

05:07

## **Влияние кластеризации потока на толщину пленок, осажденных при магнетронном и импульсном лазерном распылении металлооксидов**

© В.Д. Окунев, S.J. Lewandowski, R. Szymczak, H. Szymczak,  
Т.А. Дьяченко, В.А. Исаев, Ю.М. Николаенко, А. Abal'oshev,  
P. Gierłowski, H. Bielska-Lewandowska

Донецкий физико-технический институт НАН Украины  
Instytut Fizyki PAN, Al. Lotnikow 32, 02-668 Warszawa, Poland  
E-mail: okunev@mail.fti.ac.donetsk.ua

Поступило в Редакцию 4 августа 2011 г.

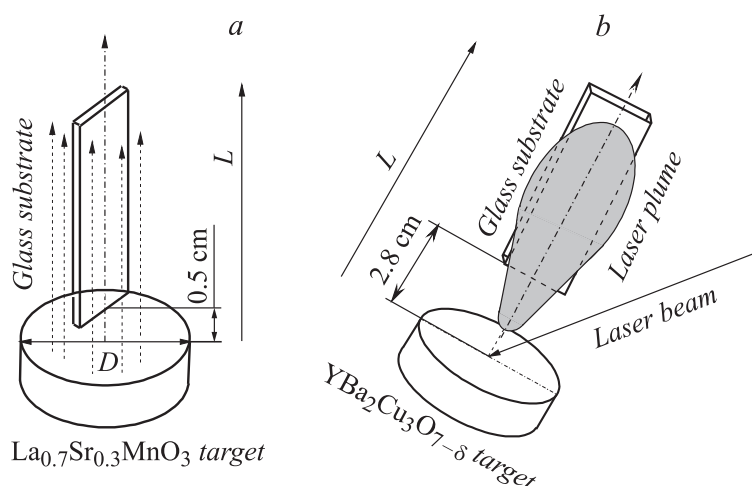
Изучена связь между кластеризацией потока вещества и толщиной пленок при магнетронном и импульсном лазерном распылении мишеней  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Установлено, что для магнетронного распыления из-за низкой концентрации атомов (ионов) распыленного материала кластеризация потока в эксперименте не выявляется. В соответствии с расчетом для случая невзаимодействующих атомов наблюдается экспоненциальное уменьшение толщины пленок ( $h$ ) с увеличением расстояния от мишени ( $L$ ). Для импульсного лазерного распыления, при котором концентрация распыленного вещества в плазме на 4 порядка выше, наблюдается резкое отклонение зависимости  $h(L)$  от расчетной при расстояниях от мишени, больших 6.2 см, что обусловлено началом интенсивной кластеризации потока лазерной плазмы.

Рост пленок многокомпонентных химических соединений, как правило, сопровождается их кластеризацией при явной связи параметров кластеризованного состояния с основными типами структуры материала [1–4]. В объеме осажденных слоев формирование кластеров, характеризующих промежуточный порядок [1] и оказывающих значительное влияние на структуру и свойства образцов, определяется типом подложки, температурой роста и стимулируется наличием локальных внутренних напряжений [5–7]. В системах, склонных к фазовому разделению, кластеризация усиливается [8,9].

Однако нередко формирование кластеров наблюдается еще до начала роста пленок. Это оказывается особенно наглядным, если в основе осаждения слоев лежит распыление мишеней, а кластеризация реализуется в процессе движения потока вещества от мишени к подложке. Кластерообразование в этом случае хорошо выявляется при изучении пленок с аморфной структурой, осаждающихся на холодные стеклянные подложки. Кластеры представляют собой „замороженные“ и встроенные в аморфную матрицу локальные атомные конфигурации, зарождающиеся в потоке при столкновении и химическом взаимодействии распыленных компонентов друг с другом и с атомами (ионами) рабочего газа [10,11]. Одновременно те же самые столкновения в газовых средах низкого давления вызывают уменьшение энергии ионов и приводят к потерям движущегося от мишени потока вещества, задавая толщину пленок. Таким образом, столкновения влияют и на толщину слоев и на кластерообразование, определяя их возможную взаимозависимость.

