

## Обнаружение нанокластеров в плазме кислородного высокочастотного разряда методом импульсного нагрева медным лазером

С.Х. Алихаджиев<sup>1,2</sup>, М.А. Казарян<sup>3</sup>, Е.А. Морозова<sup>4</sup>, П.С. Пляка<sup>5\*</sup>

<sup>1</sup>Чеченский государственный университет  
364907, г. Грозный, ул. Шерипова, 32

<sup>2</sup>Институт физики ЮФУ  
344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194

<sup>3</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН  
117991, г. Москва, Ленинский пр., 53

<sup>4</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН  
119991, г. Москва, ул. Вавилова, 38

<sup>5</sup>Южный научный центр РАН  
344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41

Поступила в редакцию 15.10.2013 г.

Луч лазера на парах меди фокусировался в область плазмы, где при распылении керамической мишени в кислородной среде предположительно образуются нанокластеры. В перпендикулярном лучу направлении оптический сигнал регистрировался и обрабатывался с временным, пространственным и спектральным разрешением. Описаны аппаратные и программные средства. Вблизи диэлектрической подложки обнаружено слабое свечение нагретых лазером частиц в инфракрасном диапазоне.

*Ключевые слова:* нанокластеры, лазерный нагрев частиц, газовый разряд, оптическое излучение, спектр, обработка сигнала; *nanoclusters, laser heating of particles, gas discharge, optical radiation, spectrum, signal processing.*

По мере развития нанотехнологий становится актуальной задача контроля содержания наночастиц в производственных помещениях и окружающей среде. Частицы размером меньше сотен нанометров и низкой концентрации, взвешенные в воздушно-газовой среде, очень слабо рассеивают видимое излучение. Химические методы недостаточно оперативны и сильно зависят от элементного состава частиц.

С другой стороны, при напылении тонких пленок в кислородном емкостном высокочастотном (ВЧ) разряде и других плазменных технологиях часто образуются пылевые частицы микро- и наноразмеров. Их существование в плазме может играть как положительную, так и отрицательную роль, но в обоих случаях важен контроль их содержания и распределения. Если микрочастицы легко визуализируются, в частности по рассеянию лазерного излучения [1, 2], то обнаружение частиц размером меньше длины волны видимого излучения сопряжено с определенными трудностями [3].

Для контроля содержания наночастиц в газовой смеси и плазме перспективным является метод лазерного накаливания [1, 4, 5]. Для его реализации, как правило, требуется импульсный лазер большой мощности, например Nd:YAG-лазер с плотностью энергии 0,3–0,5 Дж/см<sup>2</sup> [4]. По спектру и временным характеристикам теплового излучения частиц, нагретых лазерным излучением, можно определить усредненные значения их размеров. При такой плотности энергии лазера импульсный нагрев происходит столь сильно, что начинается испарение частиц, особенно малых [4, 5]. Для задач, в которых не требуется знать размеры наночастиц, а важна лишь информация об их наличии и пространственном распределении, актуально применение лазеров меньшей мощности, например на парах меди. Снижение импульсной мощности оказывает меньшее воздействие на сами частицы, что важно для технологического контроля в плазменных технологиях. Но уменьшение температуры нагрева частиц снижает интенсивность их свечения, что требует повышения чувствительности средств измерения.

В качестве объекта исследований для отработки методики измерений была выбрана камера напыления тонких пленок сложных оксидов. В такой камере при удаленном положении подложечного блока

\* Сайдмагомед Хаважинович Алихаджиев (said366502@mail.ru); Мишик Айразатович Казарян (kazar@sci.lebedev.ru); Елена Анатольевна Морозова (alena@kapella.gpi.ru); Павел Стефанович Пляка (pavelsp08@gmail.com).

формируется облако пылевых частиц в виде вертикального диска. Частицы скапливаются в потенциальной ловушке вблизи границы слоя пространственного заряда. Глубина такой ловушки составляет от 1 до 5 В, энергия удержания частицы с зарядом всего 100 электронов способна препятствовать действию силы тяжести частиц диаметром до 400 нм. В реальных условиях заряд частиц такого размера значительно больше, он для диэлектрических материалов пропорционален площади поверхности и концентрации электронов в плазме.

