

УДК 539.216.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛАЗМЫ ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ ДЛЯ ЛЕГИРОВАНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

А. Н. Шатохин*, А. В. Демидов*, Ф. Н. Путилин*, М. Н. Румянцева**, А. М. Гаськов**

(* кафедра лазерной химии, ** кафедра неорганической химии; e-mail: *shatokhin@laser.chem.msu.ru; ** roumiantseva@inorg.chem.msu.ru)

Изучены процессы испарения мишеней Pd и Pt под действием излучения импульсного Kr-F-лазера. Особое внимание уделено исследованиям плазмообразования в зависимости от плотности потока энергии (мощности) лазерного излучения, определены пороги генерации плазмы Pd и Pt, проведены эксперименты по зондированию плазмы, в результате которых получены трехмерные спектры плотностей распределения зарядов ионов по кинетическим энергиям и времени. Предложена модель лазерной абляции, качественно объясняющая различия энергетических характеристик ионов Pd и Pt в плазме.

Поликристаллические полупроводниковые оксиды металлов (например, олова, титана, цинка, индия и др.) привлекают внимание исследователей как перспективные материалы, используемые в разных областях техники (радио- и оптоэлектроника, высокотемпературная сверхпроводимость), а также как материалы, обладающие каталитическими и газочувствительными свойствами. В одном из направлений разработки газочувствительных материалов (резистивных газовых сенсоров) оксиды используют в виде поликристаллических пленок. Улучшение их сенсорных и селективных характеристик по отношению к разным газам достигается введением в оксиды легирующих примесей, выбор легирующих добавок проводится с учетом ряда критериев, среди которых принципиальное значение имеет возможность обратимого химического взаимодействия материала пленки с газовой фазой [1, 2]. Не менее важным является распределение легирующих добавок по толщине пленок, зависящее от способа легирования и во многом определяющее функциональные свойства сенсоров [3, 4].

Среди методов получения и легирования пленок оксидов металлов наиболее известными являются катодное напыление, вакуумное магнетронное и термическое испарения, а также химические методы, использующие в качестве прекурсоров сложные металлоорганические соединения. Наряду с ними в последние десятилетия для синтеза пленок стали применять метод лазерной абляции [5–9]. В этом процессе энергия лазерного излучения необходимой плотности, направленная на мишень, приводит к испарению вещества с образованием плазмы, которая, расширяясь в вакууме или в буферном газе, осаждается на подложке. Это имеет ряд важных преимуществ: возможность получения пленок низколетучих веществ, увеличение скорости осаждения материалов на подложку и дополнительный разогрев ее поверхности быстрыми частицами плазмы, возможность точного управления концентрацией осаждаемых материалов. Однако применение метода лазерной абляции для легирования пленок с заданным распределением примесей связано с необходимостью проведения дополнительных

исследований состава и энергетических характеристик частиц плазмы, образующихся в результате взаимодействия лазерного излучения с веществом мишени в зависимости от параметров лазерного излучения [5–8].

Целью данной работы являлось развитие и совершенствование метода лазерной абляции для легирования металлами подгруппы платины (Pd, Pt) нанокристаллических пленок диоксида олова. Основное внимание было уделено исследованию процессов плазмообразования при взаимодействии излучения импульсного фтор-криптонового лазера с платиновой и палладиевой мишенями, определение кинетических энергий заряженных частиц плазмы, ее состава.

Экспериментальная часть

Основными устройствами, использованными в сериях экспериментов по лазерной абляции и исследованиям лазерной плазмы, являются эксимерный Kr-F-лазер, генерирующий на длине волны 248 нм (максимальная энергия в импульсе 0,2 Дж, длительность импульса 20 нс) и оптическая система, фокусирующая излучение под углом $\sim 45^\circ$ на поверхность платиновой или палладиевой мишени ($1 \times 1 \times 0,2$ см; химическая чистота 0,999), вращающейся микроэлектродвигателем относительно оси нормальной к ее поверхности и расположенной в вакуумной камере (10^{-3} Па). Площадь апертуры сфокусированного излучения на поверхности мишени составляла $\sim 0,1$ мм². Энергию излучения измеряли при помощи оптоакустического датчика, градуированного по эталонному датчику энергии «Gentek-500P», и аналогового осциллографа.

В экспериментах по зондированию плазмы, образующейся при взаимодействии лазерного излучения с мишенями, определяли пороги генерации плазмы, с цифрового осциллографа записывали сигналы ионных и электронных токов зондов, после компьютерной обработки которых данные о скорости (кинетической энергии) заряженных частиц плазмы представлялись в графическом формате. В данной работе использовали одну из методик времяпродолжительного зондирования при помощи двух многоэлектродных цилиндрических экранированных зондов, встроенных

в диафрагму электростатической линзы [10–12, 14]. Один из зондов располагался на расстоянии 3 см от мишени, другой – на расстоянии 10 см (вблизи нормали к поверхности мишени) таким образом, чтобы исключить экранирование одним зондом другого. Для регистрации сигналов использовали двухканальный цифровой осциллограф с временным разрешением 0,1 мкс при одновременной записи сигналов ближнего и дальнего зондов. Эксперименты проводили при значениях энергии лазерного излучения от 2,5 до 150 мДж. В каждом эксперименте по зондированию плазмы Pd и Pt одновременно записывали две осциллограммы (с дальнего и ближнего зондов). Для исследования пространственно-временного распределения зарядов в плазменном факеле и влияния напряжения диафрагмы на это распределение были записаны сигналы с зондов в свободной плазме палладия при отсутствии напряжения на диафрагме (рис. 1). Эти сигналы представляют собой последовательное во времени чередование отрицательных и положительных значений напряжения с локальными минимумами и максимумами и выходом на постоянный (нулевой) уровень от минимального отрицательного (в области 35 мкс для ближнего к мишени зонда 1 и в области 50 мкс для дальнего зонда 2). Очевидно, что отрицательные и положительные значения напряжения соответствуют преобладанию в плазме соответственно отрицательных и положительных зарядов, поскольку начальный потенциал коллекторов зондов равен нулю, так как они зашунтированы выходными сопротивлениями ($R = 1 \text{ Ком}$) с заземленными экранирующими цилиндрами. Носителями отрицательных зарядов в плазме являются электроны – они исчезают в общем токе зарядов плазмы уже при небольших положительных потенциалах ($> +10 \text{ В}$) на диафрагме электростатической линзы, вследствие чего происходит выделение ионного тока плазмы. Форма и амплитуда сигналов определяются скоростными и пространственно-временными распределениями заряженных частиц плазмы в точках расположения зондов.

Пример сигналов с дальнего и ближнего зондов, соответствующих ионным токам палладия и платины, при на-

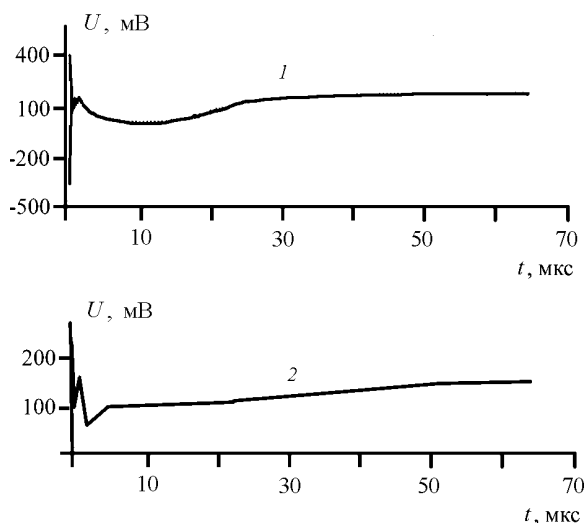


Рис. 1

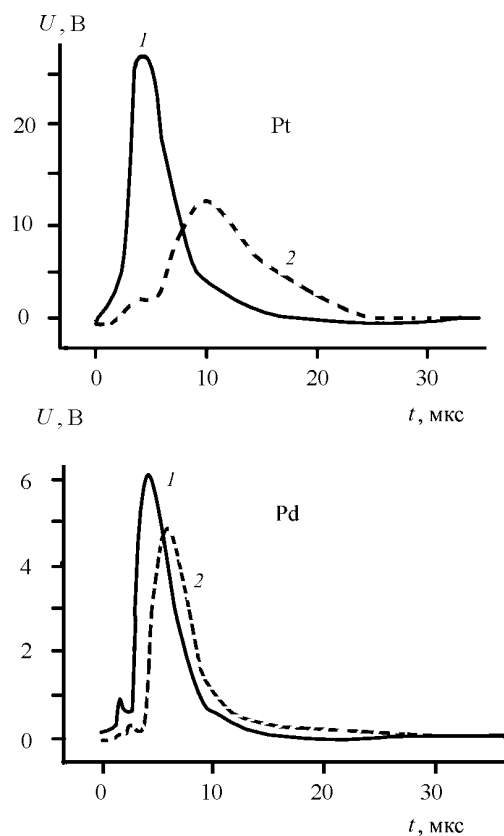


Рис. 2

пряжении на диафрагме $+50 \text{ В}$ для плотности энергии $J = 40 \text{ Дж/см}^2$ (после вычитания помех) приведен на рис. 2. При сравнении сигналов с зондов 1 и 2 (рис. 1, 2) можно отметить, что в течение времени регистрации сигнала скорость частиц изменяется от максимального до минимального значения, поскольку увеличиваются от минимума до максимума соответствующие разности времен прихода зарядов на зонды. Силу ионного тока можно рассчитать, исходя из значений падения напряжения, создаваемого заряженными частицами на выходных сопротивлениях зондов по закону Ома. Величина тока, создаваемая движущимися в пространстве зарядами, определяется как производная от заряда по времени в данной точке и в данный момент времени [11, 14, 15]

$$I(t) = dq/dt = (dq/dr) \cdot (dr/dt) = \rho_q(t) \cdot v(t),$$

где $\rho_q(t)$ – линейная плотность зарядов, $v(t)$ – скорость зарядов.

Отношение силы тока к скорости частиц позволяет определить значение линейной плотности регистрируемого заряда плазмы.

При обработке сигналов расчеты спектров скоростей (энергий ионов) проводили на основе численных методов интегральных преобразований. Это позволило рассчитать не только энергетические спектры ионов, которые получают обычно с помощью времяпролетных масс-спектрометрических исследований лазерной плазмы [5, 6, 9, 17–20], но и мгновенные спектры, зависящие от времени, т.е. трехмерные диаграммы $dq_i/dE_k(E_k, t) - E_k(t) - t$. На рис. 2 представлены записи сигналов ионных токов

с выходных сопротивлений ($R = 1$ кОм) зондов, расположенных на расстояниях 3 и 10 см от платиновой или палладиевой мишени при воздействии на нее импульсного излучения Кг–F-лазера плотностью $J = 40$ Дж/см² (начало отсчета по оси времени, как и на других рисунках, синхронизировано с началом генерации лазерного импульса). Следует отметить, что регистрацию ионных токов (рис. 2) производили после 200 импульсов от начала лазерной абляции, так как первые 100–150 импульсов характеризуются повышенным значением кинетической энергии ионов, что связано с процессами структурных изменений поверхности мишени и ее очисткой от поверхностных примесей, уже отмечавшихся авторами работ [19, 20]. На рис. 3, б и 4, б представлены рассчитанные по данным рис. 2 зависимости плотности распределения зарядов ионов Pd и Pt по кинетическим энергиям – $dq_i/dE_k(E_k)$ (кулон/эВ). На рис. 3, а и 4, а показаны трехмерные диаграммы $dq_i/dE_k(E_k, t)$ – плотности распределения зарядов ионов Pd и Pt по кинетическим энергиям в зависимости от времени. На рис. 3, в, г и 4, в, г представлены проекции диаграмм $dq_i/dE_k(E_k, t)$ на плоскость $E_k - t$ и $dq_i/dE_k - t$. Из рис. 3, 4 следует, что скорость и энергия ионов в течение плазменного импульса уменьшаются нелинейно, в отличие от предположения, сделанного в предварительных экспериментах по зондированию лазерной плазмы палладия [14]. Выделяемая из фона помех эмиссия ионов, регистрируемых на дальнем от мишени зонде (10 см) начинается примерно через 1,6 мкс от начала лазерного импульса, эти ионы имеют наибольшую энергию (от 4,5 до 0,5 КэВ для Pt и от 2,5 до 0,3 КэВ для Pd) при минимальной плотности распределения зарядов ионов в этих диапазонах кинетических энергий (временная область от 8 до 10 мкс). Во второй временной области (от 8 до 35 мкс для платины и от 10 до 24 мкс для палладия)

плотности распределения ионов по кинетическим энергиям наибольшие при относительно небольших значениях этих энергий – максимум плотности распределения ионов Pd и Pt соответствует кинетической энергии 27 и 58 эВ соответственно.

Проведение зондовых измерений позволило определить также пороги генерации плазмы Pd и Pt. Так, если значение плотности энергии лазерного излучения (J_{0Pd}) становится ниже 3,5 Дж/см² ($J_{0Pt} = 5,5$ Дж/см² для Pt), сигналы с зондов в плазме уже не наблюдаются, причем одновременно исчезают как электронный, так и ионный токи, если значение J_{0Pt} увеличивается от нулевого уровня и становится выше 3,5 Дж/см² ($J_{0Pt} = 5,5$ Дж/см²), они одновременно появляются на осциллограммах.

Кроме того, использование двухзондовой схемы регистрации заряженных частиц позволяет отказаться от необходимости связывать начало генерации плазмы с началом воздействия на мишень лазерного излучения, как это предполагается в схеме с одним зондом. Это увеличивает точность дальнейших расчетов скоростей (энергий) зарядов по экспериментальным зависимостям сигналов с зондов от времени.

Обсуждение результатов

В большинстве работ по исследованию лазерной абляции материалов в качестве главного механизма для описания эмиссии ионов и электронов с поверхности мишени рассматривается термический разогрев материала мишени лазерным излучением, вызывающий ее испарение с последующим взаимодействием паров с лазерным излучением, приводящим к их ионизации [9, 11, 17, 18]. Однако сравнение длительности лазерного импульса (для Кг–F-лазера ~20 нс) с временным интервалом эмиссии заряженных частиц (нейтральные зонды ~35 и

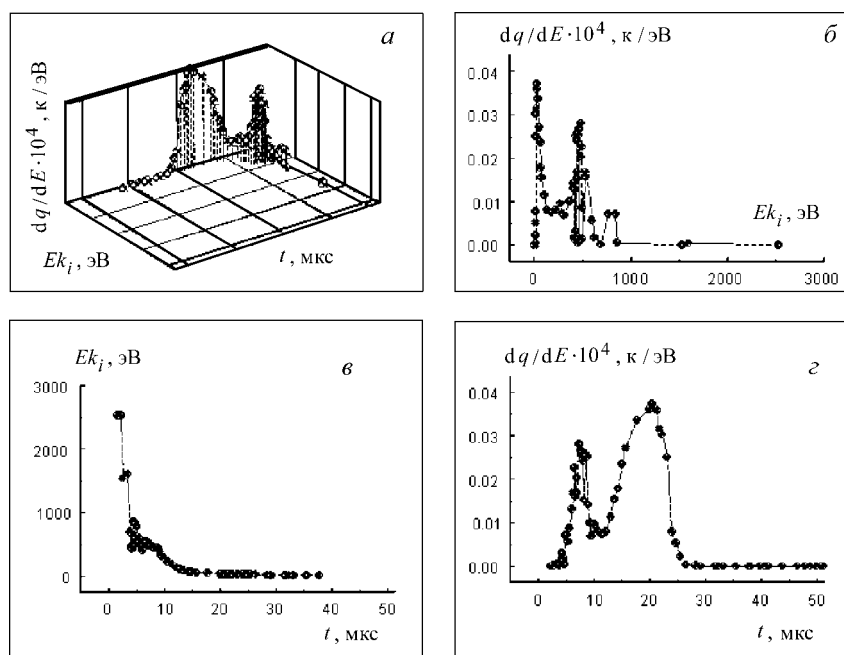


Рис. 3

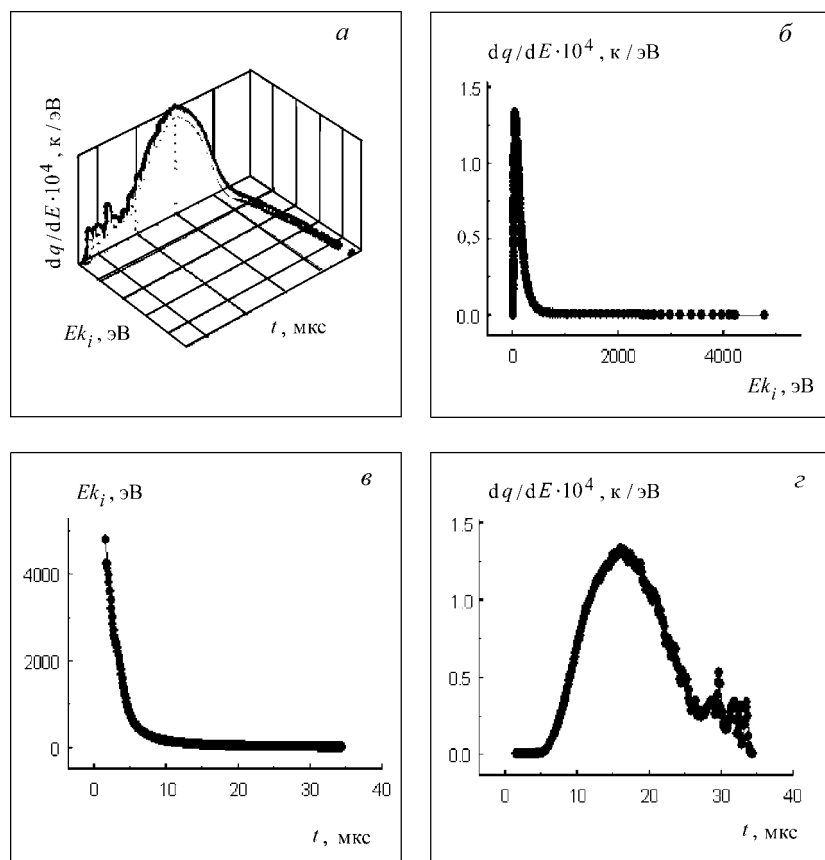


Рис. 4

50 мкс на рис. 1) и пересчет времен начала регистрации ионных токов с зондов к времени начала их эмиссии мишенями Pd и Pt (~0,25 мкс на рис. 2) вызывает вопросы, трудно объяснимые в рамках этой теории.

По теоретическим представлениям об эмиссии электронов и ионов [9, 11, 13, 15], фотоэлектронная и термоэлектронная эмиссии должны наблюдаться при температурах меньших, чем термоионная, т.е. при увеличении плотности энергии лазерного излучения на мишени от нулевого уровня до порога генерации плазмы на осциллограммах сначала должны появляться электронные токи, затем, при дальнейшем увеличении плотности энергии, – ионные. Так, в случае палладия из диаграмм термоэлектронного тока эмиссии (работа выхода электрона $e\phi = 4,8$ эВ) [13, 16] по минимальной чувствительности измерительных приборов был определен температурный порог регистрируемой в проведенных зондовых экспериментах эмиссии, он составил 1700° . Эта температура выше температуры плавления палладия (1552°), но ниже температуры кипения (3127°), характерной для эмиссии нейтральных частиц. Для эмиссии ионов, появление которой в экспериментах по определению порогов генерации плазмы регистрируется вместе с электронной эмиссией, характерны температуры гораздо более высокие, поскольку они обусловлены не работой выхода электрона, а работой выхода положительного иона через потенциалы ионизации и удельную теплоту сублимации (8,33 и 27,75 эВ для Pd^+ и Pd^{2+} соответственно, $\Delta H_c = 3,66$ эВ) [13, 16]. Следовательно, нельзя объяснить одновременную ре-

гистрацию в плазме палладия ионов и электронов при пороговых значениях плотности излучения низкой чувствительностью измерительной аппаратуры, так как она позволила бы, по крайней мере, зарегистрировать термоэлектронную эмиссию отдельно от термоионной для температур выше температуры плавления и ниже температуры кипения палладия, как это и происходит в конце процесса лазерной абляции (см. рис. 1 в сравнении с рис. 2). Отмеченные факты можно объяснить тем, что разогрев поверхности мишени происходит не только во время действия на нее лазерного излучения, но и под действием токов, компенсирующих потерю зарядов вследствие термоэмиссии. «Спусковым механизмом» этого процесса должна являться эмиссия фотоэлектронов из области апертуры лазерного излучения на поверхности мишени, приводящая к потере отрицательных зарядов на этом участке, которая компенсируется токами электронов проводимости в этот участок из остальной части мишени и, при определенных условиях, эмиссией ионов в результате так называемого «кулоновского взрыва» [19, 20]. Омическое сопротивление материала мишени будет приводить к максимальному разогреву поверхности в области действия излучения, поскольку именно здесь будет максимальна плотность тока электронов (акцепторов) и, в соответствии с законом Джоуля–Ленца, максимальна температура [13, 15]. Величина температуры будет определяться скоростью поглощения и рассеяния энергии, т.е. плотностью токов и отношением теплопроводности к теплоемкости материала, но, как известно [13], для боль-

шинства металлов (кроме висмута, олова и теллура) теплопроводность резко уменьшается вблизи температуры плавления, следовательно, при увеличении плотности тока до некоторого критического значения, соответствующего температуре плавления, должно происходить значительное повышение температуры, уже не зависящее от величины плотности тока.

Наряду с этим, согласно теории Фаулера, увеличение температуры вызовет увеличение тока термоэлектронной эмиссии, которое, в свою очередь, вызовет увеличение температуры поверхности даже после окончания действия лазерного излучения до температур ионизации токами проводимости электронов или ионов-акцепторов, компенсирующими вынос зарядов с поверхности мишени в результате инерционности процессов термоэмиссии.

Скорость подвода энергии лазерным излучением с энергиями фотонов $h\nu = 5$ эВ (для Кг–F-лазера), превышающими работу выхода электронов для Pd (4,8 эВ), в конечном счете будет определяться квантовым выходом электронов фотоэмиссии в результате одно- и многофотонных процессов поглощения фотонов электронами, т.е. плотностью потока мощности (энергии в единицу времени), а не плотностью потока энергии. В пересчете на один атом палладия передаваемая ему энергия в N-фотонных процессах эмиссии ($E_A = N h\nu - e\phi$) составляет 0,2; 5,2 и 10,2 эВ для одно-, двух- и трехфотонного процессов. Сравнивая эти величины с приведенными также к одному атому значениями энергий [13, 17], необходимых для плавления и сублимации нейтрального атома ($E_c = 4,9$ эВ), работы выхода однократно ($E_+ = 7,2$ эВ) и двукратно ($E_{2+} = 26,6$ эВ) ионизированного атома, увидим, что плавление–испарение и ионная эмиссия палладия могут происходить только после определенных для каждого процесса уровней потока

мощности излучения в результате многофотонных процессов. Вследствие этого ионные токи появляются на осциллограммах при достижении порогового значения однократной ионизации (при $J_{0Pt} = 3,5$ Дж/см²), соответствующего среднему потоку мощности $1,75 \cdot 10^8$ Вт/см². В связи с этим необходимо отметить различия в спектральных зависимостях плотностей зарядов ионов Pd и Pt от кинетической энергии и времени (см. рис. 3, 4).

В спектрах палладия наблюдаются два максимума: первый по времени в области эмиссии высокоскоростных ионов (~500 эВ), второй – в области эмиссии низкоскоростных (27 эВ); для ионов платины наблюдается только один максимум (58 эВ) в области низкоскоростных ионов. Эти различия нетрудно объяснить, учитывая, что для платины, в сравнении с палладием, соответствующие величины температур плавления, кипения, потенциалов ионизации и удельной теплоты сублимации больше, так же как и величина работы выхода электрона (5,32 эВ), поэтому фотоэмиссия электронов возможна в двухфотонных процессах, выход однократно ионизированного атома – в четырехфотонных, в связи с этим порог генерации плазмы платины (5,5 Дж/см²) выше, чем палладия (3,5 Дж/см²). Кроме того, в предварительных экспериментах по зондированию плазмы палладия показано [14], что при выбранной для сравнения характеристике плазмы платины и палладия плотности энергии лазерного излучения ($J = 40$ Дж/см²) в плазме палладия первый по времени максимум плотности ионных зарядов соответствует высокоскоростным двукратно ионизированным атомам (Pd^{2+}), второй – однократно ионизированным (Pd^+), но поскольку для платины соответствующие пороги генерации кратной ионизированных атомов будут выше максимума в области высоких скоростей ионов платины при данной плотности энергии излучения Кг–F-лазера не наблюдается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kohl D. // Sensors and Actuators A. 1989. **18**. P. 71.
2. Gopel W. // Sensors and Actuators A. 1989. **16**. P. 155.
3. Miszei J. // Sensors and Actuators B. 1993. 15–16. P. 328.
4. Yamasoe N., Kurokawa Y., Seiyama T. // Sensors and Actuators A. 1983. **4**. P. 446.
5. Mikhailov V.A., Putilin F.N., Trubnikov D.N. // Applied Surface Science. 1995. **86**. P. 64.
6. Михайлов В.А., Путилин Ф.Н., Трубников Д.Н. // Химия высоких энергий. 1997. **31**. С. 397.
7. Морозова Н.В., Гаськов А.М., Путилин Ф.Н., Румянцева М.Н. и др. // Неорганические материалы. 1996. **32**. С. 326.
8. Hu W.S., Lui Z.G., Zheng J.G., Hu X.B. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 1997. **8**. P. 155.
9. Делоне Н.Б. Взаимодействие лазерного излучения с веществом. М., 1989.
10. Рик Г.Р. Масс-спектрометрия. М., 1953.
11. Реду Д. Действие мощного лазерного излучения. М., 1974.
12. Методы исследования плазмы. М., 1971.
13. Физические величины. Справочник. М., 1991.
14. Шатохин А.Н., Гаськов А.М., Путилин Ф.Н. и др. // Химия высоких энергий. 2000. **34**. С. 219.
15. Яворский Б.М., Детлаф А.А. Справочник по физике. М., 1979.
16. Рупан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Т. 2. М., 1972.
17. Amoroso S., Berardi V. et al. // Applied Surface Science. 1998. **127–129**. P. 953.
18. Pinho G.P., Schittenhelm H. et al. // Applied Surface Science. 1998. **127–129**. P. 983.
19. Stoian R., Rosenfeld A. et al. // Applied Surface Science. 2000. **165**. P. 44.
20. Stoian R., Rosenfeld A. et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2000. **166–167**. P. 682.

Поступила в редакцию 26.03.01