

УДК 533.5

Осаждение оксидных наноструктур наносекундной лазерной абляцией кремния в кислородсодержащем фоновом газе*

А.А. Родионов^{1,2}, С.В. Старинский^{1,2}, Ю.Г. Шухов¹, А.В. Булгаков^{1,3}

¹Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

²Новосибирский государственный университет

³Центр HiLASE, Институт физики Академии наук Чехии, Прага

E-mail: starikhbz@mail.ru

Методом наносекундной лазерной абляции в вакууме и фоновом газе синтезированы тонкие пленки оксида кремния различной стехиометрии. С помощью трех различных методик определена локальная степень окисления образцов. Установлено, что по мере увеличения расстояния до оси лазерного факела имеет место монотонное повышение содержания кислорода в пленках, обусловленное неоднородностью его окисления. Обнаружено значительное повышение аблируемой массы при понижении давления фоновой смеси с 60 до 20 Па, что связано с увеличением обратного потока вещества на мишень. Проведено сравнение эффективности окисления пленок в случае нагрева на этапах синтеза и отжига уже сформированной пленки. Продемонстрировано, что составом пленок можно управлять, изменяя давление инертного газа при постоянном давлении химически активной компоненты в фоновой смеси.

Ключевые слова: импульсное лазерное осаждение, тонкие пленки, нестехиометрический оксид кремния, лазерная абляция в фоновом газе.

Импульсная лазерная абляция широко используется для осаждения различных наноструктурированных покрытий [1]. Интерес к этому методу обусловлен универсальностью выбора исходных веществ и высокой чистотой получаемых материалов. Метод позволяет тонко регулировать процесс осаждения с помощью различных параметров. В случае абляции в условиях высокого вакуума результат осаждения в большей степени определяется режимами облучения (длиной волны, интенсивностью, частотой следования импульсов и т.д. [2, 3]) и состоянием поверхности подложки (составом, шероховатостью, температурой [4]). Возможности метода заметно расширяются при его реализации в атмосфере фоновом газе. Хотя начальная стадия формирования лазерного факела ввиду значительной разницы между давлениями паров облучаемого вещества и фоновом окружения слабо зависит от окружающей среды, на более поздних временах роль фоновом газа становится весомой [5, 6]. Так, при малых фоновых давлениях (менее 20 Па) разлет представляет собой расширение плотного факела, который переходит в рассеяние и диффузию

* Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-2404.2019.8 (осаждение пленок кремния), государственного задания ИТ СО РАН, номер гос. регистрации 121031800214-7 (весовые измерения) и РФФИ, проект № 19-08-01014 (анализ полученных пленок).

в фоновом газе [7–9]. При более высоких давлениях (от 100 Па) разлет продуктов абляции описывается в рамках непрерывных газодинамических моделей, включающих в себя развитие ударных волн [10]. Картина течения в значительной мере определяет результат осаждения [11]. Необходимо принять во внимание, что процесс существенно усложняется, если учитывать возможные химические превращения между продуктами абляции и активным фоновым окружением, что может быть использовано для контроля над составом осаждаемого покрытия.

Настоящая работа посвящена изучению влияния параметров фонового окружения на разлет продуктов абляции монокристаллического кремния и осаждения тонких пленок его нестехиометрического оксида. Тонкие пленки нестехиометрического оксида кремния представляют интерес для фотовольтаики, опто- и наноэлектронных устройств [12]. Область их применения напрямую зависит от количества кислорода, приходящегося на один атом кремния (т.е. от стехиометрического коэффициента). В работах [13–15] было показано, что состав, давление и температура фонового газа могут существенно влиять на характеристики тонких пленок, получаемых методом лазерного осаждения. Данная работа является развитием этих исследований.