Образование пылевых частиц в разрядной камере напылительной установки связано с особенностями распыления мишеней в гамма-режиме емкостного ВЧ-разряда. Доменная структура и кислородный каркас керамических мишеней таких материалов, как цирконат-титанат свинца и титанат бария-стронция (BST), способствуют их распылению в виде многоатомных фрагментов, поэтому плотность и стабильность пылевого облака значительно выше, чем с использованием титановой мишени [1].

Визуализация скопления частиц легко осуществляется методом лазерного рассеяния [1, 2]. Лазерное накаливание при высокой плотности частиц малоэффективно, происходит сильное поглощение не только лазерной энергии, но и вызванного ею теплого излучения.

При распылении в среде кислорода керамической мишени BST пылевые частицы удалось собрать. Методом рамановской спектроскопии обнаружено присутствие в собранной пыли линий BST 290 и 520  $\text{см}^{-1}$ . Выполнен анализ размеров собранных частиц при помощи цветного сканирующего лазерного микроскопа Keyence VK-9700 и электронного микроскопа FE-SEM Zeiss SUPRA 25. Диапазон размеров частиц оказался очень широк: от 14 до 800 нм.

В режиме напыления пленок подложка находится на расстоянии 10–40 мм от распыляемой мишени и облако пылевых частиц не образуется, поскольку нарушаются условия существования потенциальной ловушки. В результате пылевые частицы, присутствующие в разряде, распространяются по объему камеры, достигая в том числе и поверхности подложки. При удалении от мишени размеры частиц уменьшаются вследствие воздействия пучковых электронов и выпадения из разрядного промежутка более крупных фрагментов. Пылевые частицы превращаются в динамические кластеры с высокой внутренней энергией, которые, попадая на подложку, и формируют тонкую пленку [6]. Низкая концентрация и малые размеры пылевых частиц, а также интенсивное свечение плазмы разряда не позволяют их обнаружить ни методом лазерного рассеяния, ни по собственному свечению. Для обнаружения таких нанокластеров и был опробован метод лазерного накаливания импульсным лазером на парах меди.

Схема экспериментальной установки идентична описанной ранее [1]. Сфокусированный луч направлялся вертикально вниз в промежуток мишень–подложка параллельно поверхности мишени. Средняя мощность лазера составляла 1 Вт при частоте повторения импульсов 8 кГц, площадь фокального

пятна равнялась 10  $\text{мм}^2$ . В перпендикулярном лазерному лучу направлении был помещен монохроматор МДР-23 с дополнительной входной щелью, позволяющей вырезать излучение из узкого слоя разрядного промежутка. Регистрируемый ФЭУ сигнал поступал на широкополосный усилитель с полосой 300 МГц. Сигнал на выходе усилителя состоял из коротких, длительностью 12 нс, импульсов, амплитуда и количество которых зависели от интенсивности падающего света. Лазер и монохроматор оставались неподвижными, а напылительная камера располагалась на подвижной платформе.

Компьютерной двухканальной платой сбора данных оцифровывались с частотой 250 МГц усиленный сигнал ФЭУ и импульсы запуска лазера. Длительные выборки, порядка 1 млн точек, сохранялись и подвергались последующей обработке. Обработка [7] заключалась в привязке оптического сигнала к времени относительно начала импульса запуска лазера. После этого производились суммирование периодически повторяющихся выборок и сглаживание сигналов. На рис. 1 показаны полученные после обработки импульс внешнего запуска лазера ( $U$ ) и оптический сигнал, соответствующий лазерному излучению ( $Y$ ). На импульсе запуска хорошо видна помеха, наводимая на длинный кабель и соответствующая импульсу разрядного тока, с которым по времени и совпадает излучение лазера.

