

脉冲激光制膜过程中等离子体演化规律的研究^{*}

张端明^{1)2)†} 关 丽¹⁾²⁾ 李智华¹⁾²⁾ 钟志成³⁾ 侯思普¹⁾²⁾ 杨凤霞¹⁾²⁾ 郑克玉¹⁾²⁾

¹⁾(华中科技大学[主校区]物理系, 武汉 430074)

²⁾(华中科技大学激光技术国家重点实验室, 武汉 430074)

³⁾(湖北襄樊学院物理系, 襄樊 441053)

(2002 年 3 月 25 日收到; 2002 年 4 月 25 日收到修改稿)

利用有限差分法对脉冲激光沉积(PLD)技术制备 $\text{KTa}_{0.65}\text{Nb}_{0.35}\text{O}_3$ (KTN) 薄膜过程中等离子体在等温和绝热两个阶段的速度演化进行了模拟, 并给出了其中主要粒子在空间的具体演化规律. 对等离子体在空间膨胀的物理机制, 进行了深入的讨论, 给出了相应演化过程的物理图像, 并揭示了等离子体羽辉在膨胀过程中呈现椭球外形的内在原因.

关键词: 脉冲激光沉积, 等离子体, 有限差分, 速度演化, KTN 薄膜

PACC: 8115L, 5225K, 5230

1. 引 言

脉冲激光沉积(PLD)是 20 世纪 80 年代末发展起来的一种新型薄膜制备技术, 它具有保成分性好, 沉积速度快等优点. 我们提出了 PLD 的综合统一模型^[1,2], 比较完整地描述了 PLD 制膜的动力学过程: 激光烧蚀靶材, 靶材受热熔化、汽化; 生成高温高密等离子体, 并在真空中先后作等温、绝热膨胀; 等离子体到达基片, 沉积成膜. 本文旨在模拟等离子体膨胀演化的动力学过程, 讨论其内部主要粒子运动的具体规律, 给出等离子体羽辉椭球外形的演化规律.

2. 等离子体的速度演化规律

在脉冲持续时间内, 等离子体作等温膨胀; 脉冲结束后, 无外界能量进入等离子体, 等离子体将在真空作绝热膨胀.

2.1 等离子体在真空作等温膨胀($t \leq \tau$)

当 $t \leq \tau$ (τ 是脉冲持续时间) 时, 在等离子体吸收激光能量, 并将这些热能迅速转换为自身的动能,

这两者之间存在一个动力学平衡. 因此, 在这个阶段等离子体作等温膨胀. 文献[1] 给出了等离子体等温膨胀阶段的动力学方程:

$$\begin{aligned} X(t) \left[\frac{1}{\tau} \frac{dX(t)}{dt} + \frac{d^2 X(t)}{dt^2} \right] \\ = Y(t) \left[\frac{1}{\tau} \frac{dY(t)}{dt} + \frac{d^2 Y(t)}{dt^2} \right] \\ = Z(t) \left[\frac{1}{\tau} \frac{dZ(t)}{dt} + \frac{d^2 Z(t)}{dt^2} \right] = \frac{kT_0}{m}, \quad (1) \end{aligned}$$

其中 X, Y, Z 表示等离子体在三个方向的边缘尺寸; 所谓边缘是指等离子体密度降为中心最大密度的 60.65% 的地方^[3]. X 选取为垂直于靶材平面的方向, 而 Y, Z 的方向选取为平行于靶材平面的任意两个方向; $\frac{dX(t)}{dt} = v_x, \frac{dY(t)}{dt} = v_y, \frac{dZ(t)}{dt} = v_z$ 表示在三个方向上等离子体边缘的膨胀速度; k 是玻尔兹曼常数; m 表示粒子的质量; T_0 表示等离子体等温膨胀阶段的温度.