В данной работе исследовалась связь между кластеризацией потока вещества и толщиной слоев, полученных распылением металлооксидов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , проявляющих высокую склонность к кластерообразованию [2,5,6,10]. Для выявления кластеров в аморфной среде  $\text{YBaCuO}$  хорошо зарекомендовали себя оптические методы [10–12]. Для определения концентрации кластеров в  $\text{LaSrMnO}$  более приемлемыми оказываются магнитные методы исследований [13]. Мы сравнивали технологию импульсного лазерного распыления [2,5, 10–12] с магнетронным распылением мишеней.

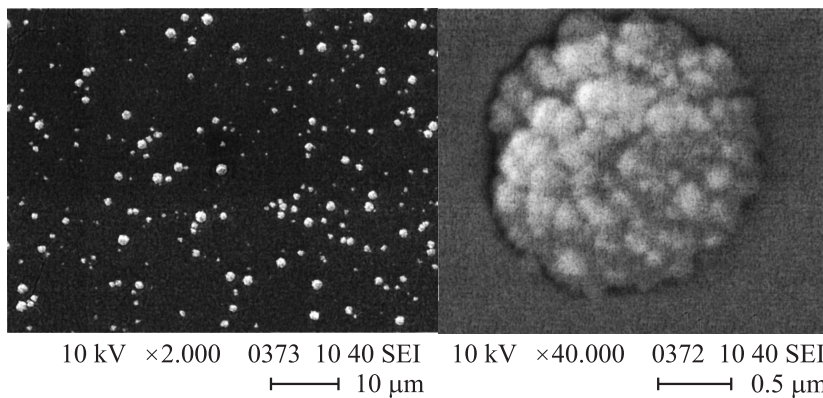
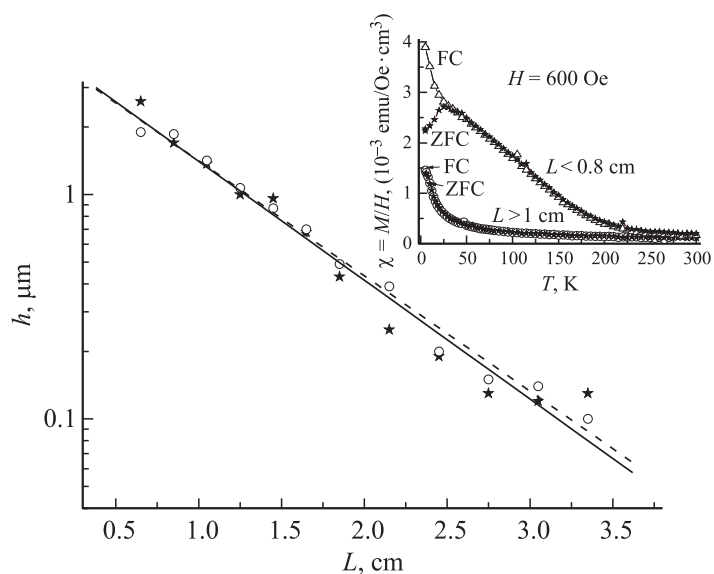
Магнетронное распыление мишени  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  диаметром  $D = 4\text{ см}$  осуществлялось при токе  $140\text{ мА}$  и напряжении на электродах  $350\text{ В}$  в смеси аргона (84 at.%) и кислорода (16 at.%), при полном давлении рабочих газов  $6 \cdot 10^{-3}\text{ Торг}$ . Расстояние от мишени до края стеклянной подложки, установленной перпендикулярно мишени, было равно  $0.5\text{ см}$  (рис. 1, *a*). При импульсном лазерном распылении мишени  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  пленка осаждалась на стеклянной подложке, установленной вдоль направления преимущественного распространения лазерной плазмы [14] (рис. 1, *b*). Мишень распылялась в атмосфере кислорода при давлении  $2 \cdot 10^{-1}\text{ Торг}$  эксимерным (KrF) лазером ( $\hbar\omega = 5.01\text{ эВ}$ ,  $\tau = 25\text{ нс}$ ,  $f = 10\text{ Гц}$ ) [10]. Из-за высокой начальной температуры лазерной плазмы расстояние от подложки до мишени составляло  $2.8\text{ см}$ . Толщина пленок измерялись интер-



**Рис. 1.** Схемы экспериментов при магнетронном (а) и импульсном лазерном (b) распылении мишеней.

ференционным методом. В соответствии с данными рентгеновского микроанализа все исследуемые образцы сохраняли стехиометрический состав.

