

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАПЫЛЕНИЯ
НАНОПЛЕНОК $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ ПРИ ЛАЗЕРНОМ РАСПЫЛЕНИИ
СДВОЕННЫМИ ИМПУЛЬСАМИ КЕРАМИЧЕСКОЙ
МИШЕНИ $BaZr_{0,2}Ti_{0,8}O_3$ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Ермалицкая К.Ф., Красноперов Н.Н., Зажогин А.П.

Белорусский государственный университет, Минск

Изучены возможности получения нанопленочных сегнетоэлектрических материалов методом абляции сдвоенными лазерными импульсами мишени, состоящей из керамики $BaZr_{0,2}Ti_{0,8}O_3$ на подложку из фольгированного медью стеклотекстолита в атмосфере воздуха. Проведены исследования влияния количества импульсов и угла воздействия излучения на мишень на процессы при целенаправленном формировании компонентного и зарядового состава лазерного факела направляемого на подложку и качество пленки.

В последнее время возможность использования сегнетоэлектрических (СЭ) материалов в качестве устройств памяти цифровой информации привлекает все больше внимания в связи с приближением к предельным возможностям технологии Flash-памяти, доминирующей на данный момент. Растущие потребности в быстродействии, емкости, энергоэффективности энергонезависимой памяти в электронике и мобильных устройствах диктуют поиск новых физических механизмов записи и хранения информации. На сегодняшний день известно и широко используется множество технологий реализации запоминающих устройств. В зависимости от технологии памяти используются требуемые оптические, электрические, магнитные свойства материалов. Вместе с тем, фундаментальные исследования в области физики конденсированного состояния, тонкопленочного материаловедения и физики наноструктур в последние годы открыли новые физические эффекты, позволяющие предложить принципиально новые механизмы для реализации запоминающих наноустройств, и снять физические ограничения на их масштабирование, быстродействие и энергопотребление. Для реализации новых физических концепций записи и хранения информации критически важен синтез новых материалов- часто существующих в слоях толщиной в несколько нанометров- и детальное исследование их свойств, в том числе, в многослойных структурах, что должно позволить их «функционализацию».

Стоит отметить, что в большинстве работ по росту и исследованию тонкопленочных оксидных СЭ материалов чаще всего используются материалы со структурой перовскита, такие как $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $BaZr_xTi_{1-x}O_3$, $BaSr_xTi_{1-x}O_3$ и прочие. Связано это с тем, что рост кислородосодержащих

СЭ пленок лучше производить в атмосфере кислорода либо с последующим отжигом в кислороде [2].

Среди множества методов получения тонкопленочных структур для исследовательских задач метод импульсного лазерного осаждения (ИЛО) является одним из наиболее универсальных и широко применяемых. Преимуществами ИЛО являются гибкость в выборе материалов для осаждения, возможность регулировки и контроля многих параметров роста (скорость осаждения, давление в камере, температура подложки, выбор реактивных газовых сред), энергетический спектр потока частиц, конденсируемых на подложке.

Достаточно широкий диапазон энергии осаждаемых частиц достигается возможностью регулировки энергии лазера, а также возможностью напыления в атмосфере буферных газов, рассеяние на молекулах которого, приводит к торможению осаждаемых частиц. Метод ИЛО, кроме того, характеризуется возможностью использования крайне широких диапазонов давлений от сверхвысокого вакуума до 10 кПа, что дает возможность реализации роста в атмосфере реактивных газов (например, получение пленок оксидов металлов при распылении металлической мишени в атмосфере кислорода).

В случае распыления нескольких однокомпонентных мишеней можно получать пленки с точно заданной стехиометрией, определяемой соотношением количества импульсов по каждой из мишеней. В случае абляции многокомпонентной мишени при соблюдении необходимых условий распыления и роста также подбором параметров импульсов можно добиться практически полного совпадения стехиометрии получаемой пленки со стехиометрией мишени. Таким образом, метод ИЛО по сравнению с некоторыми другими методами получения тонких пленок обладает рядом преимуществ и позволяет решить задачи получения тонких и ультратонких пленок.

