

Способы снижения плотности образования капель на поверхности тонких пленок при импульсном лазерном напылении: обзор

О.В. Девицкий^{1,2}

¹ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН»
344006, Россия, Ростовская область, Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41

²ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
355017, Россия, Ставропольский край, Ставрополь, ул. Пушкина, 1
v2517@rambler.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.631

Аннотация: В настоящем обзоре описываются способы снижения плотности капель на поверхности тонких пленок при импульсном лазерном напылении. Показано, что метод импульсного лазерного напыления является перспективным методом для получения тонких пленок множества разнообразных материалов, а основным фактором препятствующим его промышленному применению является образование капель на поверхности тонких пленок. Описаны основные причины образования капель, а также дана классификация способов снижения плотности капель на поверхности тонких пленок при импульсном лазерном напылении. Полностью устранить капли без снижения качества и изменения стехиометрического состава тонких пленок чрезвычайно сложно и на данный момент никому из исследователей не удавалось. Самым эффективным способом снижения плотности капель является оптимизация параметров импульсного лазерного напыления для определенных групп материалов. Использование сегментированной мишени из кристаллических материалов, её вращение с определенной скоростью и использование эксимерных лазеров при значениях плотности энергии лазерного излучения несколько большей, чем величина порога абляции способствует снижению плотности капель на поверхности тонких пленок до 10^3 см^{-2} . Наибольшее влияние на образования капель оказывают физико-химические процессы на поверхности мишени. Наиболее эффективным активным способом снижения плотность капель вплоть до $2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ является скоростная фильтрация.

Ключевые слова: импульсное лазерное напыление, тонкие пленки, плотность капель, скоростная фильтрация, сегментированная мишень, двухимпульсное лазерное напыление, плотность энергии лазерного излучения.

1. Введение

Импульсное лазерное напыление (ИЛН) является эффективным методом получения тонких пленок (ТП) различных соединений: металлов [1-2], диэлектриков [3], оксидов [4-5], различных типов полупроводников [6-9], высокотемпературных сверхпроводников [10, 11], сегнетоэлектриков [12], мультиферроиков [13], полимеров [14], органических соединений [15] и даже биологических объектов [16].

Однако на множество достоинств ИЛН у него есть достаточно серьезный недостаток, заключающийся в том, что вместе с материалом мишени на поверхности подложки осаждается некоторое количество капель микронного и субмикронного размера. Причины образования капель при ИЛН заключаются в выборе неоптимальных параметров

лазерного излучения (плотность энергии в импульсе, длина волны и длительность импульса) [17], а также в некоторых свойствах напыляемых материалов, например, наличие металлов с поверхностно-активными свойствами: сурфактант эффекта *Bi* [18]. Капли свойственны и другим методам получения тонких пленок [19-22], однако именно для ИЛН являются серьезным препятствием роста высококачественных эпитаксиальных ТП и в определенной степени мешают использование ИЛН в качестве промышленного метода для производства приборов оптоэлектроники.

Существующие способы снижения плотности капель на поверхности ТП можно разделить на две большие группы: активные, которые используют различные технические средства, препятствующие каплям достигать поверхности подложки; пассивные методы, которые предотвращают образование капель в процессе распыления мишени и расширения плазменного факела. Самый основной и наиболее эффективный пассивный способ снижения плотности капель – это оптимизация параметров ИЛН для определенных групп материалов. Также оптимизация параметров ИЛН позволяет одновременно решить и проблему нестехиометрии состава тонких пленок *III–V* [7]. Среди активных способов наибольшей эффективностью снижения капель обладает способ скоростной фильтрации. Фильтры капель обычно выполняют в виде диска с узкой щелью помещают между мишенью и подложкой, а частота вращения фильтра должна быть синхронизирована с частотой следования лазерных импульсов. При расширении плазменного факела скорость капель даже субмикрометрового размера значительно меньше (35-65 м/с), чем у атомов и ионов (около 200-250 м/с), и поэтому их прохождение сквозь щель фильтра может быть синхронизировано по времени с частотой вращения, а капли осаждаются на поверхности фильтра и практически не достигают поверхности подложки [23]. Минимальная плотность капель на поверхности ТП при использовании такого способа составляет $2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ при скорости вращения 1500-3500 оборотов/мин. Недостатком способа скоростной фильтрации является снижение скорости роста пленки более чем на 20%.

Полностью устранить капли при ИЛН чрезвычайно сложно и на данный момент никому не удавалось. К тому же использование активных и некоторых пассивных способов снижения плотности капель нивелируют многие преимущества ИЛН перед другими методами получения ТП. Наиболее предпочтительным способом снижения капель является способ оптимизация параметров ИЛН при помощи методов машинного обучения [24], которые способен собирать мультимодальные технологические данные *in situ*, которые могут использоваться для обратной связи с целью

оптимизации параметров ИЛН для конкретных материалов. В настоящем обзоре представляются исследования, посвящённые способам снижения капель на поверхности ТП при импульсном лазерном напылении.