Ожидалось, что магнетронное распыление, как и катодное [13], не имеет большой склонности к кластеризации потока, и формирование кластеров станет возможным после осаждения слоев на горячие подложки ( $T_s \geq 200^\circ\text{C}$ ). В эксперименте (рис. 1, а) малая фракция, которую можно отнести к кристаллическим кластерам LaSrMnO (см. нижнюю часть рис. 2, где показано изображение поверхности образца ( $L = 0.6\text{ cm}$ ) в растровом электронном микроскопе (слева) и типичное кристаллическое включение (справа)), обнаружена при  $L < 0.8\text{ cm}$  в зоне, где благодаря высокой плотности тока подложки прогреваются до  $T_s = 150\text{--}250^\circ\text{C}$ . В этом случае на температурных зависимостях магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  имеются признаки, характеризующие наличие ферромагнитных (FM) и антиферромагнитных (AFM) взаимодействий. В частности, для зависимости  $\chi(T)$  наблюдаются отклонения



**Рис. 2.** Зависимость толщины аморфных пленок  $\text{LaSrMnO}$ , выращенных в течение 3 h на обеих сторонах стеклянной подложки магнетронным распылением, от расстояния до мишени  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . На вставке показаны типичные температурные зависимости магнитной восприимчивости образцов. В нижней части рисунка, слева, представлено изображение поверхности участка с  $L = 0.6 \text{ cm}$  в растровом электронном микроскопе; справа — типичное кристаллическое образование с фрактальной структурой при большем увеличении.

от закона Кюри–Вейсса

$$\chi(T) = \frac{M}{H} = B + \frac{C}{T - \theta}, \quad (1)$$

где  $M$  — намагниченность,  $H$  — магнитное поле,  $T$  — температура и  $\theta$  — постоянная Вейсса при характерном для ферромагнитной фазы различии между кривыми FC (измерения  $\chi(T)$  после охлаждения образца в магнитном поле) и ZFC (те же измерения после охлаждения в нулевом поле). Это видно на вставке к рис. 2. В соответствии с оценками концентрация FM-фазы при  $L < 0.8$  см достигает 2 vol.%. С удалением от мишени, при  $L > 1$  см эти признаки практически исчезают, а зависимости  $\chi(T)$  соответствуют закону Кюри–Вейсса с  $\theta = -6 - 7$  К, что характеризует AFM-взаимодействия. В ряде случаев наблюдается некоторое различие между FC- и ZFC-зависимостями  $\chi(T)$ , которое является важным свидетельством наличия FM-кластеров [5,6,13], однако это различие слабое, и результаты магнитных измерений оказываются непригодными для надежного определения концентрации кластеров. Можно лишь, используя в качестве эталона монокристаллические пленки LaSrMnO [5,6], говорить о верхнем пределе, указывая, что концентрация кластеров в пленках не превышает 0.3 vol.%. Таким образом, при магнетронном распылении мишеней кластеры в потоке образуются, однако их концентрация невелика, и при расчетах в первом приближении кластеризацию потока можно не учитывать. Для этого случая распределение концентрации атомов при их движении в газовых средах низкого давления лимитируется только процессами столкновения с атомами (ионами) газа в рабочей камере: концентрация атомов аргона составляет около  $2 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup>, а концентрация распыленного вещества даже вблизи мишени в 5–7 раз меньше. Ослабление потока можно описать уравнением

$$\frac{dn_i}{n_i} = -\xi_i dL, \quad (2)$$

где  $dL$  — толщина слоя, через который проходят атомы  $i$ -го сорта и  $\xi_i$ -коэффициент. Уравнение (2) базируется на предположении о том, что при прохождении любого слоя в газовой среде концентрация атомов ( $n_i$ ) уменьшается на определенную долю, зависящую только от коэффициента  $\xi_i$  и толщины поглощающего слоя  $dL$ , когда процесс потери

