

Научная статья
УДК 539.231
DOI 10.18101/2306-2363-2024-3-20-26

МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА ТОНКИХ ПЛЕНОК МОЛИБДАТА СВИНЦА PbMoO₄ РАСПЫЛЕНИЕМ ИОННЫМИ ПУЧКАМИ

© **Халтанов Василий Эдуардович**

студент,

Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова

Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

gangsterman318@gmail.com

Аннотация. В статье рассмотрен рост тонких пленок молибдата свинца PbMoO₄ методом распыления ионными пучками, который имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами: проведение опытов в вакуумных условиях, что значительно влияет на чистоту эксперимента; рабочая камера отделена от области горения разряда, что позволяет контролировать процесс выращивания покрытий. Предложены две методики роста тонких пленок PbMoO₄ путем независимого распыления двух мишеней (свинца Pb и молибдена Mo), а также путем распыления мишеней PbO и MoO₃ с образованием потоков частиц, падающих на поверхность подложек, где происходит синтез молибдата свинца. Осуществлено моделирование в зависимости от технологических параметров с использованием математической программы MathCad. Предложены оптимальные режимы ростовых процессов.

Ключевые слова: моделирование, тонкие пленки, молибдат свинца, ионные пучки, распыление.

Для цитирования

Халтанов В. Э. Моделирование роста тонких пленок молибдата свинца PbMoO₄ распылением ионными пучками // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. 2024. Вып. 3. С. 20–26.

Введение

Тонкие пленки молибдата свинца PbMoO₄, являясь акустооптическими материалами, широко применяются для создания изделий оптоэлектроники. Одним из перспективных методов выращивания слоев молибдата свинца можно назвать метод распыления ионными пучками [1].

В работе рассмотрены две методики синтеза молибдата свинца с использованием двух ионных пучков, осуществлено моделирование в зависимости от технологических параметров (расстояние мишень — подложка, размер подложки) с использованием математической программы MathCad. На основе полученных расчетов возможны рекомендации по определению оптимальных режимов роста тонких пленок.

Результаты и обсуждение

Процессы выращивания тонких слоев ионно-лучевыми методами возможны тремя способами: путем бомбардировки мишени пучком ионов инертного газа, бомбардировки пучком ионов химически активного газа и распылением с двумя ионными пучками.

В целом метод выращивания тонких пленок с использованием ионных пучков состоит из трех процессов: первый — распыление поверхности мишени ионным пучком; второй — перенос распыленных частиц к подложке путем преодоления расстояния от мишени к подложке; третий — непосредственно рост слоев на поверхности подложки. Каждый процесс весьма важен и требует пристального внимания.

В исследовании рассматривалась установка с двумя ионными пучками [1], в которой два ионных пучка независимо друг от друга распыляют две мишени. Рост тонких пленок молибдата свинца PbMoO_4 в такой установке может быть осуществлен с использованием двух методик: первая методика предполагает независимую бомбардировку двух мишеней: из свинца Pb и из молибдена Mo; по второй методике независимо распыляются мишени из PbO и MoO_3 .

В первой методике путем независимого распыления двумя пучками ионов инертного газа (аргона Ar^+) двух мишеней (Pb и Mo) молекулы свинца и молибдена достигают поверхности подложки, где и формируется пленка, состоящая из молекул свинца и молибдена. Молибден и свинец имеют различные коэффициенты распыления под действием ионных пучков аргона, которые были рассчитаны по теории Зигмунда [2; 3]. Поэтому для достижения соотношения 1:1 для каждой мишени подбирались разные энергии распыляющих ионов. Далее необходим дополнительный отжиг получившихся пленок на воздухе, в результате чего вначале происходит формирование простых оксидов PbO и MoO_3 , а затем осуществляется реакция образования стехиометрических пленок молибдата свинца PbMoO_4 . Таким образом, рост слоев достигается в два этапа.

Во второй методике рост стехиометрических слоев молибдата свинца возможен в один этап согласно реакции: $\text{PbO} + \text{MoO}_3 = \text{PbMoO}_4$. По данной методике путем независимого распыления двумя потоками ионов аргона Ar^+ двух мишеней из PbO и MoO_3 свинец, молибден и кислород в виде молекул достигают поверхности подложки. Далее происходит поэтапное образование вначале простых оксидов PbO и MoO_3 , а затем реакция синтеза стехиометрических пленок молибдата свинца PbMoO_4 .

