

Импульсное напыление в низкотемпературной плазме тонких пленок с наноразмерной периодичностью свойств

© А.А. Сердобинцев^{†*}, А.Г. Веселов⁺, О.А. Кирясова⁺, С.А. Портнов^{*}, Д.Н. Браташов^{*}

⁺ Саратовский филиал Института радиотехники и электроники Российской академии наук, 410019 Саратов, Россия

^{*} Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, Россия

(Получена 11 ноября 2008 г. Принята к печати 17 ноября 2008 г.)

Исследован процесс формирования пленки в низкотемпературной плазме с импульсным режимом работы. Последовательность импульсов напряжения на распылительной системе содержала серии коротких и длинных импульсов, причем время короткого импульса выбиралось меньше времени установления режима тлеющего разряда. Методом вторично-ионной масс-спектрометрии подтверждено формирование наноразмерной периодичности состава в полученных пленках. Исследована фотолюминесценция синтезированных в импульсном режиме пленок, обнаружена возможность управления характером и интенсивностью люминесценции.

PACS: 78.66.Hf, 81.05.Dz, 81.07.Bc, 81.15.Cd

1. Введение

Развитие физических и технологических основ нанотехнологий представляется одним из самых актуальных направлений научно-технического поиска в настоящее время. В связи с этим важной проблемой является разработка методов синтеза наноразмерных пленок и структур на их основе. Решение указанной задачи сопряжено с определенными трудностями, в частности использование традиционных методик приводит к получению рыхлых и неупорядоченных пленок. Причиной такого явления служит значительная доля текстуры зарождения по сравнению с суммарной толщиной пленки. Ранее авторами было показано, что синтез пленок в ионных пучках низкотемпературной плазмы позволяет не только достичь малых толщин текстуры зарождения [1], но и дает возможность управления свойствами синтезируемых пленок [2,3]. Необходимо отметить, что отличительным признаком всех рассмотренных в данных работах пленок является постоянство их состава.

Исследования, представленные в настоящей работе, показывают, что возможности низкотемпературного пучкового синтеза не ограничиваются упомянутыми выше результатами. Целью работы стала реализация управляемой импульсной нестабильности плотности и состава пучка в процессе синтеза пленки, что позволит осуществлять формирование резонаторов с наноразмерной периодичностью свойств, нелинейных фотонных кристаллов. Этот процесс в случае классической магнетронной системы легко осуществим, поскольку плотность потока, длина свободного пробега, степень ионизации определяются напряжением на аноде.

В результате проведенных экспериментов были сформированы многослойные пленочные структуры с периодичностью свойств, в том числе наноразмерной (на примере ZnO). Было исследовано распределение цинка

по толщине и люминесцентные свойства полученных тонкопленочных структур.

Причиной изучения люминесцентных свойств стало то обстоятельство, что в настоящее время большое внимание уделяется проблеме создания пленочных люминофоров с управляемыми свойствами [4,5]. Это обусловлено наличием серьезных недостатков у широко применяющихся в настоящее время порошковых люминофоров. В частности, на зернах порошковых люминофоров происходит рассеяние и преломление излучения. Другим недостатком является то, что применение люминесцирующих порошков связано с использованием клевого композита на органической основе, что ограничивает температурный диапазон применения устройств с такими люминофорами. Кроме того, пленочные люминофоры представляются, несомненно, более технологичными для массового производства. В связи с вышесказанным изучение люминесцентных свойств модифицированных пленок оксида цинка и поиск возможностей управления данными свойствами путем варьирования параметров низкотемпературного плазмохимического синтеза являются актуальными.