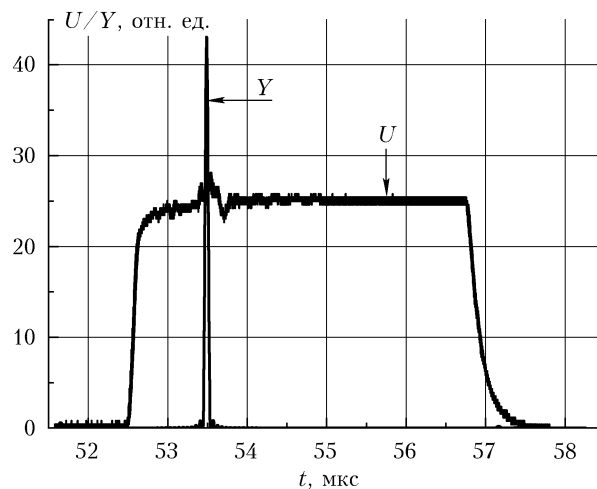


Рис. 1. Форма импульса внешнего запуска лазера  $U$  и лазерного излучения  $Y$

Поскольку исследования проводились в области отрицательного свечения разряда, то монохроматор настраивался на участки спектра, в которых отсутствуют линии свечения компонентов плазмы. Были выбраны красный и два инфракрасных участка, интенсивность излучения нагретых лазером частиц в длинноволновой области должна быть выше. Для повышения чувствительности ширина щелей монохроматора устанавливалась близкой к максимальной. Измерения проводились последовательно во всем промежутке мишень–подложка, шириной 12 мм с шагом 1 мм.

После математической обработки было обнаружено, что лишь на двух участках пространства и спектра присутствуют импульсы оптического излучения,

существенно превышающие шум и соответствующие по времени импульсу лазера. Сигналы обнаружены на инфракрасных участках спектра на расстоянии 2 мм от подложки. На рис. 2 показан один из них, оптическое излучение  $Y$  на длине волны 910 нм наблюдается на протяжении всего периода времени, но в момент, совпадающий с лазерным импульсом, виден отчетливый пик. Заметим, что временной масштаб рис. 1 и 2 разный.

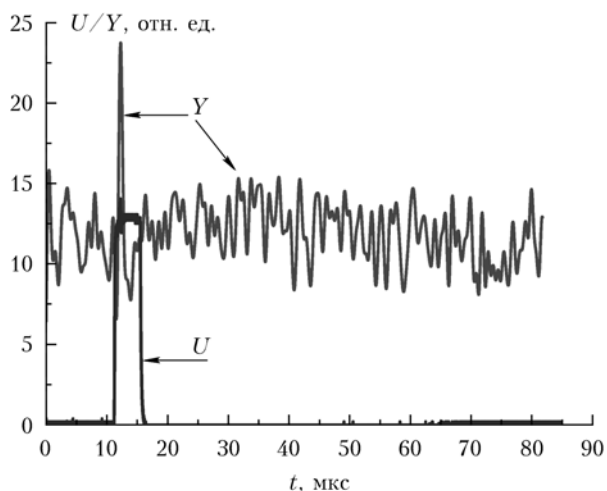


Рис. 2. Временные зависимости импульса внешнего запуска лазера  $U$  и оптического излучения  $Y$  на длине волны 910 нм

Для дальнейших экспериментов электронная часть схемы была существенно доработана, чтобы автоматизировать процесс выделения слабого сигнала разогретых наночастиц на фоне свечения плазмы разряда. Усиленный сигнал ФЭУ подавался на двухканальный синхронный детектор, один канал которого открывался на 100 нс во время лазерного импульса, а второй на то же время, но 300 нс позже. После детектирования сигналы сглаживались с постоянной времени порядка 10 с и взаимно вычитались. Теоретически сигнал на выходе был пропорционален только свечению, вызванному лазерным импульсом, и не зависел в известных пределах от свечения разряда. Реально динамический диапазон электронной схемы был недостаточно высок, и свечение разряда удавалось полностью скомпенсировать лишь на тех участках спектра, где отсутствуют заметные линии свечения плазмы.

Тем не менее электронная схема позволила более оперативно наблюдать временные и пространственные зависимости теплового излучения находящихся в плазме разряда наночастиц, вызванного энергией лазера. Полезный сигнал был очень слабым, на него оказывало влияние даже спонтанное излучение лазерной трубки в ИК-области, для подавления которого пришлось применить тепловой фильтр. На рис. 3 показана экспериментальная временная зависимость оптического сигнала на длине волны 910 нм в разных режимах работы.

Участок 1 соответствует режиму с включенным разрядом, но закрытым лучом лазера, его величину можно считать шумом, вызванным, в частности, спон-

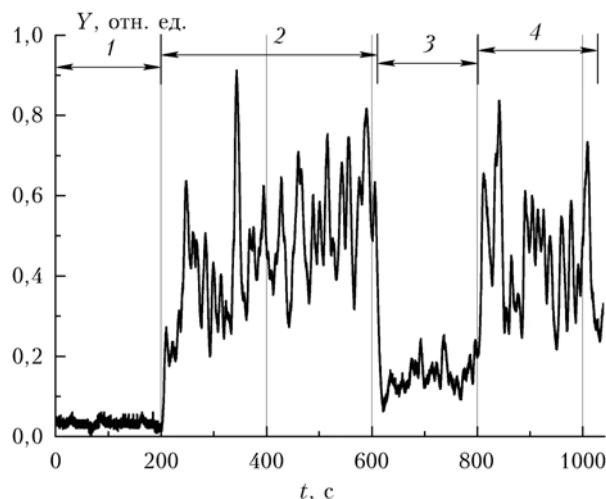


Рис. 3. Временные зависимости оптического сигнала на длине волны 910 нм в разных режимах работы

танным излучением разрядной камеры и внешней засветкой. На участке 2 луч лазера был открыт и разряд тоже включен. Интенсивность теплового свечения наночастиц была нестабильной во времени, что связано со случайным характером попадания наночастиц в фокус лазерного луча и их малой концентрацией. Реальные импульсы теплового излучения существенно сглажены фильтрами усилительной схемы с постоянной времени около 10 с, низкочастотная фильтрация после детектирования позволила существенно улучшить соотношение сигнал-шум. Дрейф сигнала в сторону повышения на участке 2 вызван нестабильностью мощности используемого лазера на парах меди.

Участок 3 на рис. 3 соответствует выключенному ВЧ-разряду, но открытому излучению лазера. В этом режиме плазмы в камере нет, наночастицы и расплывленные атомы оседают, и на пути лазерного луча только разреженный кислород и частично подложка MgO. Ширина луча в направлении мишень-подложка составляла 2 мм, и луч частично скользил по подложке при близком прохождении. Излучение на рабочей длине волны медного лазера 510 нм не пропускалось в систему регистрации монохроматором. Существенно нагреть массивную подложку лазер не в состоянии, температура подложки поддерживалась около 400 °С электронагревателем.

Причина заметного подъема сигнала на участке 3 по сравнению с участком 1 заключается в попадании на подложку спонтанного излучения разряда лазерной трубки и его рассеянии на подложке. При удалении фокальной точки лазерного луча от подложки регистрируемый оптический сигнал снижался до уровня шума на участке 1. Полностью подавить излучение лазерной трубки в ИК-области тепловым фильтром не удалось, для исследований были выбраны участки спектра, где оно минимально. Участок 4 (см. рис. 3) соответствует полезному сигналу теплового излучения наночастиц, разряд включен, и лазер открыт. Заметим, что наночастицы появляются в плазме разряда достаточно быстро, за время меньше 10 с.

Была исследована зависимость интенсивности теплового излучения наночастиц, разогретых лазером, от положения фокального пятна в пространстве мишень–подложка. На рис. 4 показана полученная зависимость, значения регистрировались за время, равное 5 мин, и усреднялись. Координата (0) на оси  $X$  соответствует положению подложки, при отрицательных значениях (за подложкой) излучение исчезает. Максимальная интенсивность наблюдалась на расстоянии фокального пятна лазера, равном 2 мм от подложки, качество фокусировки лазерного луча не позволило провести более детальные исследования. По мере удаления от подложки и приближения к мишени плотность наночастиц в плазме разряда резко снижалась и стремилась к фоновому значению.

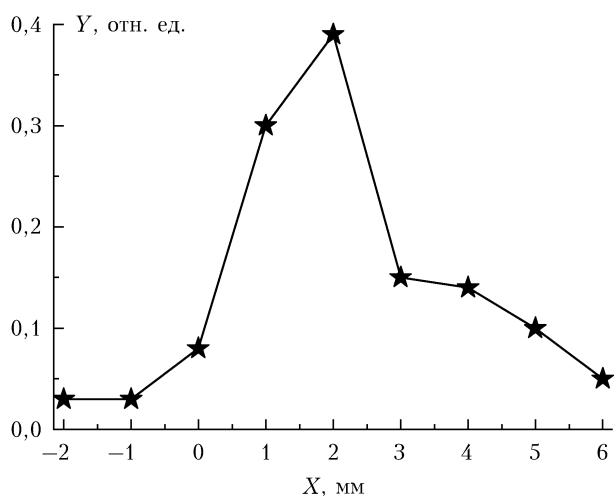


Рис. 4. Зависимость плотности наночастиц от расстояния до подложки

Факт максимальной концентрации нанокластеров вблизи подложки согласуется с физикой происходящих в разрядной камере процессов. Наночастицы, медленнодвигающиеся (со скоростью порядка 2 мм/с) в сторону подложки, имеют отрицательный заряд за счет прилипания электронов. Подложка заряжена также отрицательно, что связано с явлениями рекомбинации зарядов на ее поверхности и амбиполярной диффузии, кроме того, она поглощает

пучковые электроны. Отталкивающее поле подложки останавливает движение нанокластеров, и они накапливаются вблизи подложки.

Несмотря на специфичность объекта, выбранного для проверки метода, подобная система обнаружения наночастиц может быть использована и при решении других задач как в плазме, так и в газах. Чувствительность метода может быть повышена за счет увеличения мощности и стабильности лазера, качества системы фокусировки. Также повысить соотношение сигнал-шум можно за счет более эффективной фильтрации спонтанного излучения разряда лазерной трубки. Существует возможность повышения динамического диапазона и снижения собственных шумов электронных узлов системы регистрации.

1. Казарян М.А., Морозова Е.А., Пляка П.С. Возможности лазерных методов исследования динамики микрочастиц в плазме // Изв. Томского политехн. ун-та. 2012. Т. 321, № 2. С. 58–61.
2. Зинченко С.П., Толмачёв Г.Н. О накоплении продуктов распыления сегнетоэлектрической мишени в плазме тлеющего высокочастотного разряда // Прикл. физ. 2012. № 5. С. 53–56.
3. Рахимов Р.Ф., Козлов В.С., Тумаков А.Г., Шмаргунов В.П. Оптические и микрофизические свойства пиролизного дыма по данным измерений 4-волновым поляризационным спектрофелометром // Оптика атмосф. и океана. 2013. Т. 26, № 12. С. 1045–1053.
4. Stoffels W.W., Stoffels E., Kroesen G.M.W., de Hoog F.J. Detection of dust particles in the plasma by laser-induced heating // J. Vac. Sci. Technol. A. 1996. N 14(2). P. 588–594.
5. Гурицов Е.В., Ерёмин А.В. Измерение размеров углеродных и железных наночастиц методом лазерно-индуцированной инкандесценции // Теплофиз. высок. температур. 2011. Т. 47, № 5. С. 687–695.
6. Мухортов В.М., Юзюк Ю.И. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮНЦ РАН, 2008. 224 с.
7. Пляка П.С., Ковтун А.П., Толмачёв Г.Н. Метод повышения амплитудной и временной точности компьютерных систем сбора данных и его приложение к обработке ВЧ-сигналов // Научные технологии для инновационной индустрии Южного макрорегиона: Сб. научных статей / Глав. ред. акад. Г.Г. Матишов. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮНЦ РАН, 2011. С. 226–233.

*S.Kh. Alikhadzhiev, M.A. Kazaryan, E.A. Morozova, P.S. Plyaka. Detection of nanoclusters in plasma of oxygen HF discharge by the method of Cu laser pulse heating.*

Copper vapor laser beam was focused on plasma region, where nanoclusters are admittedly formed under ceramic target sputtering in oxygen environment. In normal to beam direction, optical signal are recorded and handled with temporal, spatial, and spectral resolution; hardware and software means are described. Low power emission of laser heated particles has been found in infrared region near dielectric substrate.