13,03

Влияние процессов в факеле при лазерной абляции на удельное сопротивление и морфологию нанокристаллических пленок ZnO

© О.А. Агеев¹, А.П. Достанко², Е.Г. Замбург¹, Б.Г. Коноплев¹, В.В. Поляков¹, Д.И. Чередниченко¹

¹ Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения Южного федерального университета, Таганрог. Россия

² Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,

Минск, Белоруссия

E-mail: zamburg.evgeniy@gmail.com

(Поступила в Редакцию 22 января 2015 г.)

Изучены особенности формирования нанокристаллических пленок ZnO методом импульсного лазерного осаждения при различных расстояних мишень-подложка. Получены выражения для оценки температуры, концентрации частиц и давления в факеле при лазерной абляции. Проведена оценка влияния этих параметров на электрофизические свойства нанокристаллических пленок ZnO, полученных методом импульсного лазерного осаждения. Продемонстрирована возможность контролируемого получения нанокристаллических пленок ZnO с шероховатостью поверхности в диапазоне 2–15 nm, диаметром зерен в интервале 70–620 nm, удельным сопротивлением в диапазоне (1.75–5.3) · 10⁻³ Ω · сm.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (соглашение № 14-08-90010 Бел_а), БРФФИ в рамках научного проекта № Т14Р-165 и проектной части государственного задания в сфере научной деятельности (задание № 16.1154.2014/К). Результаты получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования и Научно-образовательного центра "Нанотехнологии" Южного федерального университета.

1. Введение

В настоящее время для формирования перспективных приборных структур наноэлектроники активно применяются нанокристаллические пленки ZnO, получаемые методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО) [1]. Свойства нанокристаллических пленок ZnO существенно зависят от условий осаждения, что позволяет использовать их в различных устройствах наноэлектроники. Так, например, пленки ZnO с фрактальной структурой и высоким сопротивлением необходимы для изготовления сорбционных газовых сенсоров, пленки ZnO с различной проводимостью, высокой концентрацией и подвижностью носителей заряда востребованы в качестве прозрачных проводящих покрытий, функциональных слоев диодных и транзисторных структур наноэлектроники, приборов спинтроники и пьезоэлектрических устройств [1–3].

Теория лазерной абляции разрабатывалась для воздействия лазера на поверхность моноатомных веществ. Однако, так как лазерная абляция является высокотемпературным процессом, естественно ожидать, что при воздействии лазера на мишень сложного состава возможна диссоциация молекул вещества мишени, и поэтому структура, состав и свойства пленок, полученных лазерной абляцией при импульсном лазерном осаждении вещества мишени могут различаться. Несмотря на это, в литературных источниках вопросам сохранения стехиометрии уделяется мало внимания, поскольку считается, что при лазерном воздействии на мишень сложного состава эффект неконгруэнтности ее испарения не успевает себя проявить. Применение существующих теорий для количественной оценки процессов получения пленок сложного состава методом ИЛО сталкивается с существенными сложностями. Однако, используя температуру и скорость движения поверхности абляции в качестве вспомогательных параметров для формулировки граничных условий у основания факела и учитывая автомодельность процесса политропного расширения факела [4], можно получить аналитические соотношения, определяющие термодинамическое состояние факела применительно к лазерной абляции как методу технологии наноструктурированных материалов для приборных структур наноэлектроники.

2. Температура и скорость движения поверхности абляции

В соответствии с тепловой теорией абляции в диапазоне плотностей мощности излучения лазера $10^6 - 10^9$ W/cm² температура поверхности абляции определяется из трансцендентного уравнения [4]

$$\frac{\rho_M c}{Q} = \frac{\exp(L_b/RT^*)}{(L_b + 2.5RT^*)},$$
(1)

где $\rho_M = \rho/M$ — молярная плотность, ρ — удельная плотность материала мишени, M — молекулярная масса материала мишени, Q — удельная мощность лазерного излучения, поглощаемая поверхностью мишени, $c = (E/\rho)^{1/2}$ — скорость звука, E — модуль Юнга, L_b — молярная скрытая теплота сублимации,

R — универсальная газовая постоянная, T^* — температура поверхности абляции.