Синтез пленок осуществлялся в вакуумной камере, откачиваемой безмасляным форвакуумным насосом ANEST IWATA Corporation ISP-250C до давления ≈ 2 Па [4]. Давление воздуха из-за натекания за характерное время синтеза около 1 ч достигало значения 3 Па. Схема установки представлена на рис. 1а. Конструкция камеры позволяла осуществлять нагрев всего её объема до температуры 800 °С (нагреватель установлен по всему периметру камеры), а также производить контролируруемую подачу аргона и кислорода. В представленной работе в качестве фоновых газов использовались воздушно-аргоновая и воздушно-кислородная смеси с постоянным парциальным давлением воздуха $\sim 3,5$ Па. Парциальное давление аргона и кислорода в смесях варьировалось в диапазоне 0–100 Па. Для осаждения при более низких давлениях фонового газа вплоть до 10^{-5} Па использовалась дополнительная вакуумная система с турбомолекулярными насосами, описанная в работе [16]. Во всех экспериментах мишень из монокристаллического кремния (Si (100)) облучалась по нормали к поверхности импульсами второй гармоники Nd:YAG-лазера (длина волны 532 нм, длительность импульса 8 нс). Во избежание образования кратеров на поверхности мишени проводилось сканирование пучка по её поверхности. Лазерный луч фокусировался с помощью линзы с фокусным расстоянием 600 мм в пятно площадью 0,03 мм². Подложки из монокристаллического кремния (Si (100)), а также кварца устанавливались на расстоянии 20 мм от мишени.

Анализ методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, JEOL JSM-6700F) пленок, осажденных на подложке в вакууме, показал, что при плотностях энергии менее 14 Дж/см² на поверхности наблюдается значительное количество микрокапель. Авторы

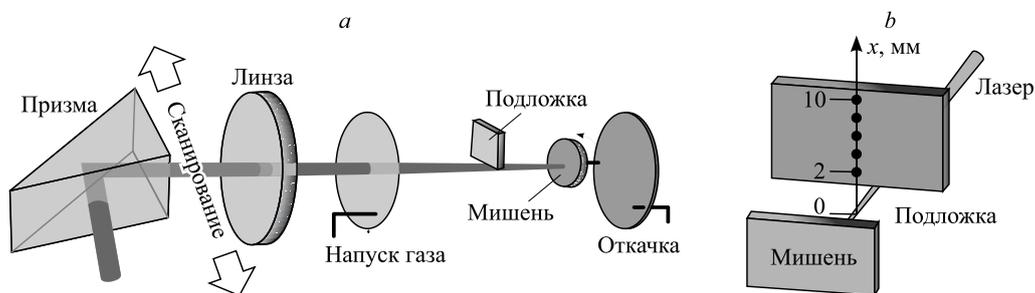


Рис. 1. Экспериментальная установка.

a — общий вид, *b* — схема расположения подложки относительно мишени; расстояния вдоль оси подложки отсчитываются от центра лазерного пучка.

полагают, что наблюдаемые нежелательные микронные включения образуются в результате развития гидродинамической неустойчивости поверхности расплава [17]. Согласно работам [18, 19] режим взрывного вскипания кремния, для которого также характерен вынос капельной фазы, наблюдается при значительно более высоких плотностях энергии лазерного излучения. Поэтому в представленном исследовании синтез проводился при плотностях энергии 16 – 18 Дж/см². Были синтезированы пленки нестехиометрического оксида кремния при различных фоновых давлениях аргон-воздушной и кислородно-воздушной смесей. Среднее парциальное давление кислорода в экспериментах составляло 0,5 Па. Содержание кислорода в осаждаемых покрытиях определялось по данным инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR, Scimitar FTS 2000). В приближении модели случайных связей стехиометрический коэффициент χ в соответствии с оценкой [20] может быть определен по положению центра моды TO_1 , наблюдаемой в области 1030 – 1070 см⁻¹, которая отвечает возбуждению ассиметричного колебательного растяжения [13]. Содержание кислорода определялось в различных точках вдоль оси образца (схема измерений и напыления представлена на рис. 1*b*). Установлено, что рост давления фоновых газов при фиксированном значении парциального давления кислорода влечет повышение степени окисления синтезируемых пленок (рис. 2). Отметим, что на спектрах FTIR пленок, напыленных в условиях глубокого вакуума (10^{-5} – $5 \cdot 10^{-3}$ Па), колебания, связанные с возбуждением моды TO_1 , не зарегистрированы. Это свидетельствует об отсутствии окислов кремния в полученном покрытии. Обнаружено монотонное повышение степени окисления пленок по мере удаления от оси факела, что может указывать на более эффективное окисление продуктов абляции на его периферии (рис. 2). При этом локальное значение стехиометрического коэффициента не зависит от толщины покрытия, распределение которой получено с помощью лазерного эллипсометра (рис. 2*a*). Зависимость среднего значения стехиометрического коэффициента от фоновых давлений аргон-кислородной смеси близка к линейной (рис. 3*a*). Это позволяет достаточно просто контролировать степень окисления синтезируемых покрытий в отличие от случая осаждения в чистом кислороде, когда уже при 10 Па происходит формирование пленки диоксида кремния (рис. 3*a*). Подобный результат, но при более низком давлении, был получен в работе [14].