В настоящей работе была поставлена задача — сделать расчет процессов синтеза покрытий с использованием ионных пучков при параллельном расположении мишеней и подложки (рис. 1) при помощи математической программы MathCad. Были проведены расчеты толщины пленок в зависимости от геометрических характеристик эксперимента, а именно от расстояний мишень — подложка и размеров подложки. Учитывался также тот факт, что толщина слоев зависит от коэффициентов распыления мишеней.

Толщина покрытия определялась по формуле:

$$h = \frac{V}{\pi r^2} \cos \varphi \cos \phi \cdot t \quad (1)$$

Частицы, выбитые ионным пучком с поверхности мишени, долетают до подложки и движутся по ее поверхности симметрично центру с расстоянием от центра l.

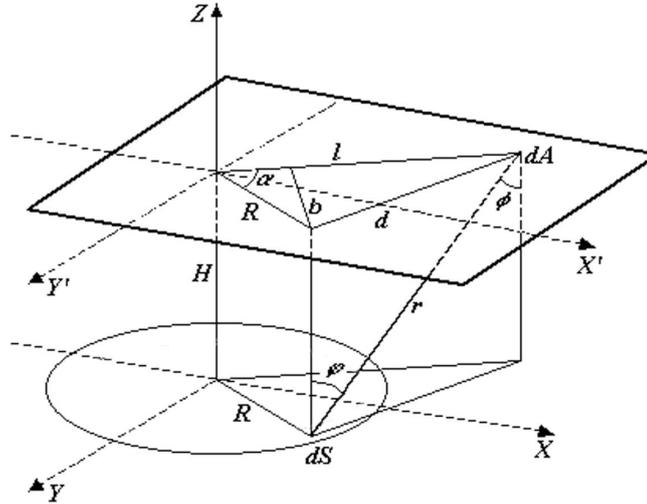


Рис. 1. Конструктивная схема расположения мишени и подложки в рабочей камере: H — расстояние между мишенью и подложкой, L — расстояние от упавшей частицы на подложку до центра подложки, R — радиус мишени, φ — угол падения пучка ионов на мишень, ϕ — угол падения частиц на подложку, r — расстояние от точки на мишени до точки на подложке, α — угол между l и R на поверхности подложки

Малый элемент поверхности мишени найден как:

$$\partial R = R \cdot \partial \alpha \cdot \partial R \quad (2)$$

Угол α определяется из отношения расстояния между мишенью и подложкой H и радиусом кольца r :

$$\cos \varphi = \frac{H}{r} \quad (3)$$

Интегрируем по t , R , α :

$$h = \iiint_{tR\alpha} \frac{v}{\pi r^2} \frac{H^2}{r^2} R \, d\alpha dR dt \quad (4)$$

Расстояние r — это функция от L , R , d , H , α :

$$r = \sqrt{R^2 + H^2 + L^2 - 2LR \cos \alpha}, \quad (5)$$

где $l^2 + R^2 - 2lR \cos \alpha = d^2$. Подставим выражение (5) в уравнение (4):

$$h = \iiint_{tR\alpha} \frac{v \cdot H^2}{\pi \cdot (R^2 + L^2 + H^2 - 2LR \cos \alpha)^2} R \, d\alpha dR dt \quad (6)$$

Интегрируя (6) по t , находим количество распыленного вещества. Скорость распыления не меняется и не зависит от радиуса кольца распыления:

$$h = \frac{vt}{\pi} \iint_{R\alpha} \frac{H^2}{\pi \cdot (R^2 + L^2 + H^2 - 2LR \cos \alpha)^2} R \, d\alpha dR \quad (7)$$

В (7) производим замены переменных по углу, где $b = H^2 + l^2 + R^2$, $c = 2lR$, интегрируем и делаем обратную подстановку, получаем:

$$h = 2Vt \int_R \frac{H^2 R}{(R^2 + l^2 + H^2)^2 - (2lR)^2} dR \quad (8)$$

Скорость распыления равна:

$$V = \frac{h}{t} \quad (9)$$

где h — толщина распыленного материала; t — время процесса.