Отсюда становится очевидным отличие процесса абляции от близкого по математической формулировке процесса поверхностного испарения. При поверхностном испарении температура поверхности тела считается заданной и равной температуре кипения T_m , в то время как при абляции температура T^* зависит от плотности потока q и находится из выражения (1).

Используя условие теплового баланса на поверхности поглощения излучения лазера, авторы в [4] показали, что скорость движения поверхности абляции также зависит от мощности лазерного луча и ее можно определить при известной температуре поверхности абляции

$$V_0 = \frac{Q}{\rho_M (L_b + 2.5RT^*)}.$$
 (2)

В результате плотность потока атомов, сублимируемых с единицы площади поверхности абляции за единицу времени, можно оценить по формуле

$$F_0 = V_0 n_0, \tag{3}$$

где $n_0 = \rho N_A / M$ — количество атомов в единице объема материала мишени, N_A — число Авогадро.

3. Процессы в факеле, механизм свободного расширения

Процесс лазерной абляции сопровождается быстрым выносом материала из зоны воздействия луча и формированием разогретого до высокой температуры, быстро расширяющегося факела. Движение в факеле рассматривается как автомодельное расширение политропного идеального газа [4]. Автомодельное расширение политропного идеального газа [4]. Автомодельное расширение представляет собой особую категорию нестационарного движения, при котором распределение концентрации частиц, давления и температуры газа в потоке зависят от пространственной координаты x и времени t в виде единственного параметра с размерностью скорости $\xi = x/t$ [5].

С помощью автомодельной переменной $\boldsymbol{\xi}$ уравнение сохранения энтропии

$$\frac{\partial s}{\partial t} + V \frac{\partial s}{\partial x} = 0 \tag{4}$$

можно привести к виду

$$(V-\xi)\frac{\partial s}{\partial \xi} = 0.$$
 (5)

Поскольку скорость частиц в потоке V и переменная ξ отличны от нуля, производная от энтропии определяет смысл равенства в (5). Отсюда следует, что энтропия *s* в системе постоянна, а одномерное автомодельное движение адиабатично.

Аналогично, преобразуя уравнения Эйлера с помощью автомодельной переменной ξ , можно показать, что скорость при свободном расширении потока сублимированных при абляции частиц определяется выражением [6]

$$u = \frac{V}{V_m} = \alpha + (1 - \alpha)\xi, \tag{6}$$

где

$$V_m = \frac{2c_0}{\gamma - 1} \tag{7}$$

— максимальная скорость фронта при свободном расширении потока, а

$$c_0 = \left(\gamma \frac{RT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{8}$$

— скорость звука в неподвижном газе, γ — показатель политропы, параметр $\alpha = (\gamma - 1)/(\gamma + 1)$ находится в пределах $1 \ge \alpha \ge 0$, $\xi = \xi/V_m$ — безразмерная автомодельная переменная.

Механизм стимулированного расширения

В отличие от механизма свободного расширения механизм стимулированного расширения учитывает непрерывную подпитку факела энергией и веществом со стороны поверхности абляции во время действия лазерного импульса. Считая, что факел расширяется в вакууме, граничные условия для концентрации частиц, скорости и температуры на переднем фронте факела можно сформулировать в виде

$$n=0, \qquad V=V_m, \quad T=0 \tag{9}$$

при $\xi = 1$.

В качестве второго условия будем использовать закон сохранения вещества

$$n_0 = V_0 = V_m \int_0^1 n(\xi) d\xi.$$
 (10)

Отсюда очевидно, что граничному условию (9) на переднем фронте факела удовлетворяет скорость автомодельного движения u (6).