атомов распыляемого вещества, характеризуемый коэффициентом  $\xi_i$ , не зависит от их концентрации. Речь идет о предельном случае невзаимодействующих атомов, когда влиянием кластерообразования на процессы осаждения пленок можно пренебречь. Решением уравнения (2) является известная для разных видов поглощения зависимость:

$$n_i = n_{0i} \exp(-\xi_i L), \quad (3)$$

где  $L$  — расстояние до мишени. Если значения  $\xi_i$  не зависят от сорта атомов и отклонений от стехиометрии не наблюдается, то для зависимости толщины пленок  $h$  от  $L$  имеем

$$h = h_0 \exp(-\xi L), \quad (4)$$

где  $h_0$  — постоянная. Это справедливо для не очень высоких начальных концентраций частиц в потоке, когда значения  $\xi_i$  определяются в основном давлением рабочего газа.

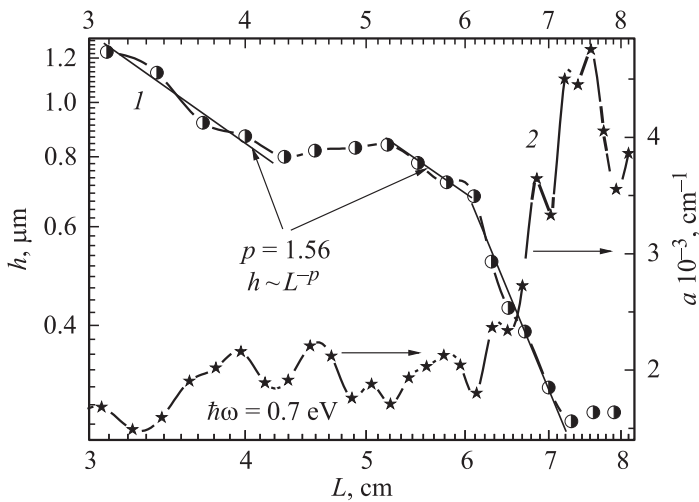
Экспоненциальное распределение  $h(L)$  может реализоваться, если плотность пленок не зависит от  $L$ , что практически эквивалентно требованию о сохранении ближнего порядка осажденных слоев во всем исследуемом интервале изменения  $L$ . Следует отметить, что уравнения (2)–(4) справедливы при условии  $L < D$ , где  $D$  — диаметр мишени. Подразумевается также, что при сравнении с экспериментом толщина пленок измеряется в их центральной части, на оси, проходящей через центр мишени (рис. 1, *a*). Уравнение (4) хорошо согласуется с экспериментом (рис. 2), причем, несмотря на разброс значений  $h$ , усредненные зависимости  $h(L)$  для обеих сторон подложки практически совпадают.

Для импульсного лазерного осаждения экспоненциальная зависимость толщины пленок от координаты наблюдается только в поперечных сечениях плазменного факела [14]. В то же время для зависимости максимума толщины  $h$  от расстояния до мишени  $L$  реализуется степенная зависимость

$$h \sim L^{-p}, \quad (5)$$

где показатель степени  $p$  зависит от размеров лазерного пятна на мишени [14].

Зависимость толщины пленки, осажденной при движении плазменного факела от расстояния до мишени приведена на рис. 3.



**Рис. 3.** Зависимость толщины  $h$  (1) аморфной пленки и коэффициента оптического поглощения  $\alpha$  (2) от расстояния до мишени  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , распыляемой излучением импульсного лазера KrF.