Скорость распыления при перпендикулярном падении ионов:

$$V = \frac{j_u \cdot S \cdot M_a}{e \cdot N_A \cdot \rho}, \quad (10)$$

где j_u — плотность ионного тока, А/см²; S — коэффициент распыления, атом/ион; M_a — атомная масса атомов мишени, г/моль; e — заряд электрона; N_A — число Авогадро; ρ — плотность материала, г/см³.

Распыление начинается при энергиях, больших пороговых (порядка 40 эВ).

По теории Зигмунда [2] коэффициент распыления можно найти по формуле:

$$S = \frac{3}{\pi^2} \cdot \alpha \cdot \frac{M_u \cdot M_a}{(M_u + M_a)^2} \cdot \frac{E_u}{2E_{суб}} \quad (11)$$

где M_u — атомные массы ионов, г/моль; M_a — атомные массы атомов мишени, г/моль; E_u — энергия падающих ионов, эВ; $E_{суб}$ — энергия сублимации атомов мишени, эВ; α — безразмерный параметр, зависящий от M_a/M_u .

Расчет толщин пленок

Для расчета в MatCad вводим H — расстояние от мишени до подложки и L — размер подложки. Определяем зависимость от этих переменных в виде матрицы. Переменная i принимает значения: $i=0..15$, где i — индекс переменной L .

Переменная j принимает значения: $j=0..10$, где j — индекс переменной H , т. е. H_j . Строка являлась функцией расстояния мишень — подложка, а столбец показывал изменение толщины в зависимости от размера подложки.

Вначале производим расчеты для первой методики, когда два ионных пучка Ag^+ распыляют мишени из Pb и Mo . Энергия распыляющих ионов 1 кэВ. Для наглядного изображения результаты вычислений представлены в виде графиков.

На рисунке 2 приведены результаты расчетов при распылении свинцовой мишени (Pb).

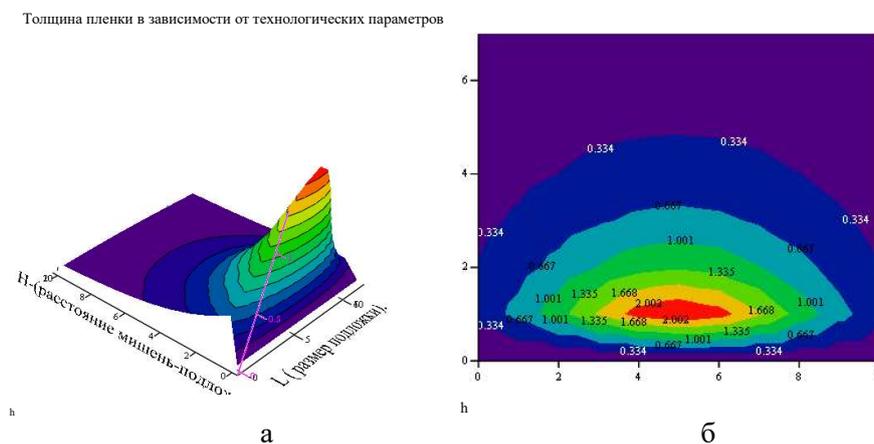


Рис. 2. Результаты расчета распыления свинцовой мишени Pb :
 а — график поверхности толщины пленки в зависимости от расстояния мишень-подложка и от размера подложки; б — график уровня толщины пленки в зависимости от расстояния мишень — подложка и от размера подложки

На рисунке 3 приведены результаты распыления молибденовой мишени (Mo).

Толщина пленки в зависимости от технологических параметров

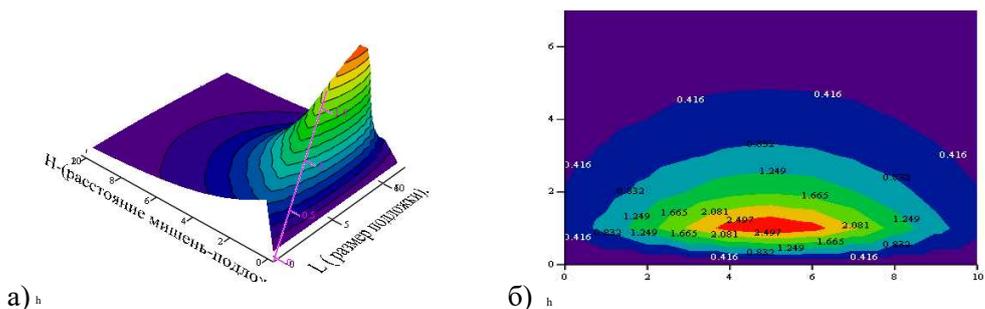


Рис. 3. Результаты расчета распыления молибденовой мишени Mo:
а — график поверхности толщины пленки в зависимости от расстояния мишень — подложка и от размера подложки; б — график уровня толщины пленки в зависимости от расстояния мишень — подложка и от размера подложки

Далее были проведены расчеты для второй методики, когда два ионных пучка Ag^+ распыляют мишени из PbO и MoO_3 . Энергия распыляющих ионов 1 кэВ. На рисунке 4 показаны результаты распыления мишени PbO.