Уже первые работы по применению лазеров для напыления покрытий показали, что при лазерном испарении многокомпонентной мишени возможно напыление тонких пленок сложного состава [2]. В то же время следует отметить, что в ряде последующих работ было обнаружено, что при лазерной абляции образцов сложного состава (сверхпроводники, сплавы, керамики и т.д.) соотношение компонентов в напыляемом покрытии не всегда соответствует данному соотношению в исходном образце [3, 4]. Это приводит к необходимости подбора условий эксперимента (изменение состава мишени, испарение в атмосфере специально подобранного газа и т.д.) для получения покрытия заданного состава. Лазерное излучение используется также для пробоотбора и создания лазерной плазмы с последующим анализом ее состава или ее продуктов. Для проведения анализа необходимо, чтобы состав лазерной плазмы отражал стехиометрию образца и исключал влияние селективного испарения его компонентов. К сожалению, на практике добиться этого не удается.

Было установлено, что степень изменения соотношения компонентов в плазме определяется как свойствами лазерного излучения, так и природой образца [5]. Было показано [6], что уменьшение длительности лазерного импульса и длины волны лазерного излучения, а также увеличение плотности мощности уменьшают проявление нарушения стехиометрии. Для определения нарушения стехиометрии при лазерном испарении вещества используются как прямые методы (оптическая эмиссионная спектроскопия, масс-спектроскопия), так и косвенные (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, масс-спектроскопия вторичных ионов, рентгеновская флуоресцентная спектроскопия). При использовании метода оптической эмиссионной спектроскопии нарушение стехиометрии определяют по отношениям интенсивностей спектральных линий для разных элементов в плазме.

Разрабатываемый в данной работе подход основан на использовании серий высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) мишени, представляющей собой сегнетоэлектрический конденсатор из $\text{BaZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$, непосредственно в воздухе. Возникающий в этом случае относительно небольшой (порядка несколько мм) плазменный факел характеризуется высокой температурой, давлением, большой степенью ионизации элементов, поэтому он вполне способен обеспечить интенсивный поток частиц желаемой (высокой) энергии на близко расположенную подложку.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (до 80 мДж), так и временного сдвига между сдвоенными импульсами (0-100 мкс) излучения. Частота импульсов 10 Гц, средняя длительность импульса 15 нс.

В настоящей работе исследована динамика процессов образования атомов и ионов Ba, Zr и Ti при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на мишень при энергии импульсов 43 мДж и интервала между импульсами 10 мкс.

Результаты исследований по зависимости интенсивности линии атомов Ba II (455,124 нм), Ti II (456,92 нм), Ti I (497,939 нм), Zr I (473,677 нм) от количества импульсов для различных углов воздействия лазерных импульсов на мишень приведены на рис. 1 и 2а.

При сравнении приведенных графиков видна четкая зависимость компонентного состава лазерного факела направляемого на подложку от угла падения лазерного луча. С увеличением угла падения большая доля излучения отражается от поверхности мишени.

Изменяя количество лазерных импульсов в серии и угол падения излучения на мишень возможно целенаправленно менять состав прекурсоров для изготовления тех или иных нанопленок.

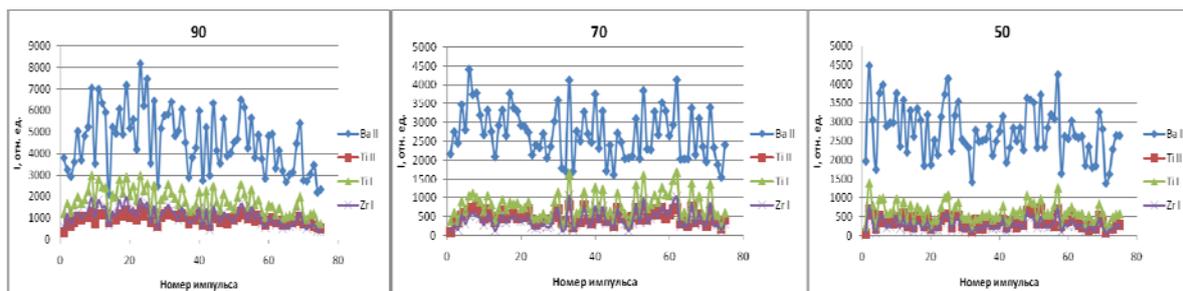


Рис. 1. Зависимость интенсивности линий атомов и ионов Ba II (455,124 нм), Ti II (456,92 нм), Ti I (497,939 нм), Zr I (473,677 нм) от количества импульсов и угла