Наблюдаемый эффект увеличения степени окисления при одном и том же количестве кислорода в камере синтеза объясняется торможением продуктов абляции о фоновый газ, что приводит к уменьшению размера и скорости распространения лазерного факела [21].

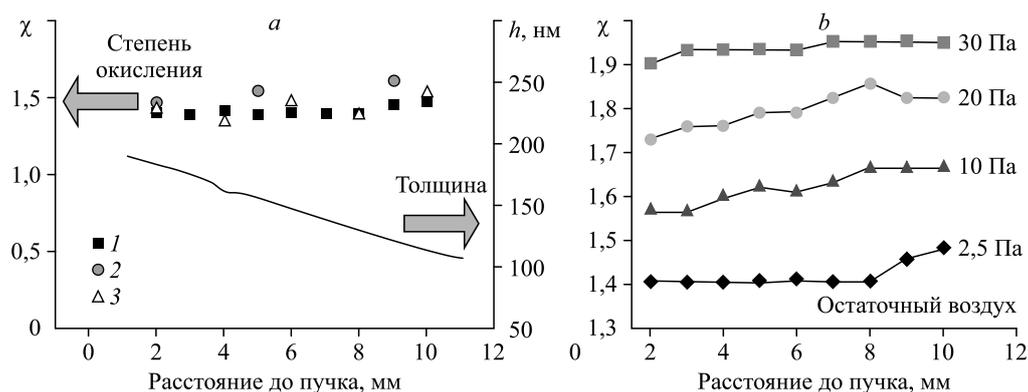


Рис. 2. Пространственное распределение толщины пленки и стехиометрического коэффициента, полученной с помощью трех различных методик (*a*) и зависимость стехиометрического коэффициента от давления фоновой кислород-аргоновой смеси с парциальным давлением O_2 0,5 Па (*b*).

a: условия синтеза: давление фоновых газов 3 Па (парциальное давление кислорода 0,5 Па), плотность энергии лазера 16 Дж/см²; данные получены по методикам FTIR (1), EDX (2), XPS (3).

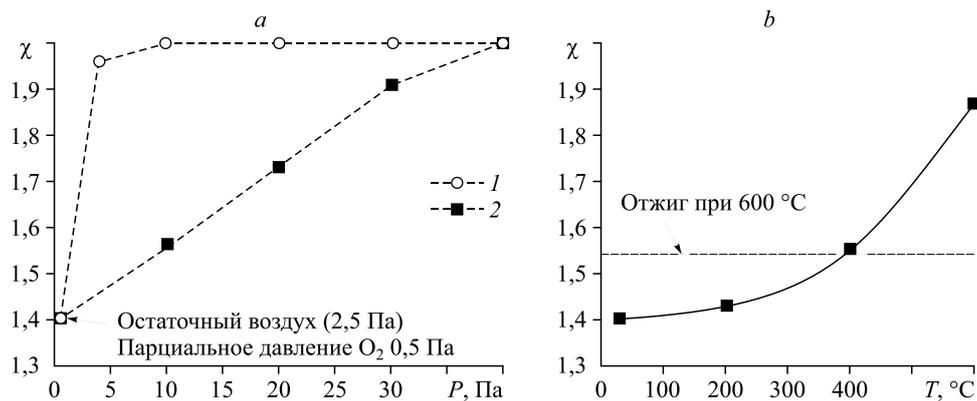


Рис. 3. Зависимость стехиометрического коэффициента от давления фонового газа (а) и зависимость стехиометрического коэффициента, усредненного вдоль образца, от температуры синтеза пленок при остаточном давлении воздуха 3 Па (b).
 а: 1 — осаждение в чистом кислороде, 2 — осаждение в кислород-аргоновой смеси с парциальным давлением O_2 0,5 Па; б: штриховой линией указан стехиометрический коэффициент пленки, отожжённой при 600 °C в течение 40 минут.