2. Обзор современных способов снижения капель на поверхности тонких пленок при импульсном лазерном напылении

Очень простой и эффективный способ снижения капель при ИЛН ТП $MoSe_2$ предложен в работе [25]. На расстоянии от 2 см мишени в направлении расширения плазменного факела авторами работы был установлен мишени противokaпельный экран в виде диска диаметром 8 мм. Мишень из $MoSe_2$ распылялась на площади 5×5 мм лазерными импульсами длительностью 15 нс с частотой повторения 25 Гц и плотностью энергии $7,5 \text{ Дж/см}^2$ в атмосфере аргона при давлении 2 Па. К кремниевой подложке, которая располагалась на расстоянии 3,5 см от противokaпельного экрана был приложен отрицательный электрический потенциал величиной от 0 до -200 В . Было показано, что основная часть капель, образующиеся при ИЛН $MoSe_2$, не имели значительного отклонения от прямолинейной траектории и поэтому напылялись на экран. На поверхность подложки попадала только атомная и ионная компонента плазменного факела, которая рассеивались с достаточно большой угловой апертурой и претерпевала столкновения с такими же атомами плазменного факела или атомами аргона. Исследования морфологии, полученных ТП показали, что капли имели сферическую форму и максимальный размер не более 50 нм. Капли состояли из $MoSe_2$ и Mo , а их плотность на поверхности ТП не превышала 10^6 см^{-2} . Недостатком представленного способа является низкая скорость напыления, а также получение аморфных ТП с неплотной структурой и высокой шероховатостью поверхности в случае ИЛН без приложения электростатического потенциала. При приложении электростатического потенциала величиной -200 В к подложке позволяло получить ТП с значительно меньшей шероховатостью поверхности, однако структура пленок по-прежнему была аморфной и имела поры.

В работе [26] описаны два способа снижения капель при вне осевой геометрии ИЛН при получении аморфных ТП SiO_x : когда плоскость подложки расположена совпадает с траекторией расширения плазменного факела (вне осевая геометрии напыления) и когда между плоскостью подложки в направлении траекторией расширения плазменного факела помещен экран в виде (вне осевая геометрии напыления с затенением). ИЛН проводили из вращающейся кремниевой мишени лазерными импульсами длительностью 10 нс с частотой повторения 10 Гц и длиной

волны 1064 нм подложки $Si(100)$ в атмосфере смеси 90 об.% аргона и 10 об.% кислорода. Установлено, что при стандартной осевой геометрии ИЛН, когда плоскость подложки и мишени параллельны, а плоскость подложки расположена перпендикулярна траектории расширения плазменного факела плотность капель $3,55 \cdot 10^5 \text{ см}^2$ при площади покрытия каплями около 16,3% от всей исследуемой поверхности пленки. Применение вне осевой геометрии напыления незначительно снижает плотность капель до $3,45 \cdot 10^5 \text{ см}^2$ при площади покрытия каплями около 13,5%. При использовании вне осевой геометрии напыления с затенением плотность капель была значительно снижена – $1,2 \cdot 10^4 \text{ см}^2$ при площади покрытия каплями не более 0,2%. Причем средний размер капель на ТП, полученных при вне осевой геометрии напыления с затенением примерно в 20 раз меньше чем без затенения. Данный способ можно считать наиболее эффективным для получения ТП практически не содержащие капель, причем при использовании вне осевой геометрии напыления скорость роста ТП может достигать достаточно высоких значений вплоть до $4 \cdot 10^{-3} \text{ нм/импульс}$ (2,4 нм/мин). Основным недостатком данного способа является то, что ТП имеют субстехиометрический состав и аморфную структуру.

Другим динамично развивающимся способом является двухимпульсное лазерное напыление, которое было наиболее удачно описано в работе [27]. Для получения ТП TaO_2 из мишени Ta распыляли в атмосфере O_2 сначала импульсом УФ-лазера с длинами волн 248 нм, при этом импульсы второго ИК-лазера с длиной волны 1064 нм были направлены практически параллельно поверхности мишени для её предварительного прогрева и удаления избыточной шероховатости поверхности мишени. Управляемая задержка между импульсами УФ- и ИК-лазера была установлена с помощью высокоточного цифрового генератора задержки и изменялась от 10 мкс до 1 мс. Плотность энергии в импульсе УФ-лазера составляла $6,3 \text{ Дж/см}^2$. Было показано, что при увеличении давления O_2 от 10 до 20 Па плотность капель соответственно снижалась с 10^6 см^2 до $5 \cdot 10^4 \text{ см}^2$, а средний размер капель наоборот увеличивался с 100 нм до нескольких микрометров. Это было объяснено тем, что на поверхности танталовой мишени при более высоких давлениях кислорода происходило лазерно-индуцированное окисление тантала, что в свою очередь постепенно изменяло ее теплофизические и оптические свойства. Таким образом с возрастанием количества поглощённых мишенью лазерных импульсов приводило к увеличению толщины распыляемого слоя поверхности мишени и соответственно объема генерируемой капли. Для ТП Ta полученных в вакууме $7 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$ было

обнаружено, что существует пороговая плотность энергии ИК-лазерного импульса, выше которой были получены ТП с плотность капель не более 10^2 см^{-2} . Также было установлено, что плотность капель уменьшается с ростом плотности энергии ИК-лазера от $7,5 \text{ Дж/см}^2$ и выше ростом наблюдалось практически полное отсутствие капель. Данный способ несмотря на свою эффективность технически сложен и применим в большей степени для однокомпонентных ТП.