2. Физические основы управления составом пучка осаждения в реакционной плазме газового разряда

Как известно [6], процесс установления стабильного режима горения тлеющего разряда имеет некую постоянную времени, зависящую от давления, тока разряда и других параметров распыления. Под термином „постоянная времени“ применительно к упомянутому процессу здесь и далее будем понимать время, прошедшее от момента подачи напряжения на распылительную систему до установления стабильного значения

[†] E-mail: SerdobintsevAA@info.sgu.ru

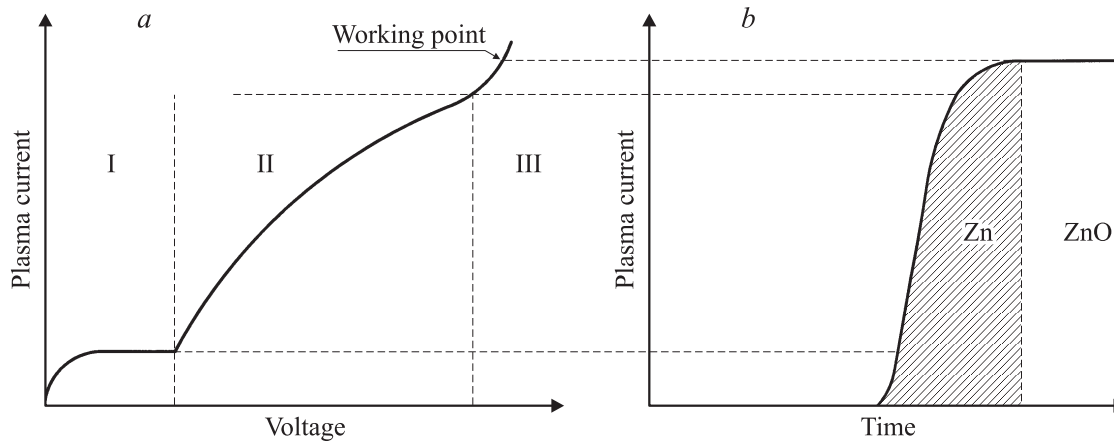


Рис. 1. Общий вид вольт-амперной (а) и временной (b) характеристик разряда.

тока разряда. Факт наличия такой временной задержки может быть наглядно проиллюстрирован зависимостью тока разряда в магнетронной системе от времени. Данная зависимость показана на рис. 1, b, а на рис. 1, a приведена классическая вольт-амперная характеристика газового разряда. Начальный участок I характеристики соответствует протеканию тока за счет естественного фона ионизованных частиц, затем идет участок II начала ударной ионизации, область III соответствует самостоятельному тлеющему разряду [7]. Скачкообразная подача напряжения на разрядный промежуток приводит к последовательному прохождению всех стадий разряда, от разряда за счет естественного фона до тлеющего, что приводит к некоторому замедлению установления стабильного значения тока разряда (рис. 1, b).

Как говорилось выше, при включении напряжения число ионизованных частиц рабочего газа пренебрежимо мало, а затем оно возрастает до некоторого фиксированного значения. Так как вероятность захвата атомом, выбитым из мишени (Zn), атома рабочего газа (O) меньше, чем вероятность в случае взаимодействия атома

мишени с ионом рабочего газа [8], то в начальные моменты времени подложки достигают в основном атомы цинка, не прореагировавшие с кислородом. На подложке образуется слой, обогащенный цинком (рис. 1, b). По мере приближения разряда к устойчивому состоянию, т. е. к тлеющему разряду, концентрация ионов кислорода в промежутке мишень—подложка возрастает. В результате в потоке осаждения увеличивается доля молекул оксида цинка, образующихся за счет взаимодействия атомов мишени с ионизованным рабочим газом. Данной особенностью можно воспользоваться для управления составом получаемых пленок.

Очевидно, что для эффективного контроля послойного состава напыляемых пленок необходимо определить постоянную времени выхода на стабильный режим горения тлеющего разряда. Было установлено, что постоянная времени в используемой магнетронной системе составляет от 250 до 470 мс для различных давлений в распылительной камере (рис. 2). Так как скорость осаждения пленок поддерживалась постоянной и ее значение в данных условиях находилось в пределах 0.6–1 нм/с, то толщина создаваемого в нестабильном режиме слоя была ~ 1 нм.