本课题组曾经采用脉冲持续时间 τ 为 45ns 的准分子激光器, 在 P-Si(100) 衬底上成功地制备了 $\text{KTa}_{0.65}\text{Nb}_{0.35}\text{O}_3$ (KTN) 薄膜^[4]. 根据此实验条件, 由激光的能量密度、脉冲的持续时间以及材料本身的物

^{*} 华中科技大学激光技术国家重点实验室基金(批准号: 9713D)、湖北省自然科学基金(批准号: 2001ABB099)、湖北省教育厅重大科技项目基金(批准号: 2000B5002)和国家自然科学基金(批准号: 50272022)资助的课题.

[†] E-mail: zhangd@public.wuhan.cnbg.com

理性质, 由能量守恒原理, 得到

$$I \circ \Delta S \circ \tau = \frac{3}{2} kT \circ \rho \circ V_{t=\tau}, \tag{2}$$

其中 I 指激光的功率密度, ΔS 指激光烧蚀点的面积, ρ 指脉冲结束时刻等离子体中粒子在空间的平均体密度, $V_{t=\tau}$ 指脉冲结束时刻等离子体的体积. 由 (2) 式得到等离子体等温膨胀阶段的温度 $T_0 \approx 10^4\text{K}$, 这与文献[2] 中得到的结果一致.

根据动力学方程(1)及实验条件, 采用向前差分法, 对等温膨胀阶段的等离子体中粒子速度的演化规律进行模拟. 建立 X 方向差分方程如下:

$$\begin{aligned} X(i+1) &= X(i) + h \times v_x(i), \\ V_x(i+1) &= v_x(i) + h \times a_x(i), \\ a_x(i+1) &= (kT_0/m) [X(i+1) - v_x(i+1)]/\tau, \end{aligned} \tag{3}$$

其中 $a_x = \frac{d^2 X(t)}{dt^2}$ 为等离子体边缘加速度. Y, Z 方向上的差分格式与 (3) 式类似, 只进行 $X(i) \rightarrow Y(i), Z(i), v_x(i) \rightarrow v_y(i), v_z(i), a_x(i) \rightarrow a_y(i), a_z(i)$ 的代换就可得到 Y, Z 方向的差分方程.

我们认为差分模拟的初始条件是由脉冲激光与靶材相互作用的物理机制决定的. 首先, 激光烧蚀靶材时, 烧蚀点的面积一般在 mm^2 的数量级, 这样就决定了在 Y, Z 方向上等离子体边缘的初始尺寸约为 1mm ; 而在 X 方向上, 由于这个阶段我们将等离子体视为高温高密的单原子理想气体^[1, 3], 因此在垂直于靶材方向上等离子体边缘的初始尺寸近似等于粒子运动的平均自由程, 一般在 μm 量级. 因此, 我们可以令等离子体在 X, Y, Z 方向上膨胀的初始尺寸分别为 $10^{-6}\text{m}, 10^{-3}\text{m}, 10^{-3}\text{m}$. 其次, 靶材受热蒸发的物理机制决定了等离子体膨胀的初始速度. 由于在垂直于靶材方向即 X 方向上的压强梯度比平行靶材方向的压强梯度大得多, 因此我们认为 X 方向上蒸发出的粒子遵循单原子分子理想气体 Maxwell 速率分布律, 其初始速度为

$$v = \sqrt{8kT/\pi m} (\text{m/s}), \tag{4}$$

其中 T 为靶材的蒸发温度 ($\approx 2000\text{K}$); 而在 Y, Z 方向上的速度由于压强梯度小, 所以在这两个方向上初始速度接近零.

研究的对象为等离子体中密度最大的 K, Nb, Ta 三种粒子, 摩尔质量分别为 $M_K = 39, M_{\text{Nb}} = 93, M_{\text{Ta}} = 181$. 根据以上的分析, 将 K, Nb, Ta 粒子在等温膨胀的初始条件列表 1.