Соответственно увеличивается время, за которое продукты абляции достигают поверхности мишени, что приводит к повышению числа возможных актов окисления. Также в работе [22] отмечалось, что при давлении фонового газа свыше 10 Па происходит сильное взаимное проникновение частиц плазмы и фонового газа, что ведет к расщеплению факела, при этом значительная часть кинетической энергии переходит в тепло [22], что благоприятно для протекания окислительных реакций.

Данные о содержании кислорода, полученные с помощью FTIR, верифицировались для пленок, осажденных при 3 Па воздуха, более трудоемкими методиками — рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (XPS, SPCS PNOIBOS 100) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (EDX, Quantax 200). Полученные данные представлены на рис. 2а. Установлено, что результаты методик хорошо согласуются, несмотря на их различную проникающую способность (для XPS проникающая способность ~ 10 нм, для EDX — ~ 100 нм, для FTIR — вся толщина), что свидетельствует о равномерном распределении кислорода по толщине пленки.

Также контролировать степень окисления покрытий можно, изменяя температуру синтеза (рис. 3b). Даже при невысоких давлениях фонового газа с ростом температуры наблюдается экспоненциальный рост стехиометрического коэффициента покрытий, что согласуется с уравнением Аррениуса. Для сопоставления был проведен высокотемпературный отжиг покрытий, осажденных без нагрева. Отжиг проводился при 600 °C и давлении 3 Па, а его продолжительность составила 40 минут, что идентично длительности синтеза пленки. Установлено, что степень окисления пленок, осажденных при 600 °C, выше, чем у пленки, подвергнутой отжигу при этой же температуре. Это обусловлено тем, что при отжиге готовой пленки окислению в большей степени подвержены только её верхние слои (нижние слои запечатаны верхними). В случае синтеза с нагревом высокая температура приводит к более эффективному окислению продуктов абляции на этапе разлета. Также за время между импульсами окислению могут подвергаться уже осажденные слои, контактирующие с фоновым газом. Таким образом, достигается более равномерное окисление пленки по всей толщине. Схожие исследования проводились в работе [13], однако время отжига существенно превышало время синтеза и пленки успевали полностью окислиться.

Немаловажно, что наряду с увеличением степени окисления пленки рост фонового давления приводит к уменьшению ее толщины (рис. 4). Для давлений менее 10 Па толщина покрытия практически идентична. Однако уже при давлении 20 Па толщина пленки

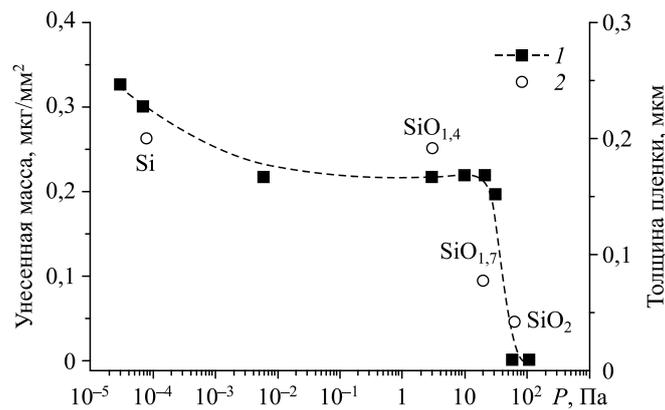


Рис. 4. Зависимость массы кремния уносимой за импульс с единицы поверхности и толщины осажденной пленки от давления фоновой смеси аргона и кислорода.

Парциальное давление кислорода 0,5 Па; 1 — унесенная масса, 2 — толщина пленки (1600 пульсов).