Детальное описание факторов, действующих в примыкающей к поверхности абляции области, дано в работах [4,6]. Предполагалось, что задняя граница факела и поверхность абляции совпадают (при x = 0). При включении лазера в момент времени t = 0 энергия потока частиц в факеле достаточна для того, чтобы стимулировать движение сублимированных атомов в факеле. Предполагалось, что при умеренной мощности воздействия ($q \le 10^9$ W/m²) давление и вязкость пара в факеле позволяют считать газ идеальным, при этом потерями энергии луча и ионизацией атомов в паре можно пренебречь. Также принималось, что эффект Кнудсена слабо влияет на процесс абляции, и скорость атомов у поверхности испарения полагалась равной нулю (V = 0). Так как скорость звука значительно больше скорости движения поверхности абляции $c_0 \gg V_0$, влиянием скорости движения поверхности абляции на скорость расширения факела также можно пренебречь. В этом случае давление пара в факеле вычисляется по известной формуле из кинетической теории газов

$$P = nkT. \tag{11}$$

Учитывая эти предположения, при решении задачи, как и в [5], будем использовать закон сохранения вещества и энергии, но в качестве дополнительных условий будем считать температуру и скорость движения поверхности абляции известными: определенными по формулам (1) и (2) в соответствии с тепловой теорией абляции [4]. Это в дальнейшем позволяет существенно облегчить определение констант интегрирования и расчет параметров технологических процессов.

Для исследования динамики процессов переноса в факеле используются уравнения Эйлера

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial (nV)}{\partial x},\tag{12}$$

$$m\frac{\partial(nV)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\left(P + \frac{mnV^2}{2}\right).$$
 (13)

С помощью автомодельной переменной уравнения (12) и (13) преобразуются к виду

$$\frac{\partial n}{\partial \xi} = -\frac{n}{u-\xi} \frac{\partial u}{\partial \xi},\tag{14}$$

$$\frac{\partial P}{\partial \xi} = -\left[mnV_m^2(1-\xi)\alpha \,\frac{\partial u}{\partial \xi}\right].\tag{15}$$

Для того чтобы найти распределение концентрации частиц в факеле подставим значение приведенной скорости из (6) в (14) и, интегрируя, получим

$$n = A(1-\xi)^{\frac{1-\alpha}{\alpha}}.$$
 (16)

Далее, определяя константу интегрирования на основании закона сохранения вещества

$$n_0 V_0 = A V_m \int_0^1 (1 - \xi)^{\frac{1 - \alpha}{\alpha}} d\xi, \qquad (17)$$

для расчета профиля концентрации частиц в факеле получаем

$$n(\xi) = \frac{n_0 V_0}{\alpha V_m} \left(1 - \xi\right)^{\frac{1 - \alpha}{\alpha}}.$$
 (18)

Теперь, подставляя полученное соотношение для концентрации частиц в (15) и с учетом приведенной скорости интегрируя, определяем распределение давления в факеле

$$P(\xi) = mn_0 V_0 V_m \alpha \,\frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)} \,(1-\xi)^{\frac{1+\alpha}{\alpha}}.\tag{19}$$

Для расчета профиля температуры используются соотношение (11) и соотношения для концентрации частиц и давления в факеле (18), (19). В результате подстановки концентрации и давления *P* в (11) получаем

$$T(\xi) = \frac{mV_m^2}{k} \alpha^2 \, \frac{(1-\alpha)}{1+\alpha} \, (1-\xi)^2.$$
 (20)

При политропном расширении энергия сублимированных частиц в паре на границе с поверхностью абляции будет равной (при $\xi = 0$)

$$E_0 = \frac{n_0 V_0 k T^*}{\gamma - 1},$$
 (21)

а закон сохранения энергии может быть записан в виде

$$\int_{0}^{1} E_{0} dt = \int_{0}^{X} E dx,$$
(22)

где *X* — величина пролетного пространства частиц при расширении факела.

J

Определяя энергию в расширяющемся факеле как суммарную величину потенциальной и кинетической энергии

$$E = \frac{nkT}{\gamma - 1} + \frac{mnV^2}{2} \tag{23}$$

и преобразуя уравнение (22) с помощью автомодельной переменной, получаем

$$E_0 t = V_m t \int_0^1 \left(\frac{nkT}{\gamma - 1} + \frac{mnV^2}{2}\right) d\xi.$$
 (24)

