

ИЗЛУЧЕНИЕ ПЛАЗМЫ ФАКЕЛА, ВОЗНИКАЮЩЕГО ПРИ ЛАЗЕРНОМ ОБЛУЧЕНИИ МИШЕНИ, СОДЕРЖАЩЕЙ СВИНЕЦ И ГАЛЛИЙ

© 2005 г. А. К. Шуаибов; М. П. Чучман

Ужгородский национальный университет, г. Ужгород, Украина

E-mail: ishev@univ.uzhgorod.ua

Исследованы эмиссионные характеристики лазерной плазмы свинца и галлия в вакууме (3–12 Па) на расстоянии от мишени 1 и 7 мм. Лазерная плазма образуется вследствие воздействия на мишень излучения неодимового лазера ($\tau = 20$ нс, $\lambda = 1,06$ мкм, $f = 12$ Гц, $W = 10^8$ – 10^9 Вт/см²). Проанализированы особенности энергобаланса лазерной плазмы на разных пространственно-временных участках ее формирования. Показана перспективность использования для диагностики и контроля лазерной плазмы спектральных линий атомов, которые соответствуют переходам с уровней, близких к узкому месту рекомбинационного потока.

Коды OCIS: 140.0140, 3000.0300.

Поступила в редакцию 10.02.2005.

Введение

Свинец и галлий широко используются для напыления пленок из многокомпонентной лазерной плазмы. Среди типичных соединений, которые используются для напыления тонких пленок, можно выделить $\text{Pb}(\text{Ti}_{0,48}\text{Zr}_{0,52})\text{O}_3$, BaPbO_3 , PbSnTe , Pb-Bi-Sr-Ca-Cu-O , Pb-Ag-As-I-S , PbTe , PbS , ZnGa_2O_4 , GaAs , GaN , $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsI}$, CuGaSe_2 , PbGa_2S_4 . Они используются как ферромагнетики, сверхпроводники, пьезоэлектрики, термоэлектрики, волноводы, фотодиоды, фотодетекторы и фотопреобразователи [1–10]. Диагностика плазмы лазерного факела этих элементов в чистом виде дает необходимую информацию для выявления особенностей напыления сложных соединений на основе свинца и галлия.

Метод эмиссионной спектроскопии с высоким временным и пространственным разрешением широко применяется для диагностики и оптимизации процесса лазерного напыления тонких пленок, создания новых структур из этих материалов. Он дает информацию о составе и физических процессах в эрозийной лазерной плазме, ее параметрах и энергобалансе, что является ключевыми факторами, от которых зависят свойства осаждаемой в вакууме пленки [11, 12]. Важность спектроскопии для диагностики и контроля лазерной плазмы заключается в возможности бесконтактного изучения особенностей лазерной эрозии и лазерной плазмы вблизи мишени, пространственной структуры и состава плазмы, процессов в ней [13], что важно также и для других технологических применений лазерной плазмы, например, при создании источников коротковолнового излучения и ионов разной кратности ионизации [14, 15], а также при сверхточной обработке материалов [16].

В данной работе представлены результаты исследования спектров и динамики излучения плазмы лазерного факела галлия и свинца на расстоянии (r) 1 и 7 мм от мишени.

Техника и методика эксперимента

Лазерная плазма во всех случаях формировалась с помощью импульсно-периодического неодимового лазера ($\tau = 20$ нс, $\lambda = 1,06$ мкм, $f = 12$ Гц, $W = 10^8$ – 10^9 Вт/см²). Образцы из особо чистых свинца и галлия находились в вакуумной камере ($P = 3$ – 12 Па). Фокусировка излучения лазера и отбор излучения из зон факела, удаленных от мишени на расстояния $r = 1$ и 7 мм, проводились линзами с $f = 50$ и 11 см соответственно. Угол между направлением лазерного луча и поверхностью мишени составлял 60° , как и угол между направлением отбора излучения факела и нормалью к ее поверхности. Исследование усредненного по времени излучения лазерной плазмы осуществлялось в спектральной области 200–600 нм с учетом относительной спектральной чувствительности системы измерения k_λ , состоящей из монохроматора МДР-2, фотоумножителя ФЭУ-106, самописца КСП-4. Временные характеристики излучения вблизи мишени исследовались с точностью 1–3 нс, при этом использовались электронный линейный умножитель ЭЛУ14-ФС и скоростной осциллограф 6ЛОР-04. Более длительное излучение с удаленных от мишени участков плазмы исследовалось с разрешением во времени 30 нс с помощью импульсного фотоумножителя ФОТОН и осциллографа С1-99. Точность измерения интенсивности была не хуже 10%. Расшифровка спектров проводилась по данным работ [17, 18].