3. Методика формирования тонкопленочных структур с наноразмерными неоднородностями состава

В настоящей работе был реализован импульсный режим горения плазмы: короткие импульсы (длительность τ_1 меньше постоянной времени) подаваемого на распылительную систему напряжения чередовались с более продолжительными (длительность τ_2), когда разряд успевал перейти в стабильный режим (рис. 3). Получение пленок различного состава достигалось путем варьирования длительности импульса τ_2 при неизменной

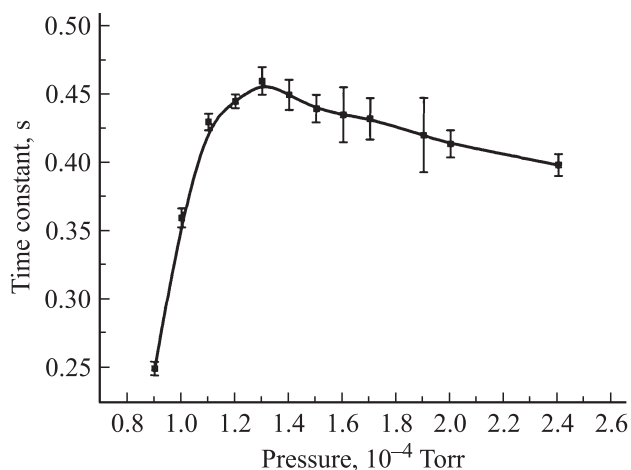


Рис. 2. Зависимость постоянной времени установления разряда от давления в камере.

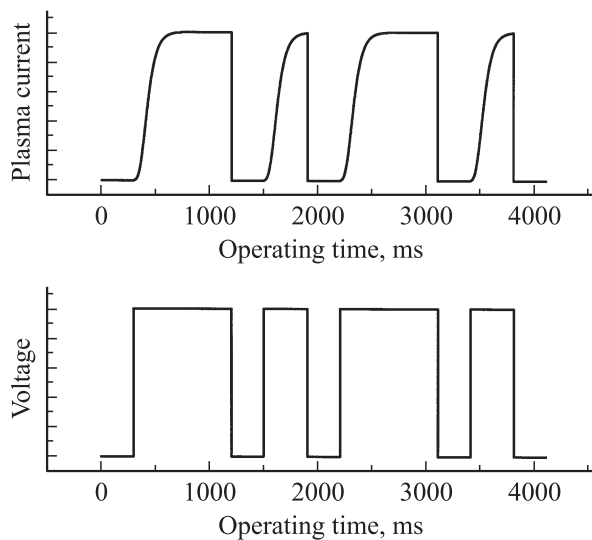


Рис. 3. Последовательность импульсов напряжения и соответствующая ей последовательность импульсов тока разряда.

длительности короткого импульса τ_1 . При таком подходе толщина обогащенных цинком прослоек остается неизменной, однако толщина разделяющих их слоев оксида цинка может изменяться в широких пределах, что обеспечивает различное соотношение $[\text{Zn}]:[\text{ZnO}]$ в получаемых пленках при периодическом распределении состава. Таким образом, соотношение между цинком и оксидом цинка в пленке приблизительно равно отношению времен короткого и длинного импульсов. Указанное отношение использовалось для маркировки образцов. Так, например, образец 1:5 был получен при $\tau_2 = 5\tau_1$. Необходимо отметить, что время короткого импульса ($\tau_1 \approx 400$ мс) было постоянно во всех сериях экспериментов. Подобная маркировка с достаточной долей достоверности отражает соотношение между цинком и его оксидом в получаемых пленках.