уменьшается почти в два раза, а при давлении более 100 Па продукты абляции практически не достигают поверхности подложки. Эти результаты хорошо согласуются с гравиметрическими измерениями мишени до и после лазерного воздействия (рис. 4). С ростом фонового давления постепенно увеличивается обратный поток вещества на поверхность мишени, и в диапазоне 20–60 Па наблюдается резкое уменьшение уносимой массы вплоть до нулевых значений. Эти результаты согласуются с экспериментальными и численными данными работ, посвященных анализу интенсивности обратного потока вещества на поверхность мишени. Так, из данных работы [23] следует, что масса вещества, возвращаемого на углеродную мишень, при увеличении давления от 5 до 50 Па увеличивается в ~ 70 раз. В работе [24] путем расчетов методом статистического моделирования было продемонстрировано, что при увеличении фонового давления на порядок от 0,5 до 5 Па доля частиц, возвращаемая на поверхность, увеличивается с 15 до 80 %. При этом необходимо учитывать, что в условиях настоящей работы часть атомов кремния будет возвращаться на поверхность мишени в окисленном состоянии. Также уменьшение уносимой массы может быть связано с повышением эффективности плазменной экранировки с ростом фонового давления.

В заключение подведем некоторые итоги. Совокупность полученных экспериментальных данных позволяет предположить, что окисление продуктов абляции кремния протекает на этапе разлета лазерного факела, а не на поверхности подложки. Открытым остается вопрос о корреляции этих результатов с фактом о том, что при физических методах осаждения кремния в присутствии кислорода [25] наиболее стабильным компонентом в газовой фазе выступает молекула монооксида кремния. Таким образом, можно было бы ожидать, что на поверхность поступают именно эти молекулы, и в дальнейшем происходит доокисление материала уже на подложке. Однако данное предположение не согласуется с тем, что степень окисления пленки зависит от давления инертного газа при сохранении парциального давления кислорода. При этом толщина покрытия, то есть локальный поток массы, изменяющийся вдоль покрытия до двух раз, не влияет на степень окисления. Кроме того, равномерность распределения кислорода по толщине пленки позволяет исключить протекание интенсивного окисления уже осажденного материала.

Авторы выражают благодарность ЦКП «ВТАН» НГУ за предоставленное оборудование для регистрации спектров ИК-поглощения.

