

Физика плазмы и плазменные методы

УДК 533.9.082.5, 538.958

Исследование состава и динамики плотности пылевых частиц, образованных при распылении мишени из $\text{Ba}_{(0,8)}\text{Sr}_{(0,2)}\text{TiO}_3$ в кислородном высокочастотном разряде

П. С. Пляка, С. Х. Алихаджиев, Г. Н. Толмачев

Исследованы наночастицы, образовавшиеся в плазме емкостного высокочастотного разряда при распылении керамической мишени титаната бария-стронция в среде кислорода. В полученных спектрах комбинационного рассеяния наблюдаются как линии исходного сложного оксида, так и линии простых оксидов. Приведены временные зависимости концентрации пыли в потенциальной ловушке, проанализирована динамика изменений. Сделанные оценки скорости движения пылевых частиц в разрядной камере согласуются с экспериментальными результатами.

PACS: 52.27.Lw; 52.38.Bv; 52.38.Dx; 52.80.Pi; 78.67.Bf;

Ключевые слова: емкостной высокочастотный разряд, сложный оксид, наночастицы, пылевая плазма, движение заряженных частиц.

Введение

В технологии напыления тонких сегнето-электрических пленок с применением емкостного высокочастотного разряда пылевая компонента плазмы занимает важное звено. Именно благодаря переносу материала распыляемой керамической мишени в виде крупных фрагментов удается получать пленки с сохраненной стехиометрией [1] в неоднородной области кислородного разряда.

При отдалении подложечного блока от мишени вблизи границы слоя пространственного заряда (СПЗ) образуется потенциальная ловушка, в которой накапливаются пылевые частицы, хорошо рассеивающие лазерное излучение [2, 3]. Ранее было установлено, что время формирования такого пылевого скопления и его плотность сильноиз-

менчивы и зависят не только от параметров разряда [3], но и от ряда неизвестных факторов [4], возможно, связанных со структурой распыляемой мишени и плазмохимическими реакциями с участием пылевых частиц.

Целью данной работы являлось исследование структурного состава пылевых частиц и временных флуктуаций плотности пылевого облака, формирующегося в плазме газового разряда.

Методика эксперимента

Эксперименты проводились с использованием камеры напыления тонких пленок сложных оксидов в кислородном емкостном ВЧ-разряде, технология напыления которых хорошо известна [1]. Схема установки показана на рис. 1, где камера изображена в двух проекциях, оптическая и электронная схема описывались ранее [3, 4]. Распылялась мишень состава $\text{Ba}_{(0,8)}\text{Sr}_{(0,2)}\text{TiO}_3$ (BST) диаметром 48 мм, подводимая ВЧ-мощность составляла 280 Вт, давление кислорода в камере поддерживалось равным 0,5 Торр. При определенных изменениях геометрии камеры [3] создаются условия для формирования дополнительного скопления ниже разрядного промежутка вблизи стенки катодного блока, на которой частично оседают в виде рыхлого налета пылевые частицы. Именно они были собраны для исследования состава. Ра-

Пляка Павел Стефанович, научный сотрудник.

Толмачев Геннадий Николаевич, вед. научный сотрудник.
Южный Научный Центр РАН.

Россия, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41.

Тел. +7 (863) 219-87-61.

E-mail: pavstef@mail.ru; tolm@ip.rsu.ru

Алихаджиев Сайдагомед Хаважиевич, ассистент.
Чеченский государственный университет.

Россия, 364907, г. Грозный, ул. Шерипова, 32.

Тел. +7 (8712) 21-10-04. E-mail: Said366502@mail.ru

Статья поступила в редакцию 18 сентября 2014 г.

© Пляка П. С., Алихаджиев С. Х., Толмачев Г. Н., 2014

нее установлено, что размеры этих частиц лежат в диапазоне от 14 до 800 нм [3].