4. Экспериментальные результаты

4.1. Вторично-ионная масс-спектрометрия

Распределение цинка по толщине полученных пленок определялось методом вторично-ионной масс-спектрометрии. Для этого была использована установка на базе масс-спектрометра МИ-1305 (Россия). Распыление осуществлялось положительными ионами кислорода с энергией 4 кэВ. Были изучены концентрационные профили цинка с помощью методики, описанной в работе [9], что позволило исключить влияние зарядки поверхности исследуемых образцов на результаты измерений. Скорость ионного распыления определялась путем измерения глубины кратера распыления с помощью атомно-силового микроскопа, входящего в состав зондовой нанолaborатории Интегра Спектра (NT-MDT, Россия). Кратер с резкими стенками был получен с помощью

танталовой диафрагмы (маски), которая плотно прижималась к поверхности образца во время измерений. На рис. 4 представлен участок концентрационного профиля цинка для образца, синтезированного при соотношении длительностей импульсов 1:3.

4.2. Фотолюминесценция

Определяющим моментом в исследованиях пленок стало обнаружение зависимости характера фотолюминесценции от режима получения пленок.

Измерения проводились при комнатной температуре с помощью зондовой нанолaborатории Интегра Спектра. Возбуждение осуществлялось твердотельным лазером с длиной волны 473 нм и максимальной мощностью 35 мВт.

Серия образцов была синтезирована при равном соотношении аргона и кислорода в рабочем газе. Соотношение длительностей импульсов напряжения, подаваемых

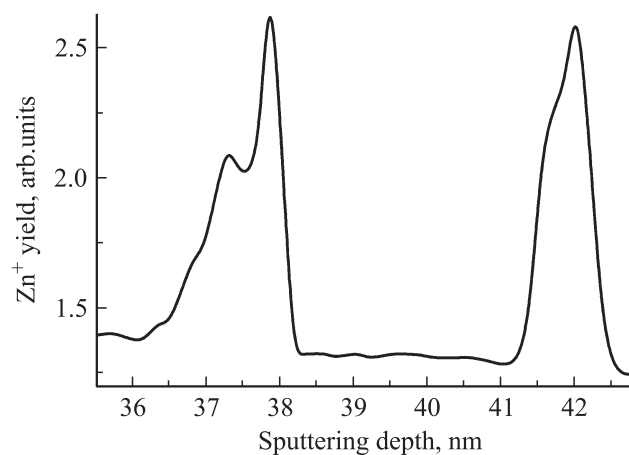


Рис. 4. Участок концентрационного профиля Zn для образца с соотношением длительностей импульсов 1:3.

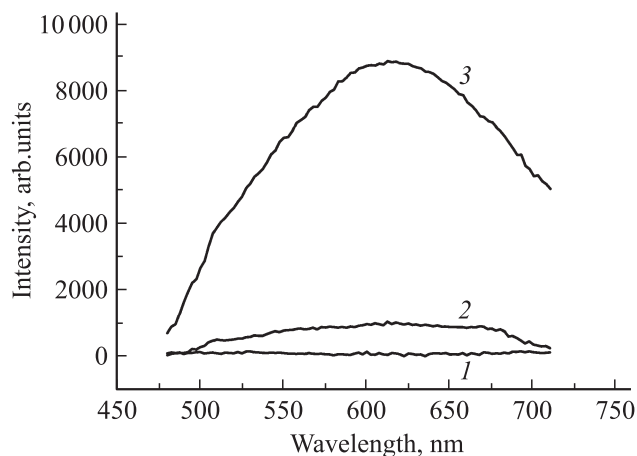


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции тонких пленок модифицированного ZnO, рабочая смесь 50% Ar + 50% O. Соотношение длительностей импульсов: 1 — 1:5, 2 — 1:3, 3 — 1:1.5.

на магнетронную систему, составило 1:5, 1:3 и 1:1.5. Результаты измерений фотолюминесценции трех полученных пленок представлены на рис. 5.

5. Обсуждение результатов

Результаты вторично-ионной масс-спектрометрии (рис. 4) наглядно свидетельствуют о наличии периодичности в распределении цинка по толщине пленки. Стоит особо отметить, что обнаруженная периодичность хорошо коррелирует с заданной при напылении последовательностью импульсов. Таким образом, получено прямое доказательство возможности создания наноразмерной периодичности состава при импульсном напылении в низкотемпературной плазме.