Согласно расчету на базе термической модели [14], при круглом пятне диаметром 0.36 см с площадью, равной площади используемого в эксперименте прямоугольного пятна размером  $0.2 \times 0.5$  см, показатель степени  $p = 1.61$ . Как видно из рис. 3, в двух интервалах изменения  $L$ ,  $L = 3-4.3$  см и  $L = 5.1-6.2$  см, экспериментальные значения  $p = 1.56$  близки к расчетному. Отклонения зависимости  $h = f(L)$  от ожидаемой в интервале  $L = 4.3-5.1$  см и слабую синусоидальную модуляцию толщины в других участках мы связываем с действием ударной волны на распределение потока вещества в лазерной плазме [10]. В то же время наиболее значительные изменения толщины пленок наблюдаются при  $L > 6.2$  см, где резко усиливается кластерообразование. Рост концентрации кластеров выявляется по значительному увеличению коэффициента оптического поглощения пленок  $\alpha$ , обусловленного поглощением свободными носителями заряда в области энергий кванта, меньших порога для межзонных оптических переходов,  $\hbar\omega = 0.7 \text{ eV} < E_g = 1.2 \text{ eV}$ , где коэффициент  $\alpha$  пропорционален концентрации кластеров с металлической проводимостью [10–12];  $E_g$  — оптическая ширина запрещенной

зоны аморфного YBaCuO. В соответствии с поведением кривых 1 и 2 на рис. 3 видно, что быстрое снижение толщины пленки происходит в интервале  $L = 6.2-6.8$  см и соответствует стадии интенсивного формирования кластеров. Совпадение этих двух процессов обусловлено значительной концентрацией распыленного вещества в плазме. Она на 4 порядка выше по сравнению с магнетронным распылением и существенно превышает концентрацию газа (кислорода) в рабочей камере.

Работа частично поддержана Министерством науки и высшего образования Польши, грант N 202 125135.

## Список литературы

- [1] Окунев В.Д., Самойленко З.А. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 43. В. 1. С. 24–27; 1991. Т. 53. В. 1. С. 42–45.
- [2] Okunev V.D., Samoilenko Z.A., Abal'oshev A., Abal'psheva I., Gierlowski P., Klimov A., Lewandowski S.J. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. N 1. P. 696–701.
- [3] Wegner K., Piseri P., Tafreshi H., Milani P. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. V. 39. N 22. P. R439–R459.
- [4] Lucovsky G., Phillips J.C. // Solid-State Electronics. 2007. V. 51. P. 1308–1318.
- [5] Okunev V.D., Szymczak R., Baran M., Szymczak H., Gierlowski P. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. N 1. P. 014404 (1–12).
- [6] Окунев В.Д., Самойленко З.А., Szymczak R., Lewandowski S.J. // ЖЭТФ. 2005. Т. 128. В. 1. С. 150–167.
- [7] Goodenough J.B., Zhou J.S., Rivadulla F., Winkler E. // J. Solid. State Chem. 2003. V. 175. N 1. P. 116–123.
- [8] Coey J.M.D., Viret M., von Molnar S. // Adv. Phys. 1999. V. 48. N 2. P. 167–293.
- [9] Dagotto E. // Science. 2005. V. 309. N 5732. P. 257–262.
- [10] Okunev V.D., Samoilenko Z.A., Svistunov V.M., Abal'oshev A., Dynowska E., Gierlowski P., Klimov A., Lewandowski S.J. // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. N 10. P. 7282–7290.
- [11] Окунев В.Д., Исаев В.А., Дьяченко Т.А., Lewandowski S.J. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 2. С. 46–54.
- [12] Окунев В.Д., Lewandowski S.J., Дьяченко Т.А., Abal'oshev A., Gierlowski P., Исаев В.А. // ФТТ. 2011. Т. 53. В. 1. С. 15–23.
- [13] Okunev V.D., Samoilenko Z.A., Pafomov N.N., D'yachenko T.A., Plehov A.L., Szymczak R., Baran M., Szymczak H., Lewandowski S.J. // Phys. Lett. A. 2005. V. 346. N 1–3. P. 232–242.
- [14] Singh R.K., Narayan J. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. N 13. P. 8843–8859.