Представление выше способы направлены на снижение количества капель уже после их генерации на поверхности мишени. Недавно в работе [28] было показано, что генерацию капель можно существенно снизить, используя систему для двунаправленного распыления мишени, при которой угол падения импульсного лазерного луча по отношению к поверхности мишени меняет свой знак в зависимости от угла поворота и положения мишени. Иными словами, происходит чередование направления распыления мишени, которое в значительной мере уменьшает формирование конических периодических образований на поверхности мишени, которые, являются основным источником генерации капель. ИЛН проводилось из спрессованной мишени, состоящей из порошков Y_2O_3 и Ga_2O_3 эксимерным KrF -лазером с длиной волны 248 нм и частотой повторения импульсов 100 Гц в атмосфере O_2 при давлении 2 кПа . Максимальная плотность капель средним размером $10\text{-}100 \text{ нм}$ и более 100 нм на поверхности ТП $Y_3Ga_5O_{12}$, полученных способом двунаправленного распыления мишени при ИЛН составляет 10^4 см^{-2} и 10^3 см^{-2} соответственно. В работе [29] также было изучено влияние направления распыления мишени $GaSb$ лазерными импульсами с углом падения 45° , плотностью энергии $1,5 \text{ Дж/см}^2$, длиной волны 248 нм в среде аргона при давлении 3 Па . В ней также показано, что формирование конических образований на поверхности мишени во время ИЛН нежелательно по двум основным причинам: направленные конические образования длиной более 1 мкм значительно снижают плотность энергии лазерных импульсов и соответственно скорость роста ТП; также на этих конических образованиях происходит отклонение траектории плазменного факела на небольшой угол в сторону оси лазерного излучения от её исходной траектории, которая является нормальной к поверхности подложки. Форма и длина конических образований более 1 мкм на поверхности мишени напрямую может быть связана увеличением плотности капель Ga с размерами от 100 нм до 3 мкм на поверхности ТП. Для предотвращения образования конических образований и соответственно снижения плотности капель на поверхности ТП мишень вращали на 180° после каждых 1000 лазерных импульсов. Было отмечено,

что конические образования были обнаружены только на узком краю между распыленными и не распыленными областями мишени и связано с низкой точностью определения углового положения при вращении мишени. Показано, что при вращении мишени на 180° после каждых 1000 лазерных импульсов наблюдается резкое снижение плотности капель, а также их среднего размера. На поверхности ТП, полученной при таком способе наблюдались менее десятка капель размером от до 1 мкм и несколько капель с размерами 2-3 мкм. Вероятнее всего, что эти капли возникают из-за упомянутого выше узкого края между распыленными и не распыленными областями мишени.

В работе [30] были выращены эпитаксиальные ТП $Y_3Ga_5O_{12}$ на подложке YAG с ориентацией (100) методом ИЛН с использованием монолитной и сегментированной мишени. Монолитная мишень была изготовлена прессованием и спеканием порошков Y_2O_3 и Ga_2O_3 , сегментированная мишень – это диск, состоящий из двух сегментов: $3/8$ из общей площади мишени состояло из Y_2O_3 , а $5/8$ из Ga_2O_3 , стехиометрический состав мишеней был идентичен. Мишени распылялась лазерными импульсами с частотой следования 20 Гц, длительностью 20 нс и длиной волны 248 нм (УФ) в атмосфере O_2 при давлении 2 Па. Плотность энергии лазерного импульса составляла 1 Дж/см². Скорость вращения мишеней составляла 1 оборот/с. В качестве подложки использовался полированный YAG с ориентацией (100), которая нагревалась до температуры 760°C CO_2 -лазером с длиной волны 10,6 мкм и максимальной выходной мощностью 38 Вт. Показано, что ТП $Y_3Ga_5O_{12}$, полученная с использованием сегментированной мишени, содержала примерно в 100 раз меньше капель, чем ТП, выращенная с использованием монолитной мишени. Определено, что после ИЛН поверхность монолитной мишени имеет конические образования диаметром до 10 мкм, а на поверхности сегментированной мишени таких образований не было обнаружено.

В работе [31] исследовано ИЛН ТП из металлических мишеней (Al , Au , Co , Cu , Fe , Ti), кремниевой мишени и мишени из сплава $FeSiGaRu$ наносекундными импульсами с длиной волны 308 нм, длительностью 28 нс в вакууме 10^{-7} Па. Расстояние между мишенью и подложкой составляла 35 мм. Мишень вращалась вокруг своей оси с постоянной скоростью. Было обнаружено, что морфология поверхности мишеней при ИЛН сильно различается в зависимости от материала мишени. Для мишеней из Cu и Au конические образования на поверхности не были обнаружены при использовании всех плотностей энергии в интервале значений между порогом абляции и 6 Дж/см². На поверхности мишени из Ti конические

образования наблюдались только в узком диапазоне плотностей энергии немного выше порога абляции. Для мишени из *Si* этот диапазон немного больше порога абляции, а для мишеней из *Al*, *Co*, *Fe* и *FeSiGaRu* ещё шире и достигает 5 Дж/см². Обнаружено, что плотность капель при неподвижной траектории лазерного излучения в 10 раз больше, чем при сканировании поверхности мишени лазерными импульсами. Причем при сканировании средний размер капель также значительно снижается. Установлено, что ИЛН из мишени *FeSiGaRu* при увеличении плотности энергии лазерного излучения вплоть до 6 Дж/см² плотность капель снижается до 10⁻³ мкм². При плотностях энергии лазерного излучения выше 3,2 Дж/см² материал мишени переносился не конгруэнтно. Длительное распыление всех мишеней приводило к увеличению плотности и среднего размера капель.

