

# Исследование свойств тонких пленок CsI, CsBr, GaAs, выращенных методом импульсного лазерного напыления

В.М.Брендель, С.В.Гарнов, Т.Ф.Ягафаров, Л.Д.Исхакова, Р.П.Ермаков

*Методом импульсного лазерного напыления выращены образцы тонкопленочных покрытий соединений CsI, CsBr, GaAs на стеклянных подложках. Проведены морфологические и структурные исследования полученных пленок с помощью рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии. Пленки CsI и CsBr сохраняли стехиометрический состав мишени и имели поликристаллическую структуру; повышение температуры подложки приводило к увеличению плотности пленок. Стехиометрия пленок GaAs не соответствовала составу мишени для всех образцов. Дано объяснение этому факту. Продемонстрировано, что при нарушении условия конгруэнтного переноса для импульсного лазерного напыления возможен рост пленок с сохранением стехиометрии мишени для материалов с малыми значениями температуры плавления и теплопроводности.*

**Ключевые слова:** импульсное лазерное напыление, нанесение тонких пленок, абляция.

## 1. Введение

Диэлектрические и полупроводниковые покрытия с малой шириной запрещенной зоны, нанесенные на металлические подложки, перспективны для изготовления фотокатодов, способных выдерживать продолжительное воздействие окружающей среды [1]. В предшествующей работе [2] мы исследовали квантовый выход CsI- и CsBr-фотокатодов, изготовленных методом импульсного лазерного напыления (PLD).

В работе [3] были проведены исследования состава пленок CsI, нанесенных методами PLD и термического испарения на кремниевые подложки. Неожиданным результатом оказался избыток Cs в пленке при PLD, что снижало работу выхода полученного материала. При термическом испарении CsI избытка Cs не наблюдалось.

В настоящей работе мы провели подробное исследование морфологии и структуры покрытий CsI, CsBr, GaAs, выращенных методом PLD на аморфных подложках при различных температурах. Показано, что при нарушении условия конгруэнтного переноса для излучения с длиной волны 1064 нм пленки CsI и CsBr сохраняют состав мишени, а в пленках GaAs наблюдается избыток галлия, что хорошо согласуется с результатами, полученными в [4].

## 2. Нанесение покрытий

Для нанесения пленок выбранных материалов нами была модернизирована установка, описанная в [2]. Установка представляет собой вакуумную камеру, снабженную без-

масляными средствами откачки до остаточного давления  $10^{-5}$  мбар, входными окнами для прохождения лазерного излучения, вакуумметром FRG-720, нагревателем подложки с контролируемой температурой и оснасткой для реализации процесса нанесения пленок (рис.1).

Для контролируемого нанесения покрытий нами создан новый импульсный Nd:YAG-лазер, собранный по схеме задающий генератор–усилитель (рис.2). Пучок излучения задающего генератора на квантроне K1 расширится телескопом и направлялся в усилительный каскад (K2). Затем излучение через систему зеркал 7–9 поступало в вакуумную камеру и фокусировалось линзой на поверхности мишени. Зеркало 9 также использовалось для сканирования сфокусированным пятном по мишени, т. к. при нанесении пленки в мишени образовывались каналы, нарушалась фокусировка излучения и процесс нанесения прерывался. Характеристики созданного лазера таковы: моноимпульсный одномодовый (TEM<sub>00</sub>) режим, энергия импульсов до 1 Дж, частота их следования до 20 Гц, длина волны излучения 1064 нм, длительность импульсов по полувывсоте 25 нс.

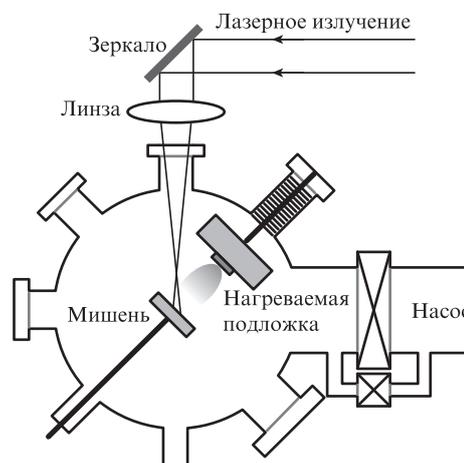


Рис.1. Схема нанесения покрытий методом PLD.

