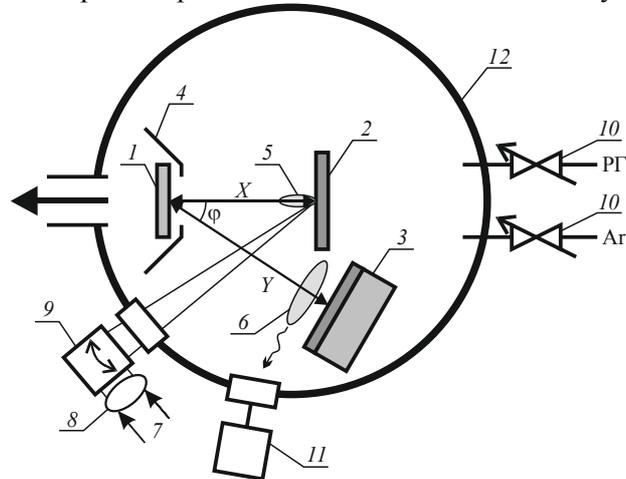


Рис. 1. Схема реализации методики комбинированного магнетронно-лазерного осаждения: 1 – подложка, 2 – лазерная мишень, 3 – магнетрон, 4 – экран, 5 и 6 – лазерная и магнетронная плазма, 7 – лазерный луч, 8 и 9 – фокусирующая линза и устройство сканирования, 10 – управляемые натекатели аргона и реактивного газа (кислорода), 11 – датчик оптической системы управления расходом реактивного газа, 12 – вакуумная камера.

Взаимное геометрическое расположение магнетрона, лазерной мишени и подложки определялось геометрическим размером катода магнетрона, диаметр которого составлял 5 см, необходимостью фокусировки и сканирования лазерного излучения по поверхности мишени, а также необходимостью вывода излучения катодной зоны магнетронного разряда к датчику системы управления расходом кислорода. Исходя из этого, геометрия расположения элементов 1, 2 и 3 рис. 1 была выбрана следующей: расстояние магнетрон – подложка $Y = 70$ мм, расстояние лазерная мишень – подложка $X = 40$ мм, угол между плазменными потоками $\varphi = 25^\circ$. Материал подложек – пластины стекла и кремния размером 3x3 см.

Режим работы магнетронного распылителя соответствовал току разряда в интервале 0,35–0,4 А при напряжении 390–410 В. Давление аргон-кислородной смеси газов 0,8 Па. Расход кислорода соответствовал магнетронному осаждению TiO_2 со скоростью 8 нм/мин и поддерживался оптической системой управления по алгоритму, при котором в процессе осаждения сохранялось заданное постоянное отношение интенсивности спектральной линии кислорода $O\ 777,3$ нм к интенсивности спектральной линии титана $Ti\ 506,4$ нм. Лазерная плазма формировалась двухимпульсным лазером на АИГ: Nd^3 с длиной волны 532 нм. Время осаждения составляло 18, 27 или 36 мин, что соответствовало прохождению лазерным лучом области сканирования на мишени 1x1 см один, полтора или два раза. Плотность мощности лазерного излучения на мишени составляла 2,0–2,5 ГВт/см² в двухимпульсном режиме с частотой 2 Гц и задержкой импульсов 0,4 мкс. Осаждение проводилось при комнатной начальной температуре подложки.

Оптические и структурные свойства покрытий

Спектрофотометрические измерения пленок Ti и TiO_2 , полученных лазерным осаждением и магнетронным распылением в отдельности, так и пленок TiO_2+Ti , полученных при комбинированном осаждении на подложках из стекла показали следующее. Характеристики пленки TiO_2 соответствуют их типичным значениям. Коэффициент поглощения достаточно низкий и лежит в интервале 1–5 %. Показатель преломления плавно снижается от 2,62 до 2,3 в диапазоне длин волн 390–700 нм. Для пленок Ti наблюдается плавный рост коэффициента

отражения и спад коэффициентов пропускания и поглощения с ростом длины волны. Для комбинированного покрытия TiO_2+Ti подобно пленке TiO_2 наблюдается интерференционная структура зависимостей коэффициентов отражения и пропускания, что соответствует достаточно высокой прозрачности покрытия. Интегральное для видимой области пропускание покрытия TiO_2+Ti составляет 67 %, покрытия TiO_2 – 81 %, покрытия Ti – 15 %. Это свидетельствует о более близком значении коэффициента пропускания покрытий TiO_2+Ti и TiO_2 . Подобная картина наблюдается и в отношении коэффициента поглощения пленок. Возможной причиной указанной особенности является то, что пленка Ti наносилась в среде аргона, а пленка TiO_2+Ti в аргон-кислородной среде. Это может привести к частичному окислению осаждаемой лазером паровой фазы потока.