Список литературы

1. Bäuerle D. Laser processing and chemistry. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. 851 p.
2. Alonso J.C., Diamant R., Castillo P., Acosta-García M.C., Batina N., Haro-Poniatowski E. Thin films of silver nanoparticles deposited in vacuum by pulsed laser ablation using a YAG:Nd laser // Appl. Surf. Sci. 2009. Vol. 255, No. 9. P. 4933–4937.
3. Mirza I., Connell G.O., Wang J.J., Lunney J.G. Comparison of nanosecond and femtosecond pulsed laser deposition of silver nanoparticle films // Nanotechnology. 2014. Vol. 25. P. 265301-1–265301-10.
4. Старинский С.В., Шухов Ю.Г., Булгаков А.В. Динамика импульсной лазерной абляции в вакууме в режимах синтеза наноструктурных пленок // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42, вып. 8. С. 45–52.
5. Жуков В.П., Булгакова Н.М. Роль фонового газа в нагреве металлических образцов фемтосекундными импульсами лазерного излучения // Теплофизика и аэромеханика. 2009. Т. 16, № 2. С. 177–188.
6. Быков Н.Ю., Лукьянов Г.А. Прямое статистическое моделирование импульсной лазерной абляции металлов с процессами кластеризации в испаренном облаке // Теплофизика и аэромеханика. 2006. Т. 13, № 4. С. 569–582.
7. Itina T.E., Marine W., Autric M. Monte-Carlo simulation of pulsed laser ablation from two-component target into diluted ambient gas // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 82, No. 7. P. 3536–3542.
8. Garrelie F., Aubreton J., Catherinot A. Monte-Carlo simulation of the laser-induced plasma plume expansion under vacuum: comparison with experiments // J. Appl. Phys. 1998. Vol. 83, No. 10. P. 5075–5082.
9. Bulgakov A.V., Predtechensky M.R., Mayorov A.P. Transport of neutral atoms, monoxides and clusters in the plume produced by laser ablation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ in oxygen environment // Appl. Surf. Sci. 1996. Vol. 96–98. P. 159–163.
10. Bulgakov A.V., Bulgakova N.M. Dynamics of laser-induced plume expansion into an ambient gas during film deposition // J. Phys. D: Appl. Phys. 1995. Vol. 28, No. 8. P. 1710–1718.
11. Fazio E., Neri F., Ossi P.M., Santo N., Trusso S. Growth process of nanostructured silver films pulsed laser ablated in high-pressure inert gas // Appl. Surf. Sci. 2009. Vol. 255, No. 24. P. 9676–9679.
12. Wang S., Smirnov V., Chen T., Holländer B., Zhang X., Xiong S., Zhao Y., Finger F. Effects of oxygen incorporation in solar cells with a-SiO_x: H absorber layer // Jpn. J. Appl. Phys. 2015. Vol. 54, No. 1. P. 011401-1–011401-6.
13. Fazio E., Barletta E., Barreca F., Neri F., Trusso S. Investigation of a nanocrystalline silicon phase embedded in SiO_x thin films grown by pulsed laser deposition // J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. 2005. Vol. 23, No. 2. P. 519–524.
14. Trusso S., Barletta E., Barreca F., Fazio E., Neri F. Time resolved imaging studies of the plasma produced by laser ablation of silicon in O₂/Ar atmosphere // Laser Part. Beams. 2005. Vol. 23, No. 2. P. 149–153.
15. Inada M., Nakagawa H., Sugimura A. et al. Effects of hydrogen on Si nanoparticles formed by pulsed laser ablation // Appl. Surf. Sci. 2002. Vol. 197–198. P. 666–669.
16. Jadraque M., Evtushenko A.B., Avila-Brandé D., López-Arias M., Loriot V., Shukhov Y.G., Kibis L.S., Bulgakov A.V., Martín M. Co-doped ZnS clusters and nanostructures produced by pulsed laser ablation // J. Phys. Chem. C. 2013. Vol. 117, No. 10. P. 5416–5423.
17. Brailovsky A.B., Gaponov S.V., Luchin V.I. Mechanisms of melt droplets and solid-particle ejection from a target surface by pulsed laser action // Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 1995. Vol. 61, No. 1. P. 81–86.
18. Yoo J.H., Jeong S.H., Creif R., Russo R.E. Explosive change in crater properties during high power nanosecond laser ablation of silicon // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 88, No. 2000. P. 1638–1649.
19. Lu Q., Mao S.S., Mao X., Russo R.E. Delayed phase explosion during high-power nanosecond laser ablation of silicon // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 80, No. 17. P. 3072–3074.
20. Ristić D., Ivanda M., Speranza G., Siketić Z., Bogdanović-Radović I., Marčič M., Ristić M., Gamulin O., Musić S., Furić K., Righini G.C., Ferrari M. Local site distribution of oxygen in silicon-rich oxide thin films: a tool to investigate phase separation // J. Phys. Chem. 2012. Vol. C, No. 116. P. 10039–10047.
21. George S., Singh R.K., Nampoori V.R.M., Kumar A. et al. Fast imaging of the laser-blow-off plume driven shock wave: Dependence on the mass and density of the ambient gas // Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys. 2013. Vol. 377, No. 5. P. 391–398.
22. Harilal S.S., Bindhu C.V., Tillack M.S., Najmabadi F., Gaeris A.C. Internal structure and expansion dynamics of laser ablation plumes into ambient gases // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 93, No. 5. P. 2380.
23. Égerházi L., Geretovszky Z., Szörényi T. Thickness distribution of carbon nitride films grown by inverse-pulsed laser deposition // Appl. Surf. Sci. 2005. Vol. 247, No. 1–4. P. 182–187.
24. Morozov A.A., Geretovszky Z., Szörényi T. Test particle Monte-Carlo study of backward deposition during evaporation into a background gas // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. Vol. 41, No. 1. P. 1–6.
25. Van Hattum E.D., Palmero A., Arnoldbik W.M. Distinct processes in radio-frequency reactive magnetron plasma sputter deposition of silicon suboxide films // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 102, No. 12. P. 124505-1–124505-11.

*Статья поступила в редакцию 17 октября 2020 г.,
после переработки — 18 ноября 2020 г.,
принята к публикации 18 мая 2021 г.,
после дополнительной доработки — 15 марта 2021 г.*