Результаты и их обсуждение

Наиболее интенсивные спектральные линии из усредненных по времени спектров лазерной плазмы Ga при $r = 1$ и 7 мм представлены в таблице, где приведен вклад излучения конкретной линии $\Delta I/k_\lambda$ в суммарную интенсивность линейчатого спектра. Эти значения дают возможность оценить относительную спектральную интенсивность излучения

Вклад интенсивности излучения отдельных спектральных линий в суммарную интенсивность спектра лазерной плазмы галлия

λ , мм	Атом, ион	E_v , эВ	Терм	$\Delta I/k_\lambda$, % $r = 1$ мм	$\Delta I/k_\lambda$, % $r = 7$ мм
417,3	Ga I	3,07	$5s^2S_{1/2}$	29,8	29,8
403,3	Ga I	3,07	$5s^2S_{1/2}$	15,1	14,2
294,4	Ga I	4,31	$4d^2D_{5/2}$	24,6	29,3
287,5	Ga I	4,31	$4d^2D_{3/2}$	12,0	14,1
272	Ga I	4,66	$6s^2S_{1/2}$	2,6	2,9
266,5	Ga I	4,75	$4p^2^4P_{3/2}$	1,6	1,6
250,1	Ga I	5,01	$5d^2D_{5/2}$	2,8	4,1
245	Ga I	5,01	$5d^2D_{3/2}$	1,6	1,3
425,6	Ga II	23,01	—	3,7	0,5
278,1	Ga II	19,21	—	3,4	1,6
337,5	Ga II	23	—	3,0	0,4

плазмы. Кроме того, в таблице представлены энергия верхнего уровня E_v и обозначения соответствующих электронной конфигурации термов атомов и ионов галлия.

Анализ данных таблицы показывает, что для излучения лазерной плазмы чистого галлия переходы с нижних уровней атомов галлия ($E_v = 4,31; 3,07$ эВ) дают 87,4% в суммарную интенсивность спектра при $r = 7$ мм. Вклад большинства спектральных линий атомов возрастает с расстоянием, а для ионов, наоборот, резко падает. Наибольшее увеличение вклада интенсивности (до полутора раз) наблюдается для перехода с уровня $5d^2D_{5/2}$ Ga I, который выполняет роль узкого места рекомбинационного потока. Уменьшение интенсивности ионных линий в пространстве для нижних возбужденных состояний проходит намного медленнее. Также необходимо отметить, что для вырожденных вследствие спин-орбитального взаимодействия уровней $5d^2D_{5/2,3/2}$ Ga I изменение вклада интенсивности излучательных переходов в пространстве проходит с увеличением или уменьшением, в то время как для более обособленных уровней $6s^2S_{1/2}$, $4p^2^4P_{3/2}$ и уровней $4d^2D_{5/2,3/2}$ Ga I такого поведения не наблюдалось. Здесь возможно проявление природы различных возбужденных состояний при улучшении термализации вследствие различия времен жизни.

Таким образом, для диагностики лазерной плазмы рекомендуются спектральные линии 417,3 нм и 294,4 нм, а также линия 250,1 нм Ga I, которая менее интенсивна, но отображает рекомбинацию ионов в плазме. Анализ поведения спектров свинца [19] также указывает на возможность использования для диагностики, кроме резонансной спектральной линии 405,8 нм, широко используемой для диагностики свинца в пламени [20], и спектральную линию 280,2 нм Pb I, значительная интенсивность которой

также относится нами к влиянию рекомбинационных процессов.

Наши предложения по использованию радиационного распада возбужденных состояний атомов, образовавшихся вследствие рекомбинации, вызваны необходимостью автоматизации контроля лазерного напыления тонких пленок [21]. Хотя выбранные спектральные линии и менее интенсивны, но их преимуществом является возможность контроля качества пленок при условии косвенной привязки к ионизированному компоненту лазерной плазмы. Недавние исследования [22] показали, что именно ионы в значительной степени улучшают кристаллическую структуру пленки, а тем самым и ее качество, что важно при получении твердых углеродистых покрытий и не менее важно для возможности улучшения работы оптоэлектрических преобразователей. Кроме того, по стабильности образования ионов можно следить за стабильностью условий лазерной абляции, на чем сделали акцент также авторы работы [23]. При распространении плазмы от $r = 1$ мм к $r = 7$ мм различия в ее параметрах, вызванные неоднородностью условий абляции, несколько уменьшаются [24].