РЭМ изображения поверхности пленки TiO_2+Ti , полученные на сканирующем электронном микроскопе LEO – 1455 VP, показали, что средняя плотность частиц размером 100–300 нм составляет около двадцати пяти частиц на 100 мкм^2 для покрытий, осажденных на кремниевые подложки. По РЭМ изображениям скола подложек оценена толщина покрытий. Для пленки TiO_2+Ti она составила 200–250 нм, а для пленки Ti 70 нм, что соответствует скорости осаждения 7,5–9,2 и 2,6 нм/мин соответственно. Результаты определения относительной концентрации химических элементов методом рентгеноспектрального микроанализа показали, что отношение концентрации кислорода в атомных процентах к концентрации титана для пленки TiO_2+Ti в 1,3 раза меньше по сравнению с этим отношением для пленки TiO_2 , что обусловлено вкладом в элементный состав пленки TiO_2+Ti осажденного с помощью лазера Ti .

Информация о структуре поверхности покрытий получена с помощью сканирующего зондового микроскопа SOLVER P47 PRO, работающего в полуконтактном режиме атомной силовой микроскопии (АСМ). Для пленки TiO_2+Ti толщина составила около 260 нм, для пленки Ti около 55 нм, что соответствует скорости осаждения 9,6 и 2,0 нм/мин соответственно и хорошо согласуется с данными электронной микроскопии.

На рис. 2 представлены АСМ изображения поверхности покрытий TiO_2+Ti и Ti , полученные комбинированным способом и лазерной эрозией на Si подложках.

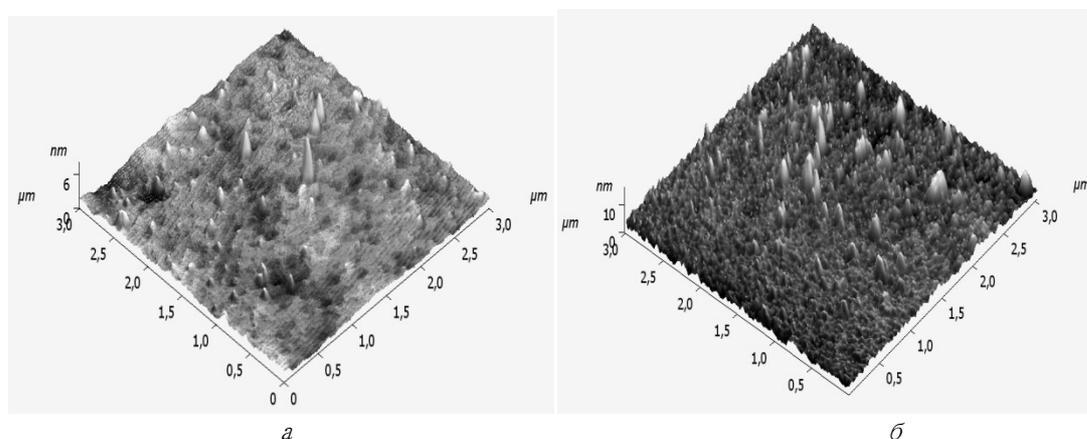


Рис. 2. 3D АСМ изображения поверхностей пленки TiO_2+Ti , полученной комбинированным способом (а), и пленки Ti , полученной лазерной эрозией (б), на Si подложке.

Поверхность пленки Ti характеризуется высокой плотностью неровностей, появление которых обусловлено конденсацией мелкодисперсной капельной фазы эрозийного лазерного потока. Обработка планарных изображений поверхности показала, что размеры металлических частиц составляют от 20 до 200 нм с поверхностной плотностью около 90–120 частиц на 1 мкм^2 . Максимальная концентрация металлических частиц соответствует размерам в интервале 50–100 нм.