Подставляя в подынтегральное выражение (24) формулы для температуры, концентрации и скорости частиц в факеле (18)–(20), можно получить соотношение для максимальной скорости фронта факела при стимулированном расширении

$$V_m = \left[\theta \frac{kT^*}{m}\right]^{\frac{1}{2}},\tag{25}$$

где

$$\theta = \frac{(1+\alpha)^2(2\alpha+1)}{\alpha(1-\alpha)[\alpha+\alpha^2+\beta(5+\alpha^3+\alpha^4)]},$$
$$\beta = \left[\frac{(\gamma-1)(1+\alpha)}{2\alpha(1-\alpha)}\right].$$

Работу, которая совершается при увеличении объема факела в приближении одномерного расширения, можно оценить как

$$\Delta W = \frac{R}{1 - \gamma} \left(T^* - T \right). \tag{26}$$

Поскольку значение показателя политропы $\gamma > 1$, равенство (26) фактически представляет собой изменение свободной энергии Гиббса, аккумулированной факелом при выбросе вещества во время лазерного импульса.

Учитывая адиабатичность автомодельного расширения, можно заключить, что весь запас свободной энергии при увеличении объема расходуется на стимулирование процессов, протекающих в факеле. Следует также указать, что граничное условие для температуры плоскости границы раздела мишень—факел

$$T = T^* \big|_{\xi(x)=0}$$

удовлетворяется только при показателе политропы $\gamma = 1.5907$. Эта установленная при расчете величина показателя политропы близка к значению, полученному для процесса политропного расширения моноатомного потока.

5. Эксперимент

Формирование пленок оксида цинка производилось в модуле ИЛО (Neocera Inc., США), входящем в состав кластерного нанотехнологического комплекса НАНОФАБ НТК-9 (НТ-МДТ, Россия) [7,8]. Изучение морфологии полученных пленок производилось с помощью зондовой нанолаборатории Ntegra (НТ-МДТ, Россия). Определение электрофизических параметров пленок ZnO проводилось методом ЭДС Холла на установке Ecopia HMS-3000.

В качестве подложек использовался ситалл, прошедший предварительную химическую очистку поверхности. Пленки ZnO формировались при температуре подложки 300°C и давлении рабочего газа в камере $1 \cdot 10^{-3}$ Torr. В качестве рабочего газа использовался кислород. Пленки формировались при расстоянии мишень-подложка, изменяющемся в диапазоне 20-135 mm.

Результаты экспериментальных исследований

Изображение поверхности пленки, полученное с помощью атомно-силовой микроскопии (ACM), представлено на рис. 1.

Зависимости диаметра зерен и удельного сопротивления пленок ZnO от расстояния мишень-подложка приведены на рис. 2, 3.

Результаты, представленные на рис. 1-3, показывают, что теплофизические условия формирования пленок при различных расстояниях мишень—подложка существенно влияют не только на структуру, но и на электрофизические свойства пленок.

7. Численный анализ результатов

Для расчета параметров процесса лазерной абляции температуры T^* поверхности мишени и скорости движения поверхности абляции V_0 необходимо знать величину



Рис. 1. АСМ-изображение пленки ZnO, полученной при расстоянии мишень-подложка 135 mm.



Рис. 2. Зависимость диаметра зерна пленок ZnO от расстояния мишень-подложка.



Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления пленок ZnO от расстояния мишень-подложка.

скрытой теплоты сублимации материала. Оценка скрытой теплоты сублимации ZnO проводилась с использованием значения энтальпии диссоциации молекул

$$L_b = \Delta H_T^0 + (RT)/2.$$
 (27)

Температура, при которой осуществляется реакция диссоциации $ZnO(cryst) \leftrightarrow Zn(gas) + O(gas)$, определялась стандартным методом по изменению свободной энергии Гиббса. Используя стандартные величины термодинамических констант исходных веществ и продуктов реакции [9] и уравнения Кирхгофа для расчета энтальпии и энтропии, а также параметры технологического процесса формирования пленок методом ИЛО, можно показать, что при температуре $T_d = 2594 \,\mathrm{K}$ изменение потенциала Гиббса реакции диссоциации оксида цинка становится отрицательным $\Delta G_T^0 = -30.545 \,\text{J/mol.}$ На основании этого температура Т_d принимается за начальную точку процесса диссоциации ZnO при увеличении температуры поверхности мишени во время воздействия лазерного импульса. Значение энтальпии процесса диссоциации в этой точке равно $\Delta H_T^0 = 7.356 \cdot 10^5$ J/mol, и в соответствии с (27) скрытая теплота сублимации будет равна $L_b = 7.464 \cdot 10^5$ J/mol.