Более детально особенности спектров лазерной плазмы свинца и галлия описаны в наших работах [10, 19, 24, 25]. Представленные далее результаты исследования излучения лазерной плазмы свинца и галлия с разрешением во времени сравниваются между собой. Это позволяет получить некоторые данные относительно энергобаланса и физики лазерного факела. Некоторые осциллограммы излучения спектральных линий из лазерной плазмы перечисленных элементов при $r = 1$ мм представлены на рис. 1. Для большинства спектральных линий Pb I временной ход излучения из лазерного факела при $r = 1$ мм имеет два максимума, первый из которых приходится на время действия лазера. Для свинца (рис. 1) интенсивность излучения ионов сильно уменьшается уже при $t = 30\text{--}40$ нс. Основная масса ионов находится на переднем фронте плазмы. Появление максимумов излучения для исследованных осциллограмм интенсивности спектральных линий подчиняется следующим закономерностям. Первый максимум интенсивности излучения Pb I при $t = 0\text{--}25$ нс появляется тем быстрее, чем меньше энергия верхнего уровня, что соответствует разогреву плазмы, движущейся от мишени, во время действия лазера. Видно, что поглощение лазерного излучения при обратно-тормозном эффекте в плазме имеет место позже, чем образование ионов. Второй максимум интенсивности при $t = 25\text{--}50$ нс появляется тем быстрее, чем больше длина волны перехода. В этом случае проявляется сильное влияние процессов, конкурирующих с излучением. Базовая роль при энергообмене смещается

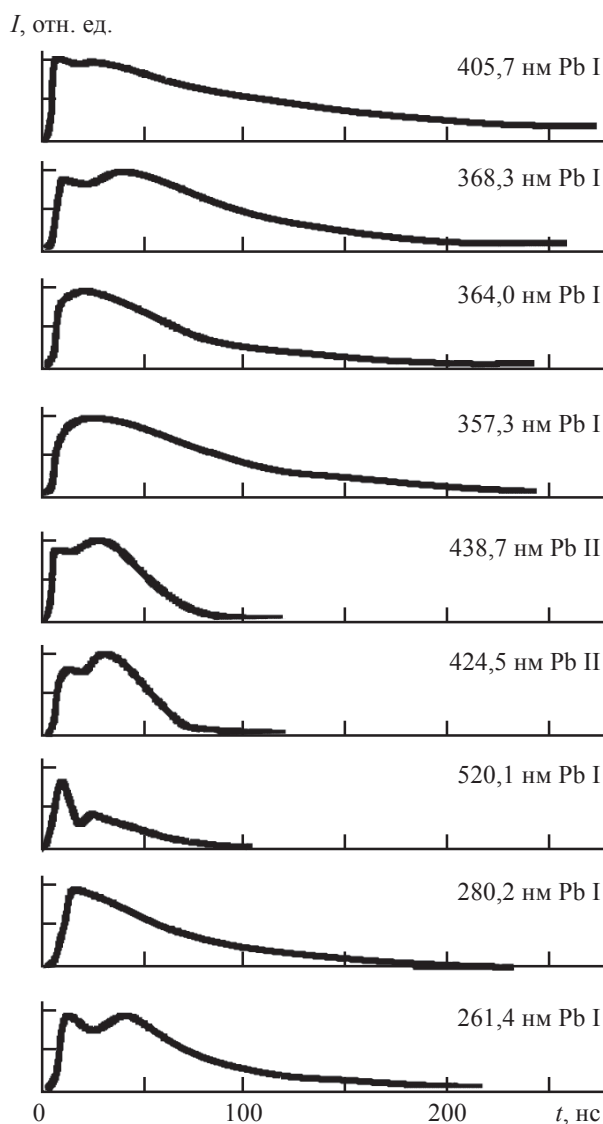


Рис. 1. Осциллограммы интенсивности излучения спектральных линий плазмы лазерного факела свинца при $r = 1$ мм. Обозначены длины волн излучения атомов и ионов.