表 1 等温阶段膨胀的初始条件

初始条件	K 粒子			Nb 粒子			Ta 粒子		
	X 轴	Y 轴	Z 轴	X 轴	Y 轴	Z 轴	X 轴	Y 轴	Z 轴
尺寸/m	10^{-6}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-6}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-6}	10^{-3}	10^{-3}
速度/(m/s)	900	0	0	600	0	0	400	0	0

根据差分方程和初始条件, 选取初始时刻为 $t = 0$, 步长 h 为 0.045ns , 得到等温阶段等离子体速度演化规律的模拟结果如图 1, 图 2 所示.

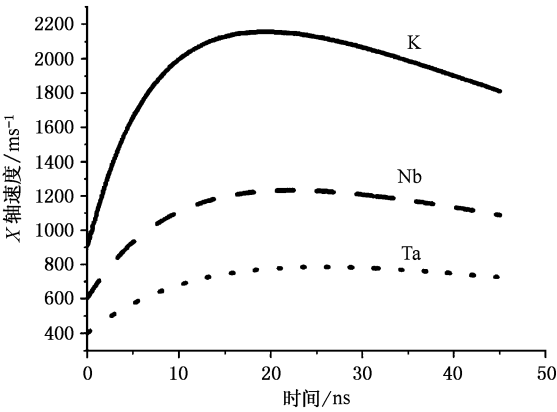


图 1 等温阶段等离子体边缘在 X 轴方向的速度演化规律

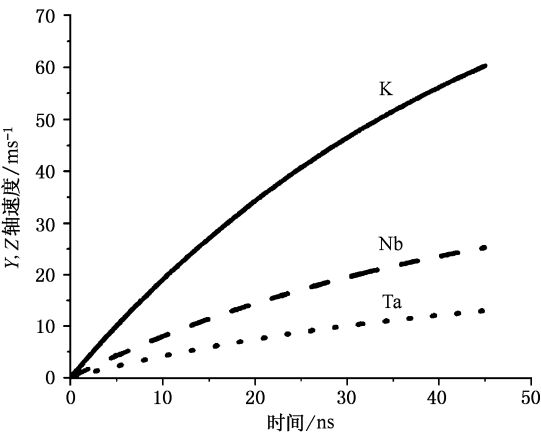


图 2 等温阶段等离子体边缘在 Y 轴、 Z 轴方向的速度演化规律

从模拟的结果可以看出, 在等温膨胀阶段, 等离子体包含的三种主要粒子 K, Nb, Ta 的速度演化趋势相似. 不同之处在于粒子质量不同, 从而具体的规律也有所不同. 因 $m_K < m_{\text{Nb}} < m_{\text{Ta}}$, 所以 K 粒子的速度变化的最明显, 依次为 Nb, Ta 粒子. 图 1 显示, 等温阶段, 在 X 方向上等离子体会产生急剧暴胀. 在几十纳秒之内, 各个粒子的膨胀速度均达到 10^3m/s . 图 2 显示, 在 Y 轴和 Z 轴方向上由于在膨胀初始时

刻, Y, Z 方向上速度近似为零, 且有 $Y(0), Z(0) \gg X(0)$. 因此, 在 Y, Z 这两个方向上加速度比在 X 方向上的小. 换言之, 图 2 中曲线的斜率比图 1 中曲线的斜率要小, 显示出速度的比较缓慢增加.

由于差分方程的初始条件均采用数量级, 这样对模拟的结果可能会产生一定的影响, 但是图 1、图 2 中显示的等离子体中粒子在 X, Y, Z 方向上的演化规律基本符合等离子体实际的运动状态.

2.2 等离子体的绝热膨胀($t > \tau$)

当 $\tau > 45\text{ns}$ 时, 脉冲作用已经停止, 等离子体将内部的热能转换为动能, 等离子体开始绝热膨胀. 文献 [3] 中给出等离子体绝热膨胀的动力学方程

$$X(t)\left[\frac{d^2X(t)}{dt^2}\right] = Y(t)\left[\frac{d^2Y(t)}{dt^2}\right] = Z(t)\left[\frac{d^2Z(t)}{dt^2}\right]$$
$$= \frac{kT_0}{m}\left[\frac{X_0Y_0Z_0}{X(t)Y(t)Z(t)}\right]^{\gamma-1}, \quad (5)$$

其中 X_0, Y_0, Z_0 分别表示等温膨胀结束时三个方向上的等离子体边缘尺寸; γ 是单原子分子理想气体的绝热系数; 其他量如方程(1)所述.