В.М.Брендель, С.В.Гарнов, Т.Ф.Ягафаров. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: brendel.vadim@gmail.com

Л.Д.Исхакова, Р.П.Ермаков. Научный центр волоконной оптики РАН, Россия, 119333 Москва, ул. Вавилова, 38

Поступила в редакцию 23 октября 2013 г., после доработки – 6 февраля 2014 г.

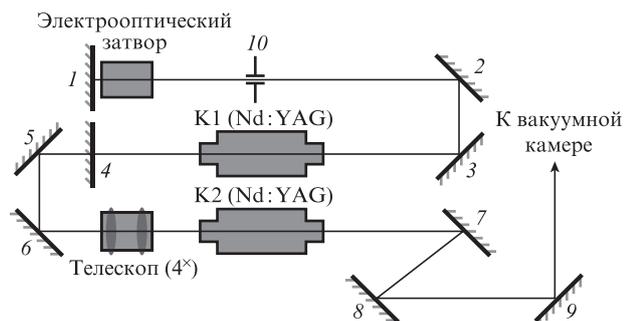


Рис.2. Схема импульсного твердотельного Nd:YAG-лазера: 1 – 9 – зеркала; 10 – диафрагма; K1, K2 – квантроны K-104.

Перед началом процесса нанесения пленок стеклянная подложка и мишень очищались этанолом, затем они помещались внутрь вакуумной камеры и подложка закреплялась на подогревателе. Для нанесения пленок CsBr прессовались таблетки из порошка химически чистого материала. Мишень выставлялась так, чтобы лазерное излучение падало на ее поверхность под углом  $30^\circ$ – $45^\circ$ . Таким образом ослаблялось лазерно-плазменное взаимодействие и исключалось взаимодействие лазерного излучения с подложкой. Частицы в абляционном факеле осаждаются на поверхности подложки, после чего они могут диффундировать на некоторое расстояние, пока не начинают взаимодействовать друг с другом или с поверхностью, образуя тем самым зародыш. Способ образования зародышей определяет структуру и морфологию растущей пленки. В данной работе пленки наносились при трех температурах подложки: 25, 50 и  $100^\circ\text{C}$ .

### 3. Исследование полученных пленок

Образцы тонких пленок исследовались на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover ( $K_\alpha$ -линия излучения Cu). Регистрация дифрактограмм проводилась без разрушения образца при наведении рентгеновского пучка на нужный участок пленки с помощью системы видеолазерного наведения. В пленках, нанесенных при разных температурах, кристаллизуются однофазные галогениды цезия. Из дифрактограмм, приведенных на рис.3, видно, что на фоне рентгеноаморфного гало от подложки присутствуют лишь рефлексы, соответствующие галогени-

дам цезия. Уточненные по рентгенограммам параметры их элементарных кубических ячеек (пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ ) равны  $4.296(6)$  и  $4.568(4)$  Å для CsBr и CsI соответственно и находятся в хорошем соответствии со справочными данными базы PDF-2 [5] для образцов, полученных при всех температурах подложки.

С помощью сканирующего электронного микроскопа (JSM-5910LV, JEOL) получены изображения пленок в режиме отраженных электронов. Пленки представляют собой поликристаллические образования (агрегаты) из псевдосферических частиц (рис.4) диаметром до 1 мкм.