В работе [32] было показано, что оптимизация параметров ИЛН при получении ТП *B₄C* имеет решающее значение для их применения, покрытие поверхности ТП каплями свыше 36% сильно влияет на их свойства. ТП были получены на подложках *Si* (100) ИЛН мишени *B₄C* изготовленной методом горячего прессования и вращающейся со скоростью 1 оборот/минуту эксимерным лазером с длиной волны 248 нм, частотой следования импульсов 10 Гц, плотность энергии изменялась от 2 до 14,3 Дж/см². Расстояние от мишени до подложки было 4,8 см, давление не превышало 10⁻⁵ Па, а температура подложки составляла 25°C. Отмечено, что средний размер капель увеличивался с возрастанием количества лазерных импульсов, а плотность капель со средним размером менее 0,5 мкм имело максимальное значение 3·10⁷ мм⁻². При снижении плотности энергии площадь, покрытая каплями монотонно снижается, а число капель с средним размером более 1 мкм снижается строго линейно. Иные процессы образования капель проходят при ИЛН многокомпонентных ТП как было показано в работе [35], где получены и исследованы зависимости образования капель на поверхности ТП *GaInAsP* на подложках *GaAs* (001). ИЛН проводилось при давлении остаточных газов 10⁻⁴ Па при помощи *YAG:Nd³⁺*-лазера с длиной волны 532 нм, расстояние между мишенью и подложкой составляло 50 мм. Мишень формировалась методом холодного прессования из порошков *GaP*, *GaAs* и *InAs* при давлении 207 МПа, а затем спекалась в атмосфере *H₂:N₂* при температуре 850°C и давлении 13,2·10⁴ Па в течение 2 ч. Температура подложки *GaAs* составляла 450°C, а время напыления для всех ТП было 60 минут. Установлено, что наибольшая плотность капель - 0,255 мкм⁻² наблюдается на поверхности ТП, выращенных при плотности энергии 2,0 Дж/см², а её увеличение до 3,2 Дж/см² сопровождается уменьшением плотности капель до 0,03 мкм⁻², но увеличением их размера с 0,4 мкм до

1,35 мкм соответственно. Также было обнаружено, что при плотности энергии 2,6 – 3,2 Дж/см² происходил распад более крупных капель и образование на их месте кластеров из более мелких капель, чего не наблюдалось при плотности энергии менее 2,6 Дж/см². Это явление было связано с изменением модели распыления мишени с термического на гидродинамическое распыление при ИЛН многокомпонентных мишеней с высокой плотностью энергии лазерного излучения с образованием и выбросом жидких капель сферической формы. При исследовании состава ТП *GaInAsP* было определено, что капли состоят из *In*, а основными причинами образования капель являются наличие фракции *In* в жидких каплях на поверхности мишени при распылении, а также высокая поверхностная диффузия *In* из объема ТП к её поверхности. В ходе исследования морфологии поверхности ТП установлено, что капли *In* преимущественно упорядочены вдоль линий, параллельных или перпендикулярных друг другу. Это связано со структурными дефектами пленок в виде дислокаций несоответствия, возникающими из-за рассогласования постоянных решетки ТП *GaInAsP* и подложки *GaAs*.

3. Заключение

Для получения тонких пленок методом ИЛН с минимальной плотностью капель на поверхности с сохранением стехиометрии состава необходимо проводить оптимизацию параметров (плотность энергии и длина волны лазерного излучения, угол между траекторией лазерного излучения и плоскостью поверхности мишени, скорость сканирования лазерного излучения, скорость вращения мишени, давление фоновых газов). Среди активных методов снижения капель наименьшую плотность капель $2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ достигается при использовании скоростной фильтрации, однако основным недостатком этого способа является значительное снижение скорости роста ТП более чем на 20%.

Публикация выполнена в рамках государственного задания Федерального исследовательского центра Южного научного центра РАН № 122020100326-7.

Библиографический список:

1. **Dikovska, A.** Picosecond Pulsed Laser Deposition of Metals and Metal Oxides / A. Dikovska, G. Atanasova, T. Dilova et al. // *Materials*. – 2023. – V. 16. – I. 19. – Art. № 6364. – 14 p. DOI: 10.3390/ma16196364.
2. **Pedarnig, J.D.** Ultrashort and short-pulse laser ablation for chemical element analysis and thin film deposition of complex materials / J.D. Pedarnig, S. Keppert, N. Giannakaris et al. // *Proceedings SPIE High-Power Laser Ablation VIII*. – 2024. – V. 12939. – P. 1293907-1-1293907-5. DOI: 10.1117/12.3010133.
3. **Mohammed, F.K.** Characteristics of aluminium nitride thin film prepared by pulse laser deposition with varying laser pulses / F.K. Mohammed, A. Ramizy, N.M. Ahmed et al. // *Optical Materials*. – 2024. – V. 153. – Art. № 115622. – 8 p. DOI: 10.1016/j.optmat.2024.115622.
4. **Khartsev, S.** Electrical and optical properties of a Cu₂O/ β -Ga₂O₃ pn-junction / S. Khartsev, A. Sarakovskis, L. Grinberga et al. // *Physica Status Solidi (a)*. – 2024. – V. 221. – I. 10. – Art. № 2300958. – 7 p. DOI: 10.1002/pssa.202300958.