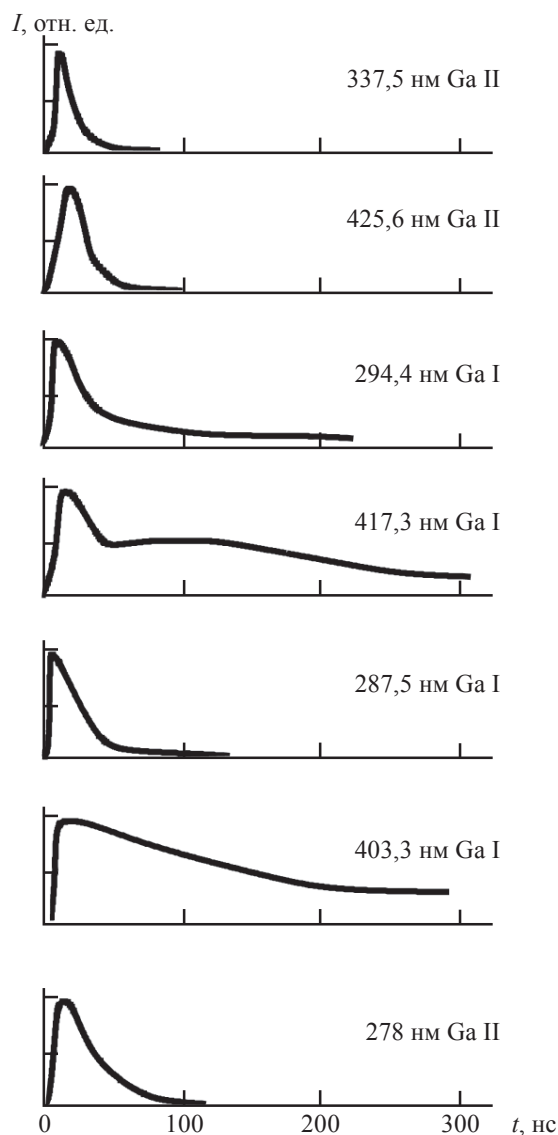


Рис. 2. Осциллограммы интенсивности излучения спектральных линий плазмы лазерного факела галлия при $r = 1$ мм. Обозначены длины волн излучения атомов и ионов.

от фотостимулированных термических к излучательным процессам.

Два максимума в динамике излучения атомов галлия (рис. 2) наблюдаются лишь при переходах с нижних возбужденных состояний. В отличие от свинца интенсивность излучения при действии лазера все время увеличивается как для ионов, так и для атомов, указывая на преобладание теплового механизма эрозии. Излучение на переходах атомов наблюдается дольше, чем для ионов. Максимум интенсивности для спектральных линий наступает тем быстрее, чем меньше длина волны и (из-за относительной простоты энергетической структуры термов атомов и ионов галлия) больше энергия уровня. Сравнительно низкие затраты энергии для плавления и возбуждения [26, 27] обуславливают явно выраженную зависимость энергобаланса плазмы лишь от нагрева и охлаждения. Основная роль при

возбуждении отводится рекомбинационным процессам, причем образование ионов приходится на начальный этап эрозии при расстоянии от мишени менее 1 мм как в случае галлия, так и в случае свинца. Энергии, излучаемой из плазмы галлия и отведенной теплопроводностью в глубь мишени, недостаточно для повторного образования высоковозбужденных состояний, второй максимум при переходах из которых отсутствует. Сравнение высоты первого и второго максимумов на осциллограммах излучательных переходов галлия также свидетельствует о тепловом возбуждении атомов, которые излучают в течение второго максимума. Высота второго максимума относительно первого увеличивается с уменьшением энергии уровня, из которого наблюдается излучательный переход. Также необходимо отметить, что наиболее вероятная причина такого различия в поведении плазмы относится

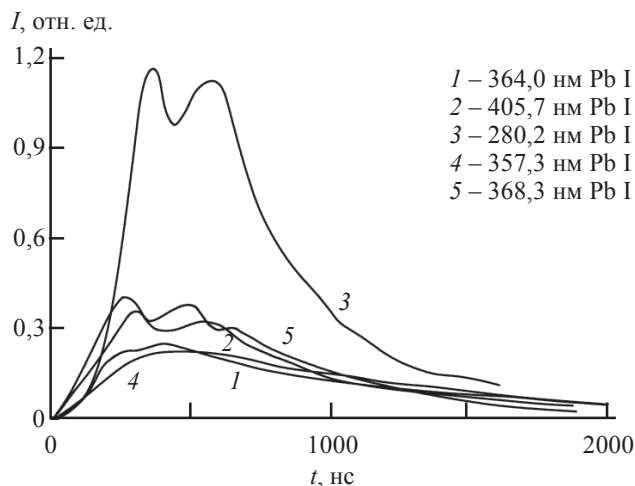


Рис. 3. Осциллограммы интенсивности излучения спектральных линий плазмы лазерного факела свинца при $r = 7$ мм. Обозначены длины волн излучения атомов и ионов.

нами к наблюдению различных ее участков, пролетающих через зону отбора излучения толщиной 0,3 мм со средней скоростью 9 и 12 км/с для галлия и свинца соответственно.

Об эволюции лазерного факела свинца и галлия при распространении до расстояния от мишени 7 мм можно судить по рис. 3 и 4, где представлены некоторые осциллограммы излучения спектральных линий плазмы лазерного факела соответствующих элементов. Видно, что факел свинца (рис. 3) значительно растянут в пространстве, длительность излучения достигает нескольких микросекунд, динамика излучения Pb I значительно усложняется, приобретая вид затухающего колебания. Для галлия (рис. 4) характерны осциллограммы лишь с одним максимумом.

По-видимому, на динамику интенсивности таких излучательных переходов сильно влияют условия, при которых образуются и распадаются возбужден-

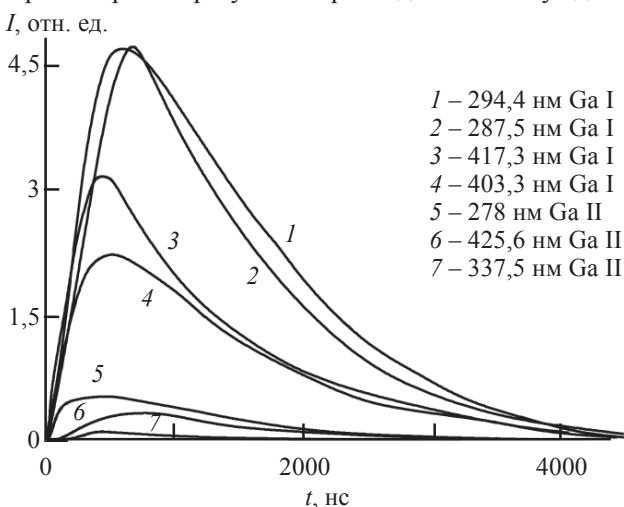


Рис. 4. Осциллограммы интенсивности излучения спектральных линий плазмы лазерного факела галлия при $r = 7$ мм. Обозначены длины волн излучения атомов и ионов.

ные состояния. Первый максимум на осциллограммах излучения Pb I, так же как и для Ga I, появляется в порядке увеличения энергии верхнего возбужденного состояния $E_{\text{в}}$, что свидетельствует об увеличении температуры плазмы от переднего фронта к центральным участкам. Для свинца также хорошо видно похожую динамику интенсивности для спектральных переходов с общим нижним уровнем (кривые 4, 5 на рис. 3). Интенсивность излучения при переходах с общего верхнего уровня изменяется в противофазе (кривые 4, 5 рис. 3). Наблюдаемые колебательные процессы могут быть следствием подогрева в рамках низкоэнергетических нижних уровней и более выраженного самообращения для длин волн 405,7 и 280,2 нм Pb I в центральных участках факела. О скачках сигнала при поглощении плазмой зондирующего излучения упоминается и в работе [12]. Для галлия, судя по осциллограммам (рис. 4), плазма сильно перемешивается (длительность излучения атомов и ионов соизмерима), в то время как для свинца ионы продолжают находиться на переднем фронте плазмы [10].

Судя по осциллограммам излучения плазмы из областей на расстояниях 1 и 7 мм от мишени, свинец испаряется быстрее, чем галлий. Плазма галлия отдалается от мишени медленнее, а затраты энергии для испарения галлия больше, чем для свинца. При отдалении от мишени плазма галлия расширяется и перемешивается быстрее, чем плазма свинца. Перемешиванию плазмы также можно приписать сглаживание неоднородности условий абляции мишени, о котором упоминалось выше. Такое перемешивание должно позитивно влиять на профиль и качество напыляемой пленки, в некоторой степени упреждая разрушение уже сформированных слоев на подставке и в то же время увеличивая подвижность атомов.

Заключение

Проведенные исследования оптических характеристик лазерной плазмы свинца и галлия дают возможность утверждать, что образование лазерного факела и дальнейшая эволюция плазмы обусловлены преобладанием вида энерговода, энергообмена и физико-химическими параметрами материала мишени. Показано, что осциллограммы интенсивности излучения спектральных линий из эрозионной плазмы имеют два максимума. Средняя скорость движения лазерной плазмы составляет 9 и 12 км/с для галлия и свинца соответственно при ширине зоны отбора излучения 0,3 мм. Таким образом, абляция вещества проходит в два этапа: на первом – фотостимулированное образование ионов, при котором, как мы предполагаем, значительная роль отво-

дится процессам, связанным с действием излучения лазера на поверхность мишени, а на втором – термическое разрушение мишени. С разлетом плазмы два максимума излучения трансформируются в один широкий максимум при различной эффективности перемешивания всех составляющих плазму частиц для разных материалов. Кроме того, на динамику излучения лазерной плазмы значительно влияет пространственно избирательный подогрев и самообращение, чем мы объясняем колебания интенсивности излучения атомов свинца на заднем фронте осциллограмм при отдалении зоны отбора от мишени.

Наиболее интенсивные спектральные линии атомов, которые рекомендуется использовать для диагностики лазерной плазмы чистых материалов и соединений: для Pb I ($E_b = 5,74\text{--}4,34$ эВ) $\lambda = 261,4; 280,2; 405,7; 364; 368,3$ нм; для Ga I ($E_b = 4,31\text{--}3,07$ эВ) $\lambda = 287,5; 294,4; 403,3; 417,3$ нм. Вклад интенсивности этих линий в суммарную интенсивность линейчатого спектра превышает 50%. При движении плазмы с $r = 1$ мм до $r = 7$ мм интенсивность излучения большинства спектральных линий атомов возрастает, а ионов падает.

Полученные результаты будут полезны для оптимизации и разработки методов контроля процесса лазерного напыления пленок, в состав которых входит свинец и галлий, с помощью эмиссионной спектроскопии.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Amoruso S., Bruzzese R., Spinelli N., Velotta R.* Characterization of laser-ablation plasmas // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 1999. V. 32. P. R131–R172.
2. *Nemec P., Frumar M.* Chalcogenide-based amorphous thin films prepared by pulsed laser deposition // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. Section 6a.* 2003. V. 5. № 5. P. 1047–1058.
3. *Yi S.S., Kim I.W., Park H.L., Bae J.S., Moon B.K., Jeong J.H.* Luminescence characteristics of pulsed laser deposited ZnGa_2O_4 thin film phosphors grown on various substrates // *Journal of Crystal Growth.* 2003. V. 247. P. 213–218.
4. *Shen W.Z., Perera A.G.U.* Effect of interface states on negative capacitance characteristics in GaAs homojunction far-infrared detectors // *Appl. Phys. A.* 2001. V. 72. P. 107–111.
5. *Ying-Ge Yang, Hong-Lei Ma, Cheng-Shan Xue, Xiao-Tao Hao, Hui-Zhao Zhuang, Jin Ma.* Characterization of GaN films grown on silicon (111) substrates // *Physica B.* 2003. V. 325. P. 230–234.
6. *Caricato A.P., de Sario M., Fernandez M., Ferrari M., Leggieri G., Luches A., Martino M., Montagna M., Prudenzeno F., Jha A.* Chalcogenide glass thin film wavegui-

des deposited by excimer laser ablation // *Applied Surface Science.* 2003. V. 208–209. P. 632–637.

7. *Mah K.W., Castro J., Costello J.T., Kennedy E.T., Lunney J.G., McGlynn E., van Kampen P., Mosnier J.-P.* Comparative study of the expansion dynamics of Ga^+ ions in the laser ablation of Ga and GaN using time-resolved extreme UV absorption spectroscopy // *Applied Surface Science.* 2000. V. 168. P. 150–153.
8. *Jacquot A., Lenoir B., Boffoue M.O., Dauscher A.* Pulsed laser deposition of PbTe films on glass substrates // *Appl. Phys. A.* 1999. V. 69. P. S613–S615.
9. *Klenk M., Schenker O., Alberts V., Bucher E.* Properties of flash evaporated chalcopyrite absorber films and solar cells // *Thin Solid Films.* 2001. V. 387. P. 47–49.
10. *Шуаибов А.К., Дащенко А.К., Шевера И.В.* Оптическая диагностика лазерной плазмы свинца и слоистого кристалла PbGa_2S_4 // *Физика плазмы.* 2001. Т. 27. № 7. С. 658–663.
11. *Chu S.S., Grigoropoulos C.P.* Determination of kinetic energy distribution in a laser-ablated titanium plume by emission and laser-induced fluorescence spectroscopy // *J. Heat. Transfer.* 2000. V. 122. P. 771–775.
12. *Geohegan D.B., Puretzky A.A.* Dynamics of laser ablation plume penetration through low pressure background gases // *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 67. № 2. P. 197–199.
13. *Pu X.Y., Ma W.Y., Cheung N.H.* Sensitive elemental analysis of aqueous colloids by laser-induced plasma spectroscopy // *Applied Physics Letters.* 2003. V. 83. № 16. P. 3416–3418.
14. *Gilgenbach B.Qi.R.M., Jones M.C., Johnston M.D., Lau Y.Y., Wang L.M., Lian J., Doll G.L., Lazarides A.* Diagnostic characterization of ablation plasma ion implantation // *J. of Applied Physics.* 2003. V. 93. № 11. P. 8876–8883.
15. *Vogt U., Frueke R., Wilhein T., Stollberg H., Jansson P.A.C., Hertz H.M.* High-resolution spatial characterization of laser produced plasmas at soft x-ray wavelengths // *Appl. Phys. B.* 2004. V. 78. P. 53–58.
16. *Блонский И.В., Данько А.Я., Кадан В.Н., Орешко Е.В., Пузииков В.М.* Влияние поперечного размера факела лазерно-индуцированной плазмы на процессы обработки материалов // *ЖТФ.* 2005. Т. 75. В. 3. С. 74–80.
17. *Wiese W.L., Martin G.A.* Wavelengths and transition probabilities for atoms and atomic ions: Part II. Transition probabilities // *U. S. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Nat. Stand. Ref. Data Ser.* 1980. № 68 (IV). 406 p.
18. *Шимон Л.Л., Непуйнов Е.И., Голдовський В.Л., Головач Н.В.* Ефективні перерізи збудження галію електронним ударом // *Укр. фіз. журн.* 1975. Т. 20. № 2. С. 232–236.
19. *Шуаибов А.К., Чучман М.П., Шимон Л.Л.* Эмиссионные характеристики лазерной эрозионной плазмы свинца // *ЖТФ.* 2004. Т. 74. В. 2. С. 133–135.
20. *Buckley S.G., Sawyer R.F., Koshland C.P., Lucas D.* Measurements of lead vapor and particulate in flames and post-flame gases // *Combustion and Flame.* 2002. V. 128. P. 435–446.

21. *Ashfold M.N.R., Glaeysens F., Fuge G.M., Henley S.J.* Pulsed laser ablation and deposition of thin films // *Chem. Soc. Rev.* 2004. V. 33. P. 23–31.
22. *Pearce S.R.J., Filik J., May P.W., Wild R.K., Hallam K.R., Heard P.J.* The effect of ion energy on the deposition of amorphous carbon phosphide films // *Diamond and Related Materials.* 2003. V. 12. P. 979–982.
23. *Geyer T.J., Weimer W.A.* Parametric effects on plasma emission produced during excimer laser ablation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // *Applied Spectroscopy.* 1990. V. 44. № 10. P. 1659–1664.
24. *Шуаибов А.К., Чучман М.П., Шимон Л.Л.* Спектро-скопическая диагностика лазерной эрозионной плаз-мы свинца // *Письма в ЖТФ.* 2004. Т. 30. В. 24. С. 49–55.
25. *Шуаибов А.К., Шимон Л.Л., Даценко А.К., Шевера И.В., Чучман М.П.* Оптические характеристики лазерной плазмы галлия // *Физика плазмы.* 2001. Т. 27. № 1. С. 85–88.
26. *Радциг А.А., Смирнов Б.М.* Параметры атомов и ато-марных ионов. М.: Энергоатомиздат, 1986. 344 с.
27. *Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Че-чев В.П.* Свойства неорганических соединений: Спра-вочник. / Под ред. Рабиновича В.А. Л.: Химия, 1983. 392 с.
-