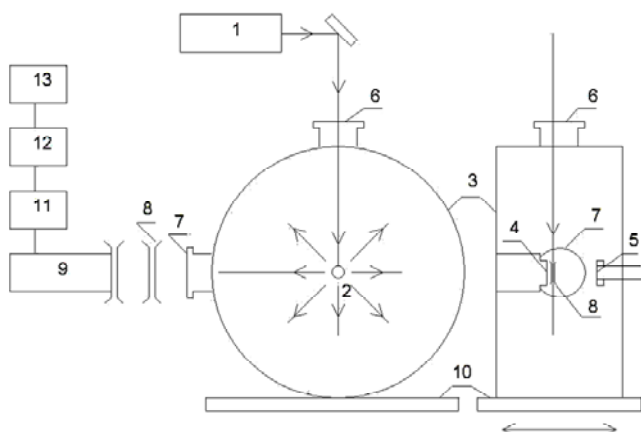


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — лазер, 2 — пылевое облако, 3 — стенка камеры, 4 — распыляемая мишень, 5 — подложка, 6 — верхнее окно, 7 — боковое окно, 8 — дополнительная щель, 9 — монохроматор с ФЭУ, 10 — подвижная платформа, управляемая шаговым двигателем, 11 — усилитель, 12 — АЦП, 13 — компьютер

Для определения состава пылевых частиц был использован метод комбинационного рассеяния света, хорошо зарекомендовавший себя для анализа керамики и тонких пленок [5]. Спектры комбинационного рассеяния регистрировались с помощью спектрографа Renishaw при возбуждении излучением аргонового лазера (514,5 нм) с фокусным пятном площадью около 2 мкм². Спектральное разрешение прибора составляло 1,5 см⁻¹.

Динамика накопления пылевых частиц в потенциальной ловушке исследовалась по интенсивности рассеянного излучения HeNe лазера типа ЛГН-120. Оптический сигнал, прошедший через монохроматор МДР-23, регистрировался ФЭУ и сглаживался аппаратно с постоянной времени 0,1 с, оцифровывался, затем дополнительно усреднялся в интервале, равном 1 с, и накапливался в виде выборок до десятков минут. Временные зависимости записывались как в стационарном режиме разряда, так и при его включении/выключении.

Результаты и обсуждение

Малое фокальное пятно возбуждающего излучения позволило регистрировать спектры комбинационного рассеяния света с отдельных конгломератов слипшихся пылевых частиц. Характерный спектр показан на рис. 2.

Широкие линии с максимумами 290 см⁻¹ и 520 см⁻¹ хорошо известны [5] и соответствуют BST. Кроме сложного оксида в исследованном материале присутствуют и простые оксиды, входящие в состав мишени металлов с узкими линия-

ми. Характерная мода TiO₂ со структурой анатаза проявилась в виде пика 144 см⁻¹; слабая линия 692 см⁻¹, вероятно, относится к BaO [6]. Наиболее близким составом, соответствующим линии 732 см⁻¹, является Ba(NO₃)₂ [7], который, возможно, синтезируется с участием азота, присутствующего в малых количествах в разрядной камере [8]. Другим механизмом образования нитрата бария может являться взаимодействие пылевых частиц с азотом воздуха вне камеры в процессе исследований.

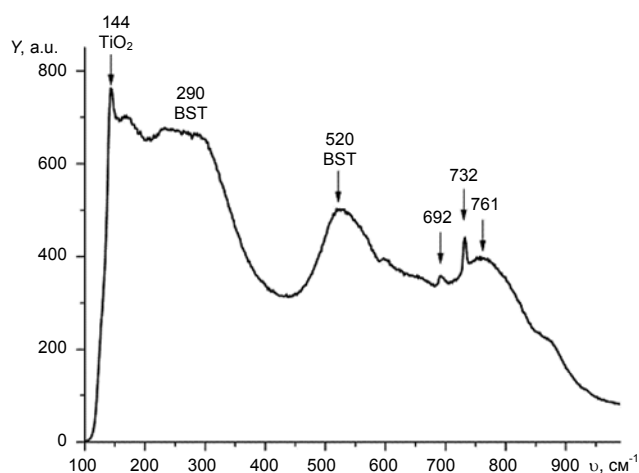


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния наночастиц, полученных при распылении в кислороде керамической мишени состава Ba_(0,8)Sr_(0,2)TiO₃

Полученные результаты показывают, что в разряде происходит не только разрушение мишени ионами рабочего газа, но и сложные плазмохимические реакции. Если частицы BST, трансформированные в плазме и достигшие подложки, в соответствии с нашими представлениями, непосредственно участвуют в синтезе пленки, то роль простых оксидов и других веществ еще предстоит выяснить.