根据绝热膨胀动力学方程(5), 采用向前差分法对这一阶段的等离子体边缘速度的演化规律进行模拟. 向前差分格式如下:

$$X(i)[X(i+2) - 2X(i+1) + X(i)] = h^2(kT_0/m)[X_0Y_0Z_0/X(i)Y(i)Z(i)]^{\gamma-1},$$
$$Y(i)[Y(i+2) - 2Y(i+1) + Y(i)] = h^2(kT_0/m)[X_0Y_0Z_0/X(i)Y(i)Z(i)]^{\gamma-1},$$
$$Z(i)[Z(i+2) - 2Z(i+1) + Z(i)] = h^2(kT_0/m)[X_0Y_0Z_0/X(i)Y(i)Z(i)]^{\gamma-1},$$
$$X(i)[V_x(i+1) - V_x(i)] = h(kT_0/m)[X_0Y_0Z_0/X(i)Y(i)Z(i)]^{\gamma-1},$$
$$Y(i)[V_y(i+1) - V_y(i)] = h(kT_0/m)[X_0Y_0Z_0/X(i)Y(i)Z(i)]^{\gamma-1},$$
$$Z(i)[V_z(i+1) - V_z(i)] = h(kT_0/m)[X_0Y_0Z_0/X(i)Y(i)Z(i)]^{\gamma-1}. \quad (6)$$

根据等温阶段在 $t = 45\text{ns}$ 时刻的等离子体边缘的速度和尺寸, 将三种粒子在绝热膨胀阶段 X, Y, Z 方向上的初始条件列表 2.

选取步长 $h = 1\text{ns}$, 向前差分 2000 步, 得到从 $t = 45\text{ns}$ 到 $t = 2.0\mu\text{s}$ 时间段的等离子体边缘粒子在 X, Y, Z 三个方向的速度演化模拟结果. 如图 3, 图 4 所示.

表 2 绝热阶段膨胀的初始条件

初始条件	K 粒子			Nb 粒子			Ta 粒子		
	X 轴	Y 轴	Z 轴	X 轴	Y 轴	Z 轴	X 轴	Y 轴	Z 轴
尺寸/ 10^{-5}m	13.192	100.16	100.16	8.057	100.07	100.07	5.524	100.04	100.04
速度/(m/s)	1800	60	60	1000	25	25	700	13	13

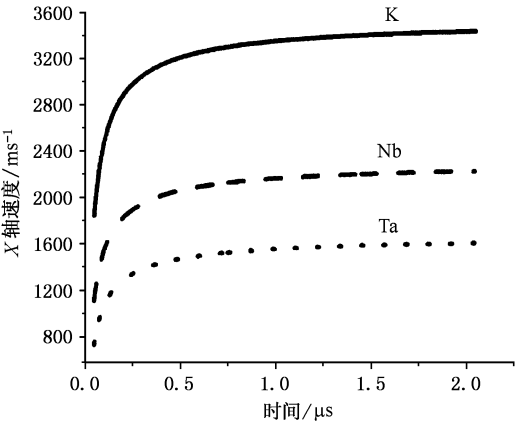


图 3 绝热阶段等离子体边缘在 X 轴方向的速度演化规律

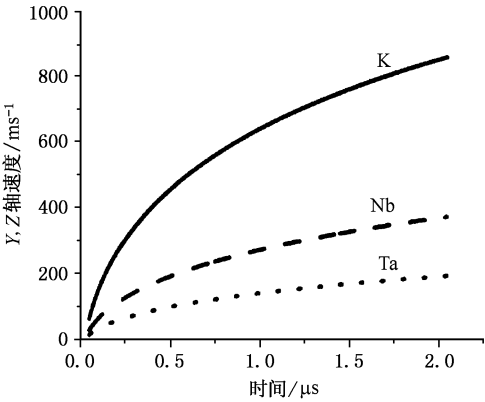


图 4 绝热阶段等离子体边缘在 Y 轴、 Z 轴方向的速度演化规律

在绝热膨胀阶段, 脉冲已经停止, 没有激光能量和烧蚀粒子进入等离子体. 这时等离子体的边缘加速度会快速降低, 但速度仍然是增加的. 在脉冲结束以后 $0.5\mu\text{s} - 1\mu\text{s}$ 的时间内, 等离子体整体的运动逐渐接近匀速飞行的状态. 粒子的质量不同, 到达匀速飞行阶段的时间也略有不同. 质量较大的粒子其加速度数值小, 将比质量小的粒子较早进入匀速飞行阶段. 从图 4 的模拟结果可以看到在 Y, Z 方向上速度呈现增加的趋势, 等离子体的体积仍在增大.

那么对于等离子体内部的粒子, 其速度演化的规律与边缘粒子的演化规律是自相似的^[9], 即

$$v(x, y, z, t) = \frac{x}{X(t)} \frac{dX(t)}{dt} \hat{i} + \frac{y}{Y(t)} \frac{dY(t)}{dt} \hat{j}$$

$$+\frac{z}{Z(t)}\frac{dZ(t)}{dt}\hat{k}, \tag{7}$$

其中 x, y, z 表示粒子的坐标. 自相似的速度模式意义在于, 等离子体内部粒子的速度与粒子所在的位置有关, 并且成正比关系, 即越靠近等离子体边缘的粒子其速度就越大, 而在坐标原点处粒子的速度则接近零.

3. 等离子体外形随时间的演化规律

等离子体膨胀的初始条件决定了它各向异性的膨胀趋势. 在前面等离子体速度演化规律的研究中知道了等离子体在 X 方向上的初始尺寸比 Y, Z 方向上小三个数量级, 而初始速度约大三个数量级, 因此等离子体就很容易形成向前拉长的椭球形外部轮廓. 我们根据前面等温、绝热两个阶段的模拟结果, 给出了从等温膨胀阶段末时刻即 $t=45\text{ns}$ 到绝热阶段 $t=2.0\mu\text{s}$ 时间段等离子体的外形变化, 得到了等离子体的外形在膨胀过程中的演化规律, 如图 5 所示. 这样的模拟结果与实验文献 [6, 7] 的结论吻合得很好.

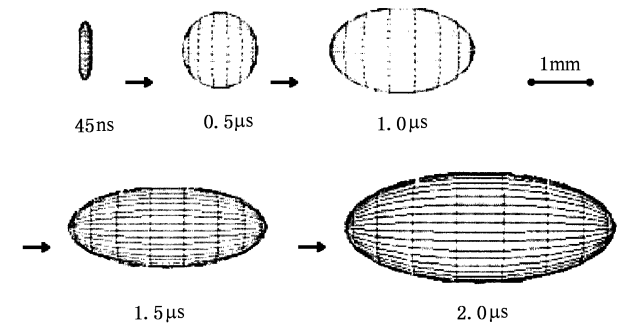


图 5 绝热阶段等离子体在不同时刻的外形演化

4. 等离子体温度随时间的变化

在等离子体绝热膨胀过程中, 等离子体的温度

可以由绝热方程

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla T = (1 - \gamma) T \nabla \cdot \mathbf{v} \tag{8}$$

决定, 根据 (8) 式, 可以模拟出等离子体各个阶段温度的变化情况. 等温过程进行的时间很短 (45ns), 而后在很长的一段时间内是绝热膨胀. 等离子体进行绝热膨胀, 其体积快速增大, 使自身的温度下降很快, 如图 6 所示.

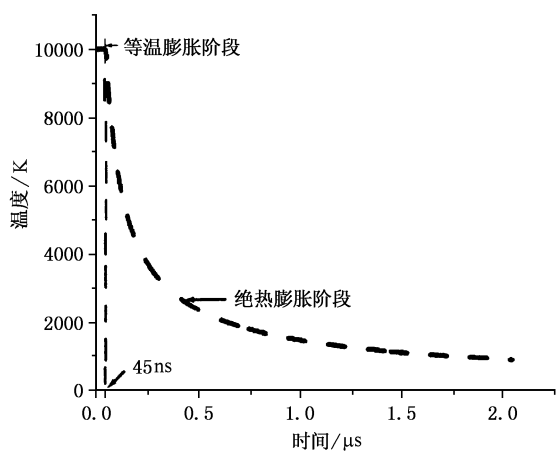


图 6 等离子体等温-绝热膨胀阶段温度随时间的变化

5. 结 论

本文用有限差分法对激光烧蚀靶材后生成的等离子体随时间的演化进行了差分模拟, 给出了制备 KTN 薄膜时, 等离子体中主要三种粒子 K, Nb, Ta 的具体的变化规律; 根据模拟结果, 给出等离子体外形轮廓随时间的演化规律, 进而揭示了等离子体羽辉在真空各向异性膨胀的物理机理, 说明了等离子体在 X 方向上出现拉长外形主要是因为等离子体在各个方向上膨胀的初始条件不同引起的. 通过研究等离子体的运动规律以及等离子体外形的演化规律, 完善了 PLD 技术的理论模型, 并为后续研究粒子到达基片后薄膜的生长情况提供了理论基础.

[1] Li Z H, Zhang D M *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1950(in Chinese)[李智华、李端明等 2001 物理学报 **50** 1950]

[2] Zhang D M, Li Z H *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 914(in Chinese)[张端明、李智华等 2001 物理学报 **50** 914]

[3] Singh R K and Narayan J 1990 *Phys. Rev.* **B 41** 8843

[4] Zhang D M, Li Z H, Wang X D *et al* 2001 *Ceramic Bulletin* (U.S.) **80** 57

[5] Dawson J, Kaw P and Green B 1969 *Phys. Fluids.* **12** 875

[6] Chen X Y, Wu Z C, Yang B *et al* 2000 *Thin Solid Film.* **357** 233

[7] Geohagan D B 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 2732

Study on the evolvement of plasma generated by pulsed laser deposition of thin film^{*}

Zhang Duan-Ming^{1)2)†} Guan Li¹⁾²⁾ Li Zhi-Hua¹⁾²⁾ Zhong Zhi-Cheng³⁾

Hou Si-Pu¹⁾²⁾ Yang Feng-Xia¹⁾²⁾ Zheng Ke-Yu¹⁾²⁾

¹⁾ (Department of Physics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

²⁾ (State Key Laboratory of Laser Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

³⁾ (Department of Physics, Xiangfang College, Xiangfang 441053, China)

(Received 25 March 2002; revised manuscript received 25 April 2002)

Abstract

By finite difference method, the evolvement of plasma generated by a pulsed laser is studied for pulsed laser deposition of $\text{KTa}_{0.65}\text{Nb}_{0.35}\text{O}_3$ (KTN) thin film. We have discussed the movement of particles in plasma in isothermal and adiabatic expansion stages in more detail. At the same time, we have simulated the change of figure of plasma at different time. Moreover, the physics mechanism in expansion of the plasma have been explained. The theoretical results are compared with our experiments and other author's conclusions.

Keywords: pulsed laser deposition, plasma, finite difference, evolvement of velocity, KTN thin film

PACC: 8115L, 5225K, 5230

^{*} Project supported by the State Key Laboratory of Laser Technology, HUST (Grant No. 9713D), the Natural Science Foundation of Hubei Province (Grant No. 2001ABB099), the Science and Technology Foundation of Education Department of Hubei Province (Grant No. 2000B5002) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50272022).

[†] E-mail: zhangd@public.wuhan.cngb.com