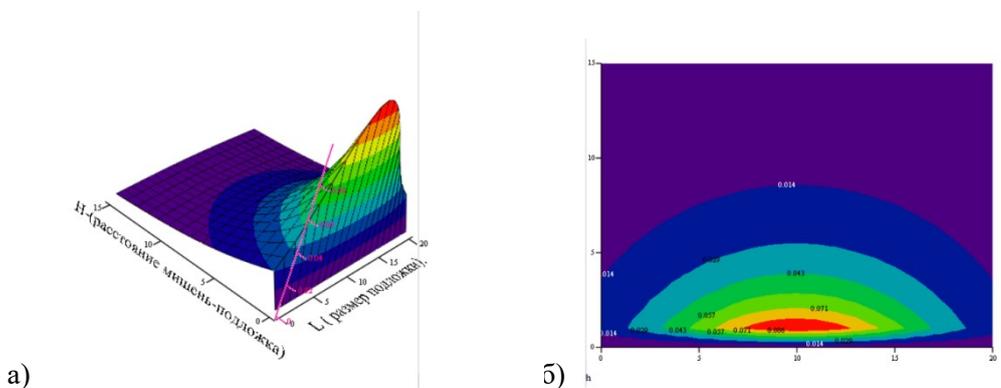


Рис. 4. Результаты расчета распыления свинцовой мишени PbO:
а — график поверхности толщины пленки в зависимости от расстояния мишень — подложка и от размера подложки; б — график уровня толщины пленки в зависимости от расстояния мишень — подложка и от размера подложки

Анализ результатов расчетов показал, что применение первой методики приводит к тому, что при независимом распылении свинцовых (Pb) и молибденовых (Mo) мишеней (рис. 2а, 3а) оптимальными расстояниями между мишенью и подложкой являются расстояния $H=2-3$ см.

При использовании второй методики раздельное распыление мишеней из оксида свинца (PbO) и триоксида молибдена (MoO_3) (рис. 4а, 5а) приводит к тому, что оптимальными расстояниями между мишенью и подложкой также являются расстояния $H=2-3$ см. По-видимому, это объясняется тем, что такие небольшие расстояния обеспечивают прямолинейные, без отклонения пути распыленных частиц. В результате они, не рассеиваясь, достигают поверхности подложек и активно участвуют в синтезе сложных соединений.

На рисунке 5 приведены результаты распыления мишени MoO_3 .

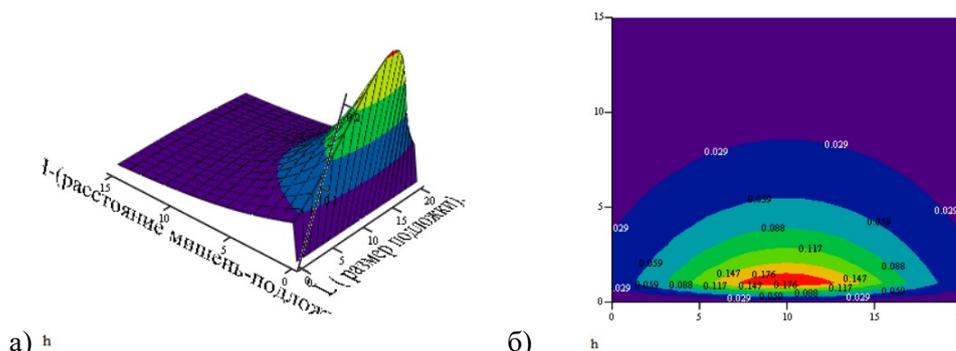


Рис. 5. Результаты расчета распыления свинцовой мишени MoO_3 : а — график поверхности толщины пленки в зависимости от расстояния мишень — подложка и от размера подложки; б — график уровня толщины пленки в зависимости от расстояния мишень — подложка и от размера подложки

Что касается размеров подложек, то в случае использования первой методики при распылении свинцовых и молибденовых мишеней (рис. 2б, 3б) размеры подложек должны быть порядка $L=4-5$ см. Расчеты использования второй методики приводят к тому, что при распылении мишеней из оксида свинца и триоксида молибдена (рис. 4б, 5б) размеры подложек должны быть значительно больше: порядка 8–10 см. Возможно, это связано с тем, что при распылении оксидов распыленные частицы рассеиваются сильнее.

