

05;07;11;12

Режимы взаимодействия импульсного лазерного излучения с длиной волны 193 nm с α -фазой оксида алюминия

© В.О. Стояновский, В.Н. Снытников, Н.А. Рудина, В.Н. Пармон

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
630090 Новосибирск, Россия
e-mail: stoyn@catalysis.nsk.su

(Поступило в Редакцию 25 января 2005 г.)

Экспериментально определены пороговые значения мощности лазерного излучения с длиной волны 193 nm и длительностью импульса 15 ns для основных режимов его взаимодействия с α -фазой оксида алюминия. Показано, что увеличение плотности мощности на мишени в диапазоне 0.001–100 MW/cm² меняет при $Q \approx 0.1$ однофотонный режим взаимодействия излучения с веществом на двухфотонный с переходом к сублимации при $Q \approx 5$ и далее к режиму ионизации сублимированных продуктов при $Q \approx 15$ MW/cm². Установлено, что эффективность удаления вещества составляет ~ 10 nm за импульс при плотности мощности $Q \approx 100$ MW/cm².

PACS: 42.62.-b, 81.05.Vx

Введение

Необходимость изучения взаимодействия мощного импульсного излучения лазеров ультрафиолетового (УФ) диапазона (ArF-, KrF-, XeCl- и других систем) с веществом продиктована использованием лазерной абляции в технологиях электронной промышленности, аналитической химии, приготовлении наноматериалов и других приложениях [1,2]. В [3,4] излучение эксимерного ArF-лазера с длиной волны 193 nm использовано для получения спектров лазерной индуцированной люминесценции (ЛИЛ) оксидов SiO₂, Al₂O₃ и материалов на их основе. В этих работах на примере Al₂O₃, содержащего следовые концентрации ионов Sr, было найдено, что спектры испускания даже при высокой плотности мощности возбуждающего излучения фактически соответствуют спектрам люминесценции для низких плотностей мощности, в которых, однако, дополнительно присутствуют линии атомарных и ионизованных элементов. Вопрос о порогах мощности возбуждающего излучения, при переходе через которые меняются режимы взаимодействия излучения с указанными неорганическими диэлектрическими материалами, остался невыясненным.

Целью настоящего исследования явилось выявление на примере α -Al₂O₃ областей плотности мощности импульсного излучения с длиной волны 193 nm, в которых реализуются различные режимы его взаимодействия с оксидными материалами.

Техника и результаты экспериментов

Эксперименты проведены на стенде лазерных спектроскопических измерений Института катализа СО РАН (рис. 1). В качестве источника излучения использовали ArF-лазер с длительностью импульса излучения 15 ns и энергией до 200 mJ при частоте повторения

импульсов до 5 Hz. Плотность мощности излучения на поверхности образца изменяли от 0.001 до 100 MW/cm² с помощью системы калиброванного ослабления пучка и изменения расстояния от объектива до образца. Излучение лазера контролировали измерениями энергии в каждом импульсе. С помощью объектива из кварца КУ-1 с фокусным расстоянием 125 mm луч фокусировали на поверхности образца. Размеры пятна на образце задавали с помощью прямоугольной диафрагмы 0.2 × 5 mm, установленной по оси пучка в области постоянной, с точностью не хуже 5%, интенсивности излучения непосредственно перед образцом. Излучение люминесценции собирали составным объективом из кварца КУ-1 с фокусным расстоянием 85 mm и фокусировали на входную щель светосильного монохроматора МДР-12 (ЛИОМО) и спектроскопической камеры LN/CCD-1100PF/UV (Princeton Instruments, США). Участок спектра длиной до 120 nm регистрировали за один импульс лазера с временной экспозицией 30 ms.

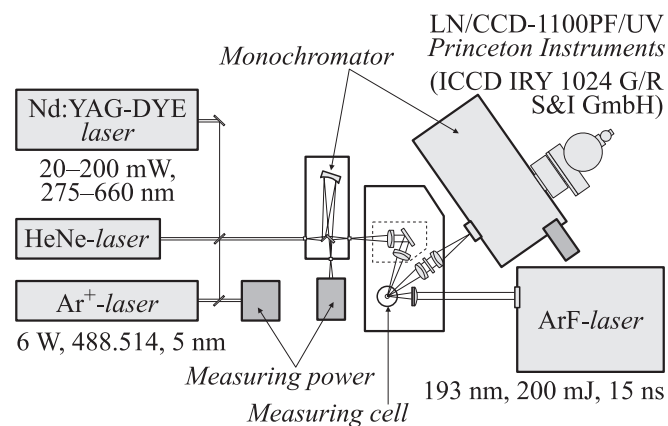


Рис. 1. Схема экспериментального стенда спектроскопических измерений по изучению лазерно-индуцированной люминесценции ультрадисперсных частиц и массивных катализаторов.