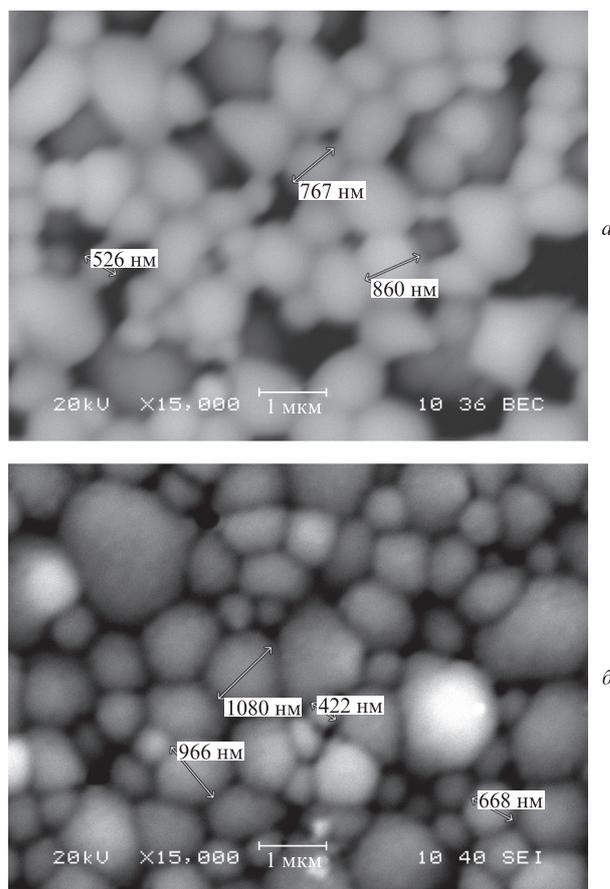


Рис.4. СЭМ-изображение микроструктуры пленок CsBr (a) и CsI (б) (увеличение  $15000\times$ ).

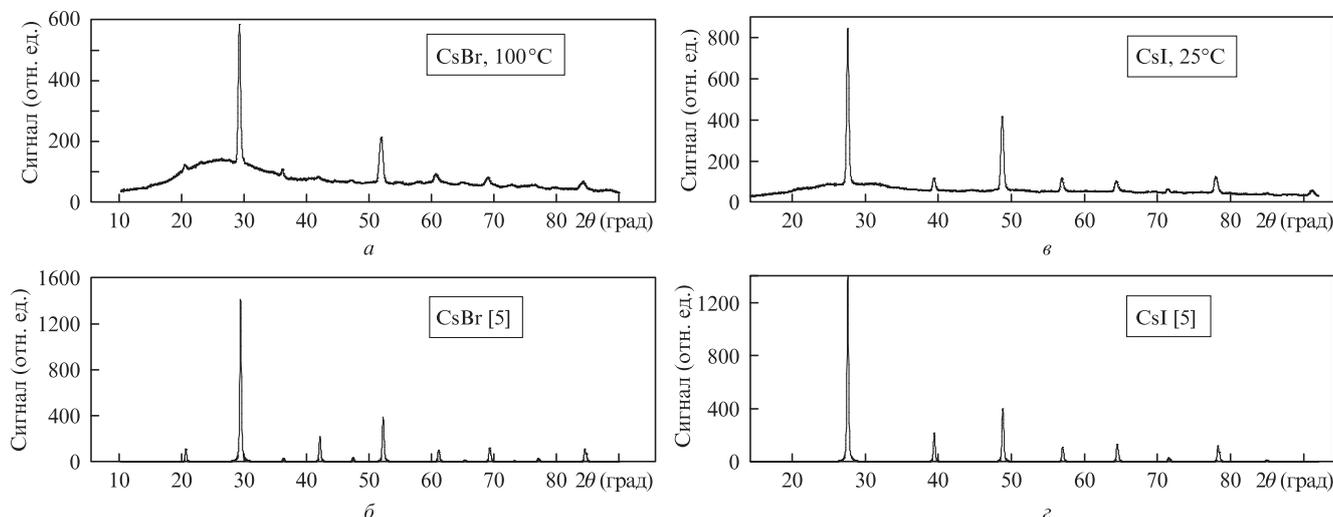


Рис.3. Экспериментальные дифрактограммы (a, б) пленок CsBr и CsI, полученные при температурах подложек  $100^\circ\text{C}$  и  $25^\circ\text{C}$ , и справочные данные [5] (б, з).

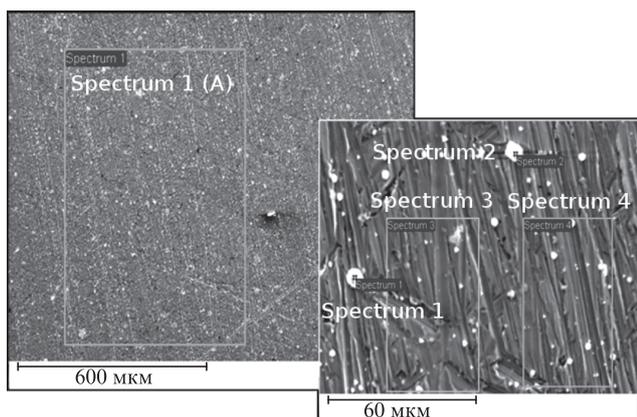


Рис.5. Участки анализа химического состава на образце с нанесенной пленкой GaAs.