Рельеф поверхности покрытия TiO_2+Ti занимает промежуточное положение между пленкой Ti и пленкой TiO_2 , поверхность которой имеет достаточно гладкий характер. Рельеф поверхности более однороден, плотность частиц с размером менее 50 нм значительно ниже. Причиной последнего может быть включение малоразмерных частиц в приповерхностный слой пленки за счет одновременного формирования слоя TiO_2 магнетронным распылением. Кроме

этого возможно поверхностное окисление малоразмерных частиц титана при осаждении в аргон-кислородной среде. Преобладающим размером частиц покрытия TiO_2+Ti является интервал 50–150 нм. Плотность таких частиц составляет около 10–15 на 1 мкм^2 .

Литература

1. Voevodin A. A., Capano M. A., Safriet A. J., Donley M. S., Zabinski J. S. Applied Physics Letters. 1996. Vol. 69, Issue 2. P. 188–190.
2. Krzanowski J. E., Nainaparampil J. J., Phani A. R. Journal of Vacuum Science & Technology A. 2003. Vol. 21, Issue 6. P. 1829–1836.
3. Jelinek M., Kocourek T., Zemek J., Novotný M., Kadlec Ja. Applied Physics A. 2008. Vol. 93, Issue 3. P. 633–637.
4. Jelínek M., Kocourek T., Kadlec Ja., Zemek J. Laser Physics. 2009. Vol. 19, Issue 2. P. 149–153.
5. О.Н. Горшков, Д.И. Тетельбаум, А.Н. Михайлов. Наноразмерные частицы кремния и германия в оксидных диэлектриках. Формирование, свойства, применение.. Нижний Новгород, 2006. 83с.

Особенности элементного анализа материалов и пленочных покрытий ионно-пучковыми диагностическими методами

*В.К. Егоров, Е.В. Егоров, *М.С. Афанасьев*
ИПТМ РАН, Черноголовка, Московская обл. Россия egorov@iptm.ru
**ИРЭ РАН, Фрязино, Московская обл. Россия*

В работе дана исчерпывающая характеристика методов ионно-пучковой диагностики материалов. Обсуждаются преимущества и недостатки этих методов при анализе объемных материальных мишеней, эпитаксиальных и неэпитаксиальных пленочных покрытий и сухих остатков жидкостей.

Peculiarities of element analysis of materials and film coating by ion-beam diagnostics.
V.K. Egorov, E.V. Egorov, M.S. Afanas'ev. The work presents exhaustive characterization of ion beam methods possibilities for the material diagnostics. The main advantages and imperfections of the methods are discussed by the bulk material analysis as well as epitaxial and nonepitaxial film coatings, dry residues of liquids and solutions.

Ионно-пучковая диагностика вещества представляет собой важную составную часть аналитического инструментария, используемого в различных аспектах анализа материалов [1]. Взаимодействие ионных пучков средних энергий в интервале 0.5-3.5 мегаэлектронвольта характеризуется рядом физических явлений, на базе которых построены методы аналитической диагностики материалов. Основополагающим методом такой диагностики является резерфордское обратное рассеяние (РОР)ионов водорода и гелия на ядрах атомов исследуемых материалов [2]. Такое взаимодействие достаточно точно описывается известной формулой Резерфорда, при этом термин «обратное рассеяние» отражает тот факт, что при рассеянии на большие углы существенно улучшается спектрометрическое разрешение [3]. Торможение ионов также весьма точно описывается формулой Бора. В результате метод РОР оказывается не нуждающимся в стандартах и эталонах, и позволяет давать количественную оценку содержания элементов в материале и их распределения по глубине мишени. Метод является многоэлементным, т.е. позволяет одновременно регистрировать весь элементный ансамбль материала от лития до урана. Метод РОР является единственной абсолютной инструментальной аналитической процедурой, и при этом он, как и остальные ионно-пучковые методы, является неdestructивным, т.е неразрушающим анализируемые мишени. Конечно