5. **Salaün, M.** Growth and characterization of rubidium titanyl phosphate thin films by pulsed laser deposition / M. Salaün, A. Thiam, S. Kodjikian et al. // *Materialia*. – 2024. – V. 34. – Art. № 102068. – 8 p. DOI: 10.1016/j.mtla.2024.102068.
6. **Pashchenko, A.S.** Epitaxial growth of GaInAsBi thin films on Si (001) substrate using pulsed laser deposition / A.S. Pashchenko, O.V. Devitsky, M.L. Lunina et al. // *Vacuum*. – 2024. – V. 227. – Art. № 113372. – 9 p. DOI: 10.1016/j.vacuum.2024.113372.
7. **Девецкий, О.В.** Исследование состава пленок $GaAs_{1-y}Bi_y$, полученных методом импульсного лазерного напыления / О.В. Девецкий, А.А. Кравцов, И.А. Сысоев // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2021. – Вып. 13. – С. 96-105. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.096.
8. **Pashchenko, A.S.** Growth of nanotextured thin films of GaInAsP and GaInAsSbBi solid solutions on GaP substrates by pulsed laser deposition / A.S. Pashchenko, O.V. Devitsky, L.S. Lunin et al. // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2023. – V. 14. – I. 5. – P. 601-605. DOI: 10.17586/2220-8054-2023-14-5-601-605.
9. **Salih, E.Y.** Fabrication of CdSe/Si nanostructure for self-powered visible light photodetector / E. Yahya Salih // *Materials Letters*. – 2024. – V. 371. – Art. № 136930. – 4 p. DOI: 10.1016/j.matlet.2024.136930.
10. **Zhang, J.-Y.** Unveiling the growth mechanism of $FeSeTe$ films by pulsed laser deposition technique / J.-Y. Zhang, Y.-X. He, T. He et al. // *Superconductor Science and Technology*. – 2024. V. 37. – I. 5. – Art. № 055007. – 7. DOI: 10.1088/1361-6668/ad3c9b.
11. **Wu, X.** Effect of laser energy density on microstructure and critical current of $YBCO$ and $HGBCO$ films fabricated by PLD / X. Wu // *Physica C: Superconductivity and Its Applications*. – 2024. – V. 623. – Art. № 1354547. – 8 p DOI: 10.1016/j.physc.2024.1354547.
12. **Raman, T.S.A.** Influence of oxygen pressure during deposition on the microwave dielectric tunability of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ thin films in PLD process / T.S. Akhil Raman, B. Arun, C. Shivakumar et al. // *Applied Surface Science*. – 2024. – Art. № 160477. – 9 p. DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.160477.
13. **Park, J.M.** Characterization of polycrystalline $BiFeO_3$ films prepared by magnetic-field-assisted 90° off-axis pulsed laser deposition / J.M. Park, M. Okuyama // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2024. – V. 63 – I. 6. – Art. № 065502. – 7 p. DOI: 10.35848/1347-4065/ad4ccb.
14. **Fischer, D.** The effect of molecular weight and deposition temperature on the formation of poly(ethylene oxide) films using the femtosecond pulsed laser deposition / D. Fischer // *Polymer Crystallization*. – 2020. – V. 3. – I. 5. – Art. № e1015. – 15 p. DOI: 10.1002/pcr2.10153.
15. **Lin, C.H.** Control of self-organization of drop-casted Nafion film for improving proton conduction in a polymer-electrolyte-membrane fuel cell to raise its output power density / C.H. Lin, H.H. Chen, K.Y. Zhan et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2023. – V. 48. – I. 68. – P. 26609-26618. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.11.031.
16. **Caricato, A.P.** MAPLE and MALDI: Theory and experiments / A.P. Caricato // In book: *Lasers in Materials Science*. Springer Series in Materials Science. – 2014. – V. 191. – P. 295-323. DOI: 10.1007/978-3-319-02898-9_12.
17. **Mustofa, S.** Formation of droplets on thin film surface in pulsed laser deposition using metal targets / S. Mustofa, S. Tsuyuguchi, T. Araki et al. // *Quarterly Journal of the Japan Welding Society*. – 2003. – V. 21. – I. 3. – 338-343. DOI: 10.2207/qjws.21.338.
18. **Девецкий, О.В.** Структура и состав тонких пленок $GaAs_{1-x-y}N_xBi_y$, полученных методом импульсного лазерного напыления / О.В. Девецкий // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2022. – Вып. 14. – С. 593-601. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.593.
19. **Chen, Y.S.** Indium droplet formation in InGaN thin films with single and double heterojunctions prepared by MOCVD / Y.S. Chen, C.H. Liao, C.T. Kuo et al. // *Nanoscale Research Letters*. – 2014. – V. 9. – I. 1. – Art. № 334. – 12 p. DOI: 10.1186/1556-276X-9-334.
20. **Lunin, L.S.** Ion-beam deposition of thin AlN films on Al_2O_3 substrate / L.S. Lunin, O.V. Devitskii, I.A. Sysoev et al. // *Technical Physics Letters*. – 2019. – V. 45. – I. 12. – P. 1237-1240. DOI: 10.1134/S106378501912023X.
21. **Ptak, A.J.** Kinetically limited growth of GaAsBi by molecular-beam epitaxy / A.J. Ptak, R. France, D.A. Beaton et al. // *Journal of Crystal Growth*. – 2012. – V. 338. – I. 1. – P. 107-110. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2011.10.040.
22. **Koski, K.** Surface defects and arc generation in reactive magnetron sputtering of aluminium oxide thin films / K. Koski, J. Hölsä, P. Juliet // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – V. 115. – I. 2-3. – P. 163-171. DOI: 10.1016/S0257-8972(99)00172-3.
23. **Yoshitake, T.** Elimination of droplets using a vane velocity filter for pulsed laser ablation of $FeSi_2$ / T. Yoshitake, G. Shiraishi, K. Nagayama // *Applied Surface Science*. – 2002. – V. 197-198. – P. 379-383.