Табл.1. Отношения концентраций Ga и As в полученной пленке.

Анализируемая область	$n = [Ga]/[As]$
Spectrum 1 (A)	1.27
Spectrum 1	1.66
Spectrum 2	2.58
Spectrum 3	1.24
Spectrum 4	1.29

При повышении температуры наблюдалась тенденция к увеличению плотности покрытий.

Рентгеновские пики, соответствующие стехиометрическому составу GaAs, не удалось получить для всех образцов. Для выяснения причин этого был проведен элементный анализ полученных пленок с помощью электронного микроскопа (расположение анализируемых участков показано на рис.5). Анализ показал присутствие в пленке инородных примесей (углерод и кислород), что скорее всего связано с загрязнением образца при транспортировке в измерительную камеру. Однако интерес представляет лишь отношение концентраций  $n = [Ga]/[As]$  (табл.1). Из табл.1 видно, что во всех случаях наблюдается избыток атомов Ga, в некоторых областях весьма существенный (например,  $n = 2.58$  в области Spectrum 2). Это значит, что при переносе GaAs стехиометрия пленки не сохраняет стехиометрию мишени.

#### 4. Анализ результатов

Исследование состава пленок дало противоречивую информацию: стехиометрия пленок галогенидных соединений очень хорошо сохраняется, чего не наблюдается для пленок GaAs. В работе [6] приведен критерий конгруэнтного переноса испаряемого вещества при лазерной абляции:  $L \leq d_{ev}$ , где  $L = 2(D\tau)^{1/2}$  – толщина испаренного слоя материала вследствие нагрева мишени;  $d_{ev} = (l_s/2)\ln(F/F_{th})$  – толщина аблированного слоя;  $D$  – коэффициент диффузии жидкость–пар;  $\tau$  – длительность лазерного импульса;  $l_s$  – глубина поглощения излучения лазера;  $F$  – плотность энергии импульса;  $F_{th}$  – порог абляции.

Однако прямая подстановка данных для используемых материалов и условий эксперимента не дает адекватного результата: из-за очень большой глубины проникновения излучения толщина аблированного слоя при отношении  $F/F_{th} = 2$  составляет 69 мм для CsI и CsBr и 0.69 мм для GaAs. Экспериментально наблюдаемая глубина кратера при воздействии одиночного импульса на всех мишенях

составила десятки микрометров. Приведенный критерий конгруэнтного переноса справедлив для случаев, когда глубина проникновения  $l_s = 1/\alpha$  ( $\alpha$  – коэффициент поглощения) меньше либо соизмерима с диаметром пятна излучения на поверхности мишени (применимо одномерное уравнение теплопроводности). В нашем же случае использовалось излучение с длиной волны 1064 нм, плохо поглощаемое материалами мишеней, однако абляция наблюдалась для всех типов материалов мишени. Оценим толщину слоя материала мишени, нагретого до температуры, превышающей температуру плавления. В результате воздействия лазерного импульса температура облучаемой области мишени увеличивается на  $\Delta T = \Delta E/(cm)$ , где  $\Delta E$  – поглощенная лазерная энергия;  $c$  – удельная теплоемкость;  $m = \rho\pi(d/2)^2h$  – масса нагреваемого вещества;  $\rho$  – его плотность;  $d$  – диаметр пятна в фокусе;  $h$  – глубина нагрева мишени до температуры, превышающей температуру ее плавления.