На рис. 3 показана временная зависимость плотности пылевого диска вблизи распыляемой мишени в стационарном режиме разряда. При стабильных значениях мощности лазера, давления и мощности разряда наблюдались существенные аperiодические флуктуации рассеянного на пылевом скоплении излучения. Помимо кратковременных (от 2 до 4 с) отклонений в пределах 20 % от среднего значения, происходили двукратные увеличения плотности с длительностью 80—180 с.

В установившемся разряде подобные флуктуации могут происходить вследствие неравномерного разрушения керамической мишени, фрагменты которой перемещаются в камере с конечной скоростью. Измеренная ранее температура газа в рабочем промежутке камеры составляет примерно 600 °С. Тепловая скорость движения пылевых частиц установленных ранее размеров в таких условиях лежит в диапазоне 2—1000 мм/с. Но при дав-

лении 0,5 Торр длина свободного пробега молекул кислорода составляет $l \sim 0,1$ мм [9], следовательно, движение наночастиц будет броуновским. Воспользовавшись соотношениями Эйнштейна и вычислив значение вязкости с помощью уравнения Сазерленда, получим для частиц диаметром 100 нм значение коэффициента диффузии $D = 2,9 \cdot 10^{-10}$.

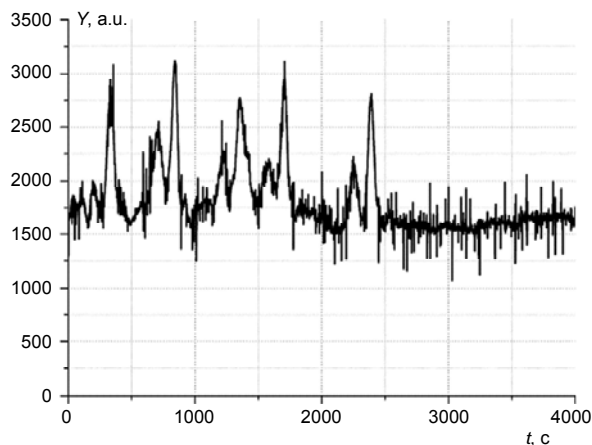


Рис. 3. Временная зависимость рассеянного на пылевом облаке лазерного излучения

Несмотря на высокое значение скорости теплового движения, расстояние ~ 2 мм, отделяющее мишень от пылевого скопления, пылевая частица в отсутствие других воздействий преодолевает за $\sim 7 \cdot 10^3$ с. Следовательно, тепловая энергия оказывает слабое влияние на перемещение крупных частиц внутри камеры, но поддерживает их во взвешенном состоянии, препятствуя оседанию под действием силы тяжести.

Для оценки скорости дрейфа заряженных частиц пыли в электрическом поле будем считать их тяжелыми многократно заряженными ионами и воспользуемся известными выражениями [9]. Характер дрейфа тяжелых частиц зависит от величины поля, точнее от соотношения энергии, набираемой заряженной частицей на длине свободного пробега qEl , к тепловой $3kT/2$. В отличие от ионов нужно учесть существенную разницу в размерах и, следовательно, в поперечных сечениях молекул кислорода и частиц пыли, которые будем считать сферическими. При рабочих параметрах разряда длина свободного пробега пылевой частицы диаметром 100 нм составляет $l_d \sim 5 \cdot 10^{-9}$ м. В СПЗ напряженность поля $E \sim 3 \cdot 10^5$ В/м, чтобы электрическая энергия такой частицы превысила тепловую, необходима величина ее заряда, эквивалентная суммарному заряду более 75 электронов.