Согласно модели (1)–(26), для технологических режимов получения пленок ZnO, описанных в настоящей работе, при мощности воздействия $Q = 1.333 \cdot 10^9 \text{ J/m}^2 \cdot \text{s}$ температура поверхности абляции $T^* = 7720 \text{ K}$ и скорость движения поверхности абляции $V_0 = 0.021 \text{ m/s}$. Максимальная скорость фронта факела при стимулированном расширении, согласно (25), составляет $V_m = 4.912 \cdot 10^3 \text{ m/s}$. Скорость частиц на различных этапах расширения факела

$$V = \xi V_m. \tag{28}$$

Для пространственного представления скорости частиц на расстоянии мишень—подложка в реальной системе координат автомодельная координата ξ преобразовывалась в соответствии с критериальным соотношением

$$K = \frac{x\tau}{tX\xi} = 1,$$
 (29)

где τ — время пролета.

Рассчитанное согласно модели (1)-(26) распределение температуры вдоль продольной оси факела представлено на рис. 4.

Из зависимости видно, что при расстоянии мишеньподложка 0 < x < 0.057 m температура в факеле существенно превышает температуру диссоциации оксида цинка. На этом существенно перегретом участке будет происходить дополнительная сублимация летящих фрагментов вещества мишени, интенсивность которых зависит от расстояния, о чем свидетельствует уменьшение диаметра зерна в структуре пленки, сформированной при этих расстояниях. Уменьшение удельного сопротивления пленки также указывает на увеличение



Рис. 4. Зависимость температуры факела от расстояния мишень-подложка.

в ее компонентном составе доли металлического цинка (рис. 2–4).

Существенное влияние на электрофизические свойства наноструктурированных пленок оказывает также размерный фактор [10], который заключается в том, что при переходе к малым размерам возрастает отношение площади поверхности объекта к его объему $\omega = S_c / v_c$. Эта величина оказывается на много порядков больше аналогичного отношения в случае макроскопических тел. Для зерен, сформированных на расстоянии мишень-подложка $0 < x \le 0.057 \,\mathrm{m}$, с увеличением расстояния ω увеличивается из-за дополнительной диссоциации ZnO от $9.6 \cdot 10^6$ до $2.069 \cdot 10^7$ cm⁻¹. При расстоянии мишень-подложка $x > 0.057 \,\mathrm{m}$, когда температура факела становится ниже температуры диссоциации ZnO, величина ω остается практически постоянной $(7.595 \cdot 10^7 - 7.947 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1})$. Для оценки электрического сопротивления отдельного зерна можно предложить выражение $R_c = \rho_c \omega [\Omega]$. Для оценки электрического сопротивления пленки и определения его физической природы выражение можно получить из произведения значений электрического сопротивления отдельного зерна, конфигурационного фактора β_v и диаметра зерна d_c

$$R_c = \rho_c \omega \beta_v d_c. \tag{30}$$

Для пленки конфигурационный фактор равен $\beta_v = l/(bh)$, где l, b — продольный и поперечный размеры пленки, h — толщина пленки. При указанных размерных факторах и характерных размерах пленки l = 1.0 сm и b = 1.0 сm и h = 50 nm величины сопротивлений равны $1.969 \cdot 10^5 - 9.137 \cdot 10^4 \Omega$ при расстоянии мишень–подложка $0 < x \le 0.057 \text{ m}$ и $2.426 \cdot 10^4 - 2.379 \cdot 10^4 \Omega$ при расстоянии мишень– подложка x > 0.057 m.