Из представленных на рис. 5 спектров четко видно, что интенсивность люминесценции увеличивается с уменьшением τ_2 . Как уже говорилось выше, уменьшение τ_2 приводит к обогащению цинком пленки в целом. В то же время из литературных данных [10] известно, что одной из причин люминесценции оксида цинка в видимой области спектра является наличие межузельных атомов цинка и вакансий кислорода в решетке ZnO. Представленные результаты находятся в полном соответствии с данным утверждением. Таким образом, увеличение интенсивности люминесценции при уменьшении времени продолжительного импульса говорит об обогащении пленки цинком, так как в данном случае суммарная толщина слоев, полученных в нестабильном режиме, сравнима с суммарной толщиной слоев, синтезированных в стабильном режиме.

6. Заключение

Впервые для синтеза пленок использованы переходные режимы низкотемпературной плазмы. Оригинальная временная характеристика напряжения, подаваемого на распылительную систему, позволила синтезировать пленки с наноразмерной периодичностью свойств. Результаты вторично-ионной масс-спектрометрии полученных пленок убедительно доказывают, что импульсный режим синтеза позволяет сформировать пленки практически с любым характером периодичности состава. Очевидно, что предлагаемый режим синтеза может стать основой для создания нелинейных оптических устройств, в частности фотонных кристаллов. Кроме того, серия экспериментов по изучению фотолюминесценции полученных структур свидетельствует о перспективности этого направления для создания пленочных люминофоров, так как импульсный режим синтеза дает возможность управления характером и интенсивностью люминесценции.

Список литературы

- [1] Е.И. Бурьлин, А.А. Веселов, А.Г. Веселов, А.С. Джумалиев, С.Н. Иванов, О.А. Кирясова. Письма ЖТФ, **26** (7), 31 (2000).
- [2] А.А. Сердобинцев, А.Г. Веселов, О.А. Кирясова. ФТП, **42** (4), 496 (2008).
- [3] А.А. Сердобинцев, Е.И. Бурьлин, А.Г. Веселов, О.А. Кирясова, А.С. Джумалиев. ЖТФ, **78** (3), 83 (2008).
- [4] R.J. Mendelsberg, J. Kennedy, S.M. Durbin, R.J. Reeves. Curr. Appl. Phys., **8** (3–4), 283 (2008).
- [5] R. Prabakaran, M. Peres, T. Monteiro, E. Fortunato, R. Martins, I. Ferreira. J. Non-Cryst. Sol., **354** (19–25), 2181 (2008).
- [6] Б.А. Князев. Физика и химия слабоионизованного газа (Новосибирск, НГУ, 1977).
- [7] Энциклопедия низкотемпературной плазмы, под ред. В.Е. Фортова (М., Наука, 2000).
- [8] Л.М. Биберман, В.С. Воробьев, И.Т. Якубов. Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы (М., Наука, 1982).
- [9] А.А. Сердобинцев, А.Г. Роках, С.В. Стецюра, А.Г. Жуков. ЖТФ, **77** (11), 96 (2007).
- [10] И.П. Кузьмина, В.А. Никитенко. Окись цинка. Получение и оптические свойства (М., Наука, 1984).

Редактор Л.В. Шаронова

Low-temperature plasma pulsed deposition of thin films with nano-scale periodicity of properties

A.A. Serdobintsev⁺*, A.G. Veselov⁺, O.A. Kiryasova⁺, S.A. Portnov^{*}, D.N. Bratashov^{*}

⁺ Saratov Branch of
Institute of Radio Engineering and Electronics,
Russian Academy of Sciences,
410019 Saratov, Russia

^{*} Saratov State University,
410012 Saratov, Russia

Abstract The process of thin film formation at deposition in pulsed operating mode of low-temperature plasma was investigated. Operating voltage pulses sequence consisted of short and long pulses series. Duration of a short pulse was smaller than stabilization time of glow discharge. Formation of nano-scale composition periodicity in deposited films was confirmed by the secondary-ion mass-spectrometry. Photoluminescence of these films was investigated; possibility to control luminescent properties was established.