Поскольку скорость роста различных тонких пленок (Pb , Mo , PbO , MoO_3) прямо пропорциональна коэффициентам распыления соответствующих мишеней, следовательно, и энергиям распыляющих ионов, то толщины покрытий существенно различаются. За одинаковый промежуток времени наиболее быстрый рост наблюдается у пленок молибдена: $h_{max}=2,5$ отн. ед.; у пленок свинца несколько меньше ($h_{max}=2$ отн. ед.). Значительно меньшие скорости роста наблюдаются у оксидных покрытий: у пленок оксида свинца $h_{max}=0,071$ отн. ед.; у пленок триоксида молибдена $h_{max}=0,176$ отн. ед. По-видимому, это связано с более сложными процессами распыления оксидных мишеней по сравнению с однокомпонентными мишенями. Необходимо учитывать данные факторы при проведении реальных экспериментов, проводить внимательный анализ коэффициентов распыления, оценивать геометрические параметры в рабочей камере и другие особенности экспериментов.

Согласно первой методике на поверхности подложки проводится рост тонких пленок по реакции: $Pb + Mo$ с последующим отжигом в атмосфере кислорода O_2 ; с получением в конечном результате слоев молибдата свинца $PbMoO_4$. Таким

образом, данная методика предполагает рост слоев в два этапа и является более трудоемкой и длительной по времени по сравнению со второй методикой.

Согласно второй методике рост тонких пленок происходит в один этап: $PbO + MoO_3 = PbMoO_4$.

Выражаем надежду, что результаты наших расчетов помогут ученым в проведении реальных экспериментов и позволят определить наилучшие условия синтеза покрытий сложного состава.

Литература

1. Семенов А. П. Пучки распыляющих ионов: получение и применение. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 1999. 207 с. Текст: непосредственный.
2. Sigmund P. Theory of Sputtering. *Phys. Rev.* 1969; 184(2): 383–416.
3. Халтанов В. Э. Синтез молибдата свинца распылением ионными пучками // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. 2024. Вып. 2. С. 29–32. Текст: непосредственный.

Статья поступила в редакцию 27.09.2024; одобрена после рецензирования 23.10.2024; принята к публикации 28.10.2024.

MODELING THE GROWTH OF THIN FILMS OF LEAD MOLYBDATE $PbMoO_4$ BY SPUTTERING WITH ION BEAMS

Vasily E. Khaltanov

Student,

Dorzhi Banzarov Buryat State University

24a Smolina St., Ulan-Ude 670000, Russia

gangsterman318@gmail.com

Abstract. The article discusses the growth of thin films of molybdate lead $PbMoO_4$ by sputtering with ion beams. The method of ion beam sputtering has several advantages compared to other methods. Thus, conducting experiments in vacuum conditions significantly affects their integrity; the working chamber is separated from the area of discharge combustion, which allows controlling the process of growing coatings. We have proposed two techniques for growing thin films of $PbMoO_4$ by independent sputtering Pb (lead) and Mo (molybdenum) targets, as well as by sputtering PbO and MoO_3 with the formation of streams of particles incident on the surface of the substrate, where the synthesis of lead molybdate occurs. Modeling is carried out depending on the technological parameters through the use of MathCAD mathematical program. We have suggested optimal modes of growth processes.

Keywords: modeling, thin films, lead molybdate, ion beams, sputtering.

For citation

Khaltanov V. E. Modeling the Growth of Thin Films of Lead Molybdate $PbMoO_4$ by Sputtering with Ion Beams. *Bulletin of Buryat State University. Chemistry. Physics.* 2024; 3: 20–26 (In Russ.).

The article was submitted 27.09.2024; approved after reviewing 23.10.2024; accepted for publication 28.10.2024.