Из (30) видно, что сопротивление пленок, сформированных при расстоянии мишень—подложка $x \le 0.057$ m,

определяется удельным сопротивлением (компонентным составом материала пленки), размерным фактором и диаметром зерна. Сопротивление пленок, полученных при расстоянии мишень-подложка $x > 0.057 \,\mathrm{m}$, на котором формируются теплофизические условия, благоприятные для протекания обратных химических реакций, определяется только компонентным составом материала. Если учесть, что удельное сопротивление цинка при комнатной температуре составляет $5.92 \cdot 10^{-6} \,\Omega \cdot \mathrm{cm} \,[9]$, а оксида цинка — $10^8 \,\Omega \cdot \mathrm{cm} \,[11]$, то, согласно экспериментальным данным (рис. 3, 4), при расстоянии мишень-подложка *x* ≤ 0.057 m с уменьшением размера зерна при диссоциации одновременно в пленке растет и доля чистого цинка. При расстоянии мишень-подложка *x* > 0.057 m при постоянном размерном факторе рост удельного сопротивления определяется увеличением доли оксида цинка в структуре пленки. То обстоятельство, что размерный фактор в этой области факела остается постоянным, а компонентный состав пленки быстро меняется, позволяет сделать вывод, что скорость химических превращений существенно превышает скорость эволюции размера кластеров в факеле.

8. Заключение

Предложена методика оценки параметров процесса формирования нанокристаллических пленок ZnO методом импульсного лазерного осаждения. Показано, что процесс лазерной абляции сложных веществ характеризуется быстрой диссоциацией молекул материала мишени. На начальном участке факела, на котором температура существенно превышает температуру диссоциации ZnO, наблюдается дополнительная сублимация кластеров вещества мишени. В области, в которой температура в факеле становится меньшей температуры диссоциации ZnO, имеют место обратные химические реакции. Установлено, что пленки ZnO, сформированные при разных расстояниях мишень-подложка, различаются структурой и имеют существенно разные электрофизические свойства. Показаны возможности лазерной абляции как технологического метода формирования нанокристаллических пленок ZnO для различных функциональных назначений в устройствах наноэлектроники и наносистемной техники.

Авторы благодарят А.В. Шумова, З.Е. Вакулова, Д.Е. Вакулова за помощь в проведении измерений, расчетов и оформлении работы.

Список литературы

- H. Morkoc, U. Ozgur. Zinc oxide fundamentals, materials and device technology. Wiley-VCH Verlag, GmbH & Co., Weinheim (2009). 488 p.
- [2] E.G. Zamburg, O.A. Ageev, E.Y. Gusev, D.E. Vakulov, Z.E. Vakulov, A.V. Shumov, M.N. Ivonin. Appl. Mech. Mater. 475–476, 446 (2014).

- [3] А.П. Достанко, О.А. Агеев, Д.А. Голосов, С.М. Завадский, Е.Г. Замбург, Д.Е. Вакулов, З.Е. Вакулов. ФТП 48, 9, 1274 (2014).
- [4] С.И. Анисимов, Я.А. Имас, Г.С. Романов, Ю.В. Ходыко. Действие излучения большой мощности на металлы. Наука, М. (1970). 272 с.
- [5] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Механика сплошных сред. Гостехиздат, М. (1954). 788 с.
- [6] K.R. Chen, J.N. Leboeuf. J. Vac. Sci. Technol. A 14, 3, 5 (1996).
- [7] О.А. Агеев, А.С. Коломийцев, А.В. Михайличенко, В.А. Смирнов, В.В. Пташник, М.С. Солодовник, А.А. Федотов, Е.Г. Замбург, В.С. Климин, О.И. Ильин, А.Л. Громов, А.В. Рукомойкин. Извю ЮФУ. Техн. науки 114, *1*, 109 (2011).
- [8] O.A. Ageev, D.A. Golosov, E.G. Zamburg, A.M. Alexeev, D.E. Vakulov, Z.E. Vakulov, A.V. Shumov A.V., M.N. Ivonin. Appl. Mech. Mater. 481, 55 (2014).
- [9] И.К. Кикоин Таблицы физических величин. Атомиздат, М. (1976). 1005 с.
- [10] Я.И. Френкель Кинетическая теория жидкостей. Наука, Л. (1975). 592 с.
- [11] Ю.В. Корицкий, В.В. Пасынков, Б.М. Тареев. Справочник по электротехническим материалам. Энергоатомиздат, Л. (1988). 728 с.