DOI: 10.1016/S0169-4332(02)00344-6.

24. **Harris, S.B.** Deep learning with plasma plume image sequences for anomaly detection and prediction of growth kinetics during pulsed laser deposition / S.B. Harris, C.M. Rouleau, K. Xiao et al. // *npj Computational Materials*. – 2024. – V. 10. – Art. №. 105. – 8 p. DOI: 10.1038/s41524-024-01275-w.
25. **Неволин, В.Н.** Особенности импульсного лазерного осаждения тонкопленочных покрытий с применением противokaпельного экрана / В.Н. Неволин, В.Ю. Фоминский, А.Г. Гнедовец, Р.И. Романов // *Журнал технической физики*. – 2009. – Том. 11. – Вып. 11. – С. 120-127.
26. **Lackner, J.M.** Pulsed laser deposition: a new technique for deposition of amorphous SiO_x thin films / J.M. Lackner, W. Waldhauser, R. Ebner et al. // *Surface and Coatings Technology*. – 2003. – V. 163-164. – P. 300-305. DOI: 10.1016/S0257-8972(02)00612-6.
27. **György, E.** Deposition of particulate-free thin films by two synchronised laser sources: Effects of ambient gas pressure and laser fluence / E. György, I.N. Mihailescu, M. Kompitsas et al. // *Thin Solid Films*. – 2004. – V. 446. – I. 2. – P. 178-183. DOI: 10.1016/j.tsf.2003.09.071.
28. **Prentice, J.J.** Particulate reduction in PLD-grown crystalline films via bi-directional target irradiation / J.J. Prentice, J.A. Grant-Jacob, S.V. Kurilchik et al. // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. – 2019. – V. 125. – I. 2. – Art. № 152. – 8 p. DOI: 10.1007/s00339-019-2456-5.
29. **Yimam, D.T.** Pulsed laser deposited stoichiometric GaSb films for optoelectronic and phase change memory applications / D.T. Yimam, H. Zhang, J. Momand, B.J. Kooi // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2021. – V. 133. – Art. № 105965. – 9 p. DOI: 10.1016/j.mssp.2021.105965.
30. **Grant-Jacob, J.A.** Particulate reduction in ternary-compound film growth via pulsed laser deposition from segmented binary-targets / J.A. Grant-Jacob, J.J. Prentice, S.J. Beeche. // *Materials Research Express*. – V. 5. – № 3. – Art. № 036402. – 8 p. DOI: 10.1088/2053-1591/aab0ef.
31. **Van de Riet, E.** A new method for the reduction of droplet deposition onto laser deposited thin metal films / E. Van de Riet, U.K.P. Biermann, J. Dieleman // *Thin Solid Films*. – 1994. – V. 241. – I. 1-2. – P. 134-137. DOI: 10.1016/0040-6090(94)90413-8.
32. **Szörényi, T.** Number density and size distribution of droplets in KrF excimer laser deposited boron carbide films / T. Szörényi, R. Stuck, F. Antoni // *Applied Surface Science*. – 2005. – V. 247. – I. 1-4. – P. 45-50. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.01.092.
33. **Pashchenko, A.S.** Structure and morphology of GaInAsP solid solutions on GaAs substrates grown by pulsed laser deposition / A.S. Pashchenko, O.V. Devitsky, L.S. Lunin et al. // *Thin Solid Films*. – 2022. – V. 743. – Art. № 139064. – 8 p. DOI: 10.1016/J.TSF.2021.139064.

References:

1. Dikovska A., Atanasova G., Dilova T. et al. Picosecond pulsed laser deposition of metals and metal Oxides, *Materials*, 2023, vol. 16, issue 19, art. no. 6364, 14 p. DOI: 10.3390/ma16196364.
2. Pedarnig J.D., Keppert S., Giannakaris N. et al. Ultrashort and short-pulse laser ablation for chemical element analysis and thin film deposition of complex materials, *Proceedings SPIE High-Power Laser Ablation VIII*, 2024, art. no. 12939, 5 p. DOI: 10.1117/12.3010133.
3. Mohammed F.K., Ramizy A., Ahmed N.M. et al. Characteristics of aluminium nitride thin film prepared by pulse laser deposition with varying laser pulses, *Optical Materials*, 2024, vol. 153, art. no. 115622, 8 p. DOI: 10.1016/j.optmat.2024.115622.
4. Khartsev S., Sarakovskis A., Grinberga L. et al. Electrical and optical properties of a Cu₂O/ β -Ga₂O₃ pn-junction, *Physica Status Solidi (a)*, 2024, vol. 221, issue 10, art. no. 2300958, 7 p. DOI: 10.1002/pssa.202300958.
5. Salaün M., Thiam A., Kodjikian S. et al. Growth and characterization of rubidium titanyl phosphate thin films by pulsed laser deposition, *Materialia*, 2024, vol. 34, art. no. 102068, 8 p. DOI: 10.1016/j.mtla.2024.102068.
6. Pashchenko A.S., Devitsky O.V., Lunina M.L. et al. Epitaxial growth of GaInAsBi thin films on Si (001) substrate using pulsed laser deposition, *Vacuum*, 2024, vol. 227, art. no. 113372, 9 p. DOI: 10.1016/j.vacuum.2024.113372.
7. Devitsky O.V., Kravtsov A.A., Sysoev I.A. Issledovanie sostava plenok GaAs_{1-y}Bi_y, poluchennykh metodom impul'snogo lazernogo napyleniya [Study of the composition of GaAs_{1-y}Bi_y films obtained by pulsed laser deposition], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2021, issue 13, pp. 96-105. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.096. (In Russian).
8. Pashchenko A.S., Devitsky O.V., Lunin L.S. et al. Growth of nanotextured thin films of GaInAsP and GaInAsSbBi solid solutions on GaP substrates by pulsed laser deposition, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2023, vol. 14, issue 5, pp. 601-605. DOI: 10.17586/2220-8054-2023-14-5-601-605.

9. Salih E.Y. Fabrication of CdSe/Si nanostructure for self-powered visible light photodetector, *Materials Letters*, 2024, vol. 371, art. no. 136930, 4 p. DOI: 10.1016/j.matlet.2024.136930.
10. Zhang J.-Y., He Y.-X., He T. et al. Unveiling the growth mechanism of FeSeTe films by pulsed laser deposition technique, *Superconductor Science and Technology*, 2024, vol. 37, issue 5, art. no. 055007, 7 p. DOI: 10.1088/1361-6668/ad3c9b.
11. Wu X. Effect of laser energy density on microstructure and critical current of YGBCO and HGBCO films fabricated by PLD, *Physica C: Superconductivity and Its Applications*, 2024, vol. 623, art. no. 1354547, 8 p. DOI: 10.1016/j.physc.2024.1354547.
12. Raman T.S.A., Arun B., Shivakumar C. et al. Influence of oxygen pressure during deposition on the microwave dielectric tunability of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thin films in PLD process, *Applied Surface Science*, 2024, vol. 669, art. no. 160477, 9 p. DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.160477.
13. Park J.M., Okuyama M. Characterization of polycrystalline BiFeO₃ films prepared by magnetic-field-assisted 90° off-axis pulsed laser deposition, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2024, vol. 63, issue 6, art. no. 065502, 7 p. DOI: 10.35848/1347-4065/ad4ccb.
14. Fischer D. The effect of molecular weight and deposition temperature on the formation of poly(ethylene oxide) films using the femtosecond pulsed laser deposition, *Polymer Crystallization*, 2020, vol. 3, art. no. e1015, 15 p. DOI: 10.1002/pcr2.10153.
15. Lin C.H., Chen H.H., Zhan K.Y. et al. Control of self-organization of drop-casted Nafion film for improving proton conduction in a polymer-electrolyte-membrane fuel cell to raise its output power density, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, vol. 48, issue 68, pp. 26609-26618. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.11.031.
16. Caricato A.P. MAPLE and MALDI: theory and experiments, *Lasers in Materials Science. Springer Series in Materials Science*, 2014, vol. 191, pp. 295-323. DOI: 10.1007/978-3-319-02898-9_12.
17. Mustofa S., Tsuyuguchi S., Araki T. et al. Formation of droplets on thin film surface in pulsed laser deposition using metal targets, *Quarterly Journal of the Japan Welding Society*, 2003, vol. 21, issue 3, pp. 338-343. DOI: 10.2207/qjws.21.338.
18. Devitsky O.V. Struktura i sostav tonkikh plenok GaAs_{1-x-y}N_xBi_y, poluchennykh metodom impul'snogo lazernogo napyleniya [Structure and composition of thin GaAs_{1-x-y}N_xBi_y films produced by pulsed laser deposition], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 593-601. DOI: 10.26456/pcasenn/2022.14.593. (In Russian).
19. Chen Y.S., Liao C.H., Kuo C.T. et al. Indium droplet formation in InGaN thin films with single and double heterojunctions prepared by MOCVD, *Nanoscale Research Letters*, 2014, vol. 9, issue 1, art. no. 334, 12 p. DOI: 10.1186/1556-276X-9-334.
20. Lunin L.S., Devitskii O.V., Sysoev I.A. et al. Ion-beam deposition of thin AlN films on Al₂O₃ substrate, *Technical Physics Letters*, 2019, vol. 45, issue 12, pp. 1237-1240. DOI: 10.1134/S106378501912023X.
21. Ptak A.J., France R., Beaton D.A. et al. Kinetically limited growth of GaAsBi by molecular-beam epitaxy, *Journal of Crystal Growth*, 2012, vol. 338, issue 1, pp. 107-110. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2011.10.040.
22. Koski K., Hölsä J., Juliet P. Surface defects and arc generation in reactive magnetron sputtering of aluminium oxide thin films, *Surface and Coatings Technology*, 1999, vol. 115, issue 2-3, pp. 163-171. DOI: 10.1016/S0257-8972(99)00172-3.
23. Yoshitake T., Shiraishi G., Nagayama K. Elimination of droplets using a vane velocity filter for pulsed laser ablation of FeSi₂, *Applied Surface Science*, 2002, vol. 197-198, pp. 379-383. DOI: 10.1016/S0169-4332(02)00344-6.
24. Harris S.B., Rouleau C.M., Xiao K. et al. Deep learning with plasma plume image sequences for anomaly detection and prediction of growth kinetics during pulsed laser deposition, *npj Computational Materials*, 2024, vol. 10, art. no. 105, 8 p. DOI: 10.1038/s41524-024-01275-w.
25. Nevolin V.N., Fominskii V.Y., Gnedovets A.G., Romanov R.I. Pulsed laser deposition of thin-film coatings using an antidroplet shield, *Technical Physics*, 2009, vol. 54, issue 11, pp. 1681-1688. DOI: 10.1134/S1063784209110218.
26. Lackner J.M., Waldhauser W., Ebner R. et al. Pulsed laser deposition: a new technique for deposition of amorphous SiO_x thin films, *Surface and Coatings Technology*, 2003, vol. 163-164, pp. 300-305. DOI: 10.1016/S0257-8972(02)00612-6.
27. György E., Mihailescu I.N., Kompitsas M. et al. Deposition of particulate-free thin films by two synchronised laser sources: Effects of ambient gas pressure and laser fluence, *Thin Solid Films*, 2004, vol. 446, issue 2, pp. 178-183. DOI: 10.1016/j.tsf.2003.09.071.
28. Prentice J.J., Grant-Jacob J.A., Kurilchik S.V. et al. Particulate reduction in PLD-grown crystalline films via bi-directional target irradiation, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2019, vol. 125, issue 2, art. no. 152, 8 p. DOI: 10.1007/s00339-019-2456-5.