Для CsI и CsBr температура в результате нагрева превышает температуру плавления (894 и 909 К соответственно) вплоть до глубины нагрева  $h = 5.6$  и 1.58 мм, а для GaAs (1511 К) – вплоть до  $h = 0.84$  мм (рис.6). Таким образом, глубина поглощения  $l_s$  и глубина нагрева  $h$  для длины волны 1064 нм примерно одинаковы. Сравним коэффициенты теплопроводности разных материалов:  $1.1 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  для CsI,  $0.94 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  для CsBr и  $55 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  для GaAs. Для GaAs этот коэффициент на порядок больше, чем для CsI и CsBr, что вместе с большей температурой плавления эффективно уменьшает толщину абляции, одновременно увеличивая область мишени с высокими температурами в приповерхностном слое (где идет испарение за счет нагрева). Известно [7], что при температуре, близкой к температуре  $T > 850 \text{ К}$ , становится существенным диссоциативное лентмюровское испарение GaAs, причем при  $T < 930 \text{ К}$  отношение испаряемых потоков  $J_{Ga}/J_{As} = 1/2$ . Большая длина зоны прогрева и большой коэффициент теплопроводности приводят к эффективному отводу тепла из зоны взаимодействия с лазерным излучением и нагреву большей площади поверхности до высоких температур, что обуславливает обеднение поверхностного слоя мышьяком. За счет этого в зоне абляции постоянно увеличивается концентрация Ga, что, в свою очередь, приводит к экспериментально наблюдаемому преимущественному переносу Ga на подложку. Малый коэффициент теплопроводности и невысокая температура плавления материала мишени позволяют получать конгруэнтный перенос вещества при импульсной лазерной абляции даже для излучения, слабо поглощаемого в мишени.

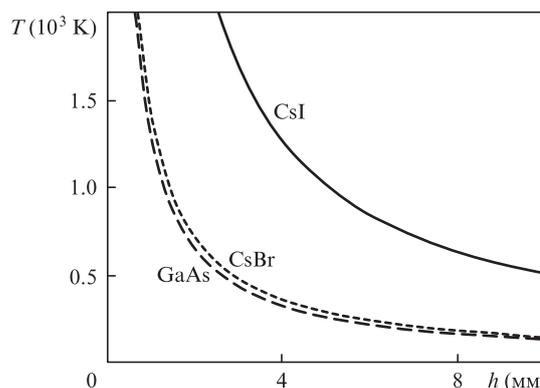


Рис.6. Кривые нагрева мишеней CsI, CsBr и GaAs, рассчитанные с учетом их коэффициентов поглощения на длине волны 1064 нм.

В работах [4, 8] показано, что даже при выполнении условия конгруэнтного переноса,  $L \leq d_{ev}$  (что для GaAs выполнимо уже на длине волны второй гармоники излучения Nd:YAG-лазера), на подложке наблюдается недостаток As за счет его диссоциативного испарения уже с поверхности мишени. Конгруэнтный перенос для GaAs в случае PLD можно реализовать при выполнении критерия  $L \leq d_{ev}$  в условиях добавления в зону взаимодействия газообразного мышьяка при небольшом давлении.

## 5. Заключение

Методом PLD получены пленки CsI, CsBr и GaAs на подложках из стекла. Проведены исследования данных образцов с помощью рентгеновского дифрактометра и сканирующего электронного микроскопа. При всех температурах имеет место стехиометрический перенос материала в пленку для соединений CsI и CsBr. Получены поликристаллические пленки с характерным размером зерен менее 1 мкм. Для всех образцов GaAs наблюдается

нарушение стехиометрического состава пленки. Элементный анализ показал избыток Ga в пленках, что мы связываем с большой температурой плавления и высокой теплопроводностью GaAs. Показано, что для CsI и CsBr даже при нарушении условия конгруэнтного переноса в случае PLD возможен рост пленок с сохранением стехиометрии мишени.

1. Бузулуцков А.Ф. *Физика элементарных частиц и атомного ядра*, **39** (3), 813 (2008).
2. Брендель В.М. и др. *Квантовая электроника*, **42**, 1128 (2012).
3. Fairchild S.B., Back T.C., Murray P.T., Cahay M.M., Shiffler D.A. *J. Vac. Sci. Technol. A: Vacuum, Surfaces and Films*, **29** (3), 031402 (2011).
4. Leppert V.J. *Pulsed Laser Deposition of Gallium Arsenide*. Ph.D. Thesis (Evanston, Northwestern University, 1994).
5. <http://www.icdd.com/products/2013-2014flyers/PDF-2-2014-Technical-Bulletin.pdf>.
6. Gamaly E.G. et al. *Phys. Plasmas*, **9**, 949 (2002).
7. Лойко Н. *Введение в молекулярно-лучевую эпитаксию. Учебно-исследовательское пособие* (М., ИТМО, 1999).
8. Erlacher A. et al. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **5850**, 1 (2005).