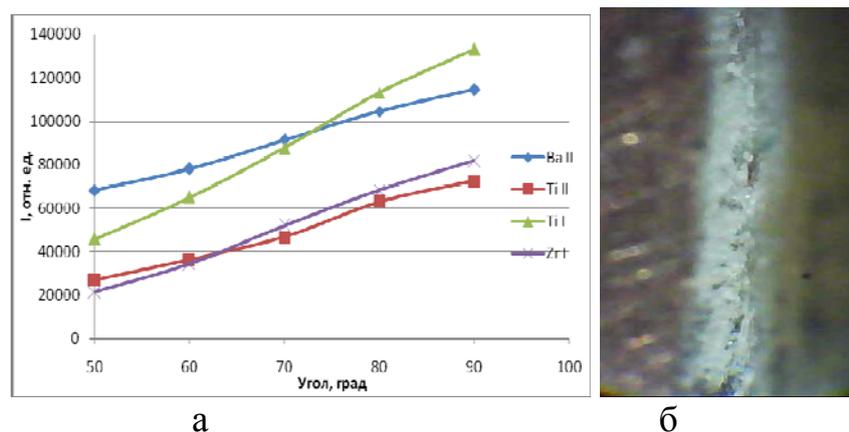


Рис. 2. а – зависимость интенсивности линий атомов и ионов Ba II (455,124 нм), Ti II (456,92 нм), Ti I (497,939 нм), Zr I (473,677 нм) от углов; б – изображение поверхности элемента после напыления

Используя полученные выше результаты, мы провели исследования процессов напыления нанопленок. Напыление на поверхность фольгированного стеклотекстолита, с вытравленными полосками, шириной 300 мкм, наночастиц оксидов проводилось при воздействии серии из 150 сдвоенных лазерных импульсов на мишень, установленную под углом 60 градусов к падающему излучению и подложке на расстоянии 4 мм. Энергия импульсов излучения 43 мДж, интервал между импульсами 10 мкс.

Изображение поверхности образца с напыленной пленкой, полученное с помощью микроскопа Микмед (увеличение 160 раз), приведено на рис. 2б.

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на сложную по составу мишень позволили определить оптимальное количество и параметры лазерных импульсов (энергию, интервал между импульсами, количество и угол падения импульсов на мишень) позволяющими напылять пленочные СЭ элементы, методом абляции сдвоенными лазерными на подложку из фольгированного медью стеклотекстолита в атмосфере воздуха.

Литература

1. Scott J.F., Araujo C.A.P.D., "Ferroelectric Memories" //Science, Vol. 246, (1989) 1400-1405.
2. Chrisey D.B., Hubler G.K. Pulsed Laser Deposition of Thin Films. New York: Wiley. – 1994. – 613 p.
3. Phipps C. Laser Ablation and its Applications. – New York: Springer. – 2007, – 586 p.
4. С.М. Першин, В.Н. Леднев, Д.Е. Богаткин, Т.А. Лабутин, А.Ф. Бункин, Физика селективного испарения компонентов при лазерной абляции нержавеющей стали // Квантовая электроника. Т. 42, № 7 (2012) 605–611.
5. Chan W.T., Russo R.E. Study of laser-material interactions using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. // Spectrochim. Acta, Part B, 46, (1991) 1471-1489.
6. Russo R.E., Mao X.L., Chan W.T., Bryant M.F., Kinard W.F. Laser Ablation Sampling With Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry For The Analysis Of Prototypical Glasses. // J. Anal. At. Spectrom., V. 10, (1995) 295-316.

STUDY OF THE PROCESSES OF SPUTING $BaZr_xTi_{1-x}O_3$
NANOFILMS DURING LASER SPRAYING WITH DOUBLE PULSE
CERAMIC TARGET $BaZr_{0,2}Ti_{0,8}O_3$ IN THE AIR ATMOSPHERE

Ermalitskaia K.F., Krasnoperov N.N, Zazhigin A.P.

Belarusian State University, Minsk

The possibilities of producing nanofilm ferroelectric materials by ablation with dual laser pulses of a target consisting of $BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$ ceramics onto a substrate of copper foil fiberglass in an air atmosphere have been studied. Studies have been carried out of the influence of the number of pulses and the angle of exposure of the radiation on the target on the processes during the targeted formation of the component and charge composition of the laser torch directed at the substrate and the quality of the film.