29. Yimam D.T., Zhang H., Momand J., Kooi B.J. Pulsed laser deposited stoichiometric GaSb films for optoelectronic and phase change memory applications, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2021, vol. 133, art. no. 105965, 9 p. DOI: 10.1016/j.mssp.2021.105965.
30. Grant-Jacob J.A., Prentice J.J., Beeche S.J. Particulate reduction in ternary-compound film growth via pulsed laser deposition from segmented binary-targets, *Materials Research Express*, vol. 5, no. 3, art. no. 036402, 8 p. DOI: 10.1088/2053-1591/aab0ef.
31. Van de Riet E., Biermann U.K.P., Dieleman J. A new method for the reduction of droplet deposition onto laser deposited thin metal films, *Thin Solid Films*, 1994, vol. 241, issue 1-2, pp. 134-137. DOI: 10.1016/0040-6090(94)90413-8.
32. Szörényi T., Stuck R., Antoni F. Number density and size distribution of droplets in KrF excimer laser deposited boron carbide films, *Applied Surface Science*, 2005, vol. 247, issues 1-4, pp. 45-50. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.01.092.
33. Pashchenko A.S., Devitsky O.V., Lunin L.S. et al. Structure and morphology of GaInAsP solid solutions on GaAs substrates grown by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films*, 2022, vol. 743, art. no. 139064, 8 p. DOI: 10.1016/J.TSF.2021.139064.

Review

Methods for reducing droplet formation density on the surface of thin semiconductor films by pulse laser deposition: review

O.V. Devitsky^{1,2}

¹*Federal Research Centre The Southern Scientific Centre of The RAS, Rostov-on-Don, Russia*

²*North Caucasus Federal University, Stavropol, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.631

Abstract: The review discusses the most effective methods for reducing droplet density on the surface of thin films during pulsed laser deposition. This review highlights pulsed laser deposition as a promising technique for producing thin films from a wide range of materials. However, a significant challenge to its industrial application is the formation of droplets on the thin film surface. The primary causes of the droplet formation are identified, and a classification of methods to reduce the droplet density during pulsed laser deposition is provided. Completely eliminating droplets without compromising the quality or altering the stoichiometric composition of the thin films is exceedingly difficult, and no researchers have achieved this to date. The most effective strategy for reducing the droplet density involves optimizing the pulsed laser deposition parameters for specific material groups. Techniques such as using a segmented crystalline target, periodically rotating it at a specific speed, and employing excimer lasers at the energy densities slightly above the ablation threshold have been shown to reduce the droplet density on the thin film surface to as low as 10^3 cm^{-2} . The physical and chemical processes occurring on the target surface have the greatest impact on the droplet formation. Among active methods, high-speed filtration is the most effective, capable of reducing droplet density to approximately $2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$.

Keywords: pulsed laser deposition, thin films, droplet density, high-speed filtration, segmented target, dual-pulse laser deposition, laser energy density.

Девицкий Олег Васильевич – к.т.н., ведущий научный сотрудник лаборатории физики и технологии полупроводниковых наногетероструктур для СВЧ-электроники и фотоники ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН»; доцент кафедры физической химии ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Oleg V. Devitsky – Ph. D., Leading Researcher, Laboratory of Physics and Technology of Semiconductor Nanoheterostructures for Microwave Electronics and Photonics, Federal Research Center Southern Scientific Center of the RAS; Associate Professor, Department of Physical Chemistry, North Caucasus Federal University

Поступила в редакцию/received: 05.09.2024; после рецензирования/revised: 02.10.2024; принята/accepted 04.10.2024.