Оценить заряд пылевых частиц в плазме можно, воспользовавшись представлениями о гибели зарядов на ее поверхности и возникающей

при этом амбиполярной диффузии [10]. Связанный с зарядом стационарный потенциал поверхности пылевой частицы ϕ_s определяется (с точностью до коэффициента порядка единицы) выражением

$$\phi_s = -kT_e/e,$$

где температура электронов T_e характеризует энергию медленных электронов ВЧ-разряда. Ранее измеренная в рабочем режиме электронная температура составляет 2—3 эВ, для сферической частицы диаметром 100 нм получим заряд в 70—100 электронов.

Такое значение заряда пылевая частица приобретает уже в области отрицательного свечения, где находится и потенциальная ловушка. В СПЗ концентрация электронов существенно снижена, понятие электронная температура некорректно, и заряд будет значительно меньше. Влияние на заряд пучковых электронов ослабляется самой частицей, затеняющей участок мишени от падающих на ее поверхность ионов, локально снижая интенсивность гамма-процессов.

Откальзывающиеся от мишени пылевые частицы уже имеют заряд, поскольку потенциал ее поверхности отрицателен по отношению к плазме и заземленному корпусу разрядной камеры. При рассматриваемых режимах разряда этот потенциал составляет примерно 600 В, что для диска диаметром 48 мм дает величину плотности поверхностного заряда более 430 электрон/мкм². Тогда частица диаметром 100 нм, покидающая мишень, способна унести заряд в 3 электрона, следовательно, реализуется режим дрейфа в слабых полях, для которого скорость дрейфа можно определить, согласно [9], как

$$V_d = \frac{qE}{Mv_d},$$

где v_d — частота столкновений пылевой частицы с молекулами кислорода. Для частицы диаметром 100 нм и зарядом в 3 электрона получим скорость дрейфа $V_d = 1,7 \cdot 10^{-4}$ м/с, т. е. расстояние мишень-граница СПЗ она преодолевает за время порядка 11 с. Скорость дрейфа не зависит от размеров, поскольку и величина заряда, и частота столкновений с молекулами газа пропорциональны площади поперечного сечения.

Подтверждением сделанных оценок являются результаты экспериментов по динамике формирования пылевого облака. На рис. 4 показан результат измерений плотности пылевого скопления в потенциальной ловушке по результатам измерения рассеянного лазерного излучения. При выключении разряда пылевое скопление рассыпается за время около двух секунд вследствие взаимного

отталкивания частиц после исчезновения потенциальной ловушки. Если в течение минуты, не дав остыть элементам разрядной камеры, снова включить разряд, то пылевое скопление появляется достаточно быстро, достигая первого максимума через 18 секунд.

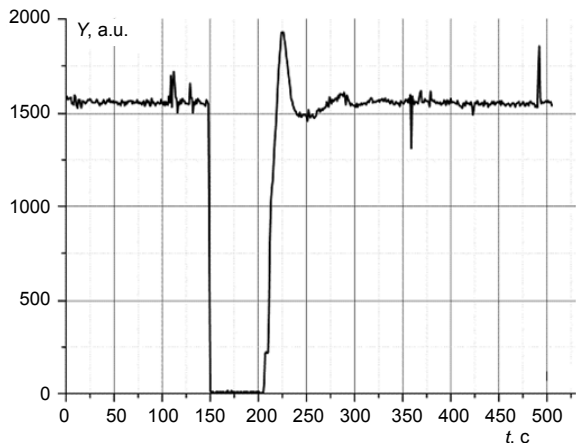


Рис. 4. Изменение плотности пылевого облака при выключении и последующем включении разряда

Выход плотности на стационарный уровень осуществляется в виде характерного переходного процесса длительностью порядка 100 с. В процессе стабилизации мощности происходят затухающие колебания количества заряженных частиц и глубины ловушки, в которой они находятся. Напряженность поля ловушки на 2 порядка ниже поля СПЗ, а заряд пылевой частицы в десятки раз увеличивается, что приводит в результате к увеличению характерных времен перемещения. В серии экспериментов при одинаковых внешних параметрах разряда получено близкое сходство формы переходного процесса.

Заключение

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния показано, что в состав пылевых частиц,

образовавшихся в плазме кислородного разряда при распылении керамических мишеней, входит как сложный оксид — титанат бария-стронция, так и простые оксиды металлов. Выполненные оценки показали преобладание дрейфовой скорости перемещения наночастиц над тепловой при рабочих параметрах разряда даже при низком значении заряда. Динамика накопления пыли качественно хорошо описывается движением заряженных частиц в продольных электрических полях разряда. Аперриодические флуктуации плотности частиц, обусловленные неравномерностью распыления мишени, следует исследовать дополнительно для мишеней разных составов и технологий изготовления. Стабильность потока частиц и их количества в потенциальной ловушке может служить критерием отбора мишеней.

Литература

1. Мухомтов В. М., Юзюк Ю. И. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение. — Ростов на Дону: Изд-во ЮНЦ РАН. 2008.
2. Зинченко С. П., Толмачёв Г. Н. // Прикладная физика. 2012. № 5. С. 53
3. Алихаджиев С. Х., Пляка П. С., Толмачев Г. Н. // Успехи прикладной физики. 2013. Т. 1. № 6. С. 692.
4. Казарян М. А., Морозова Е. А., Пляка П. С. Известия Томского политехнического университета. 2012. Т. 321. № 2. С. 58.
5. Юзюк Ю. И. // Физика твердого тела. 2012. Т. 54. № 5. С. 963.
6. Weckhuysen B. M., Mestl G., et al. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 3773.
7. Mestl G., Rosynek M. P., Lunsford J. H. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 9321.
8. Пляка П. С., Толмачев Г. Н. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. № 4. С. 88.
9. Райзер Ю. П. Физика газового разряда. — М.: Наука, 1987.
10. Фортвов В. Е., Храпак А. Г., Якубов И. Т. Физика неидеальной плазмы — М.: Физматлит. 2004.

Investigation of dust particles, forming by complex oxide sputtering in oxygen radiofrequency discharge

P. S. Plyaka¹, S. H. Alihadjiev², and G. N. Tolmachev¹

¹Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences
41 Chehov av., Rostov-on-Don, 344006, Russia
E-mail: pavstef@mail.ru; tolm@.ip.rsu.ru

²Chechen State University
32 Sheripov str., Grozny, 364907, Russia
E-mail: Said366502@mail.ru

Received September 18, 2014

Nanoparticles, forming in capacitive rf discharge plasma under barium-strontium titanate ceramic target sputtering in oxygen ambient, was investigated. Both initial complex oxide lines and simple oxides lines were observed in recovered Raman spectra. Dust concentrations time dependences in potential trap are presented, variation dynamics is analyzed. Dust particles moving velocity in discharge chamber performed evaluates are according in experimental results.

PACS: 52.27.Lw; 52.38.Bv; 52.38.Dx; 52.80.Pi; 78.67.Bf;

Keywords: radiofrequency capacitive discharge, complex oxide, nanoparticles, dust plasma, charged particles moving.

References

1. V. M. Mukhortov and Yu. I. Yuzyuk, *Heterostructures on Basis of Nanodimensional Ferroelectric Films* (YuNTs RANm Rostov-on-Don, 2008) [in Russian].
2. S. P. Zinchenko and G. N. Tolmachev, *Prikladnaya Fizika*, No. 5, 53 (2012)
3. S. H. Alikhadjiev, P. S. Plyaka, and G. N. Tolmachev, *Uspekhi Prikladnoi Fiziki* **1**, 692 (2013).
4. M. A. Kazaryan, E. A. Morozova, and P. S. Plyaka, *Bull. Tomsk Politekh. Univers.* **321** (2), 58 (2012).
5. Yu. I. Yuzyuk, *Phys. Solid State* **54**, 963 (2012).
6. B. M. Weckhuysen, G. Mestl, et al., *J. Phys. Chem. B.* **102**, 3773 (1998).
7. G. Mestl, M. P. Rosynek, and J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem. B.* **101**, 9321 (1997).
8. P. S. Plyaka, and G. N. Tolmachev, *Tech. Phys. Lett.* **36** (4), 88 (2010).
9. Yu. P. Raizer, *Physics of Gas Discharge* (Nauka, Moscow, 1987) [in Russian].
10. V. E. Fortov, A. G. Khrapak, and I. T. Yakubov, *Physics of Nonideal Plasma* (Fizmatlit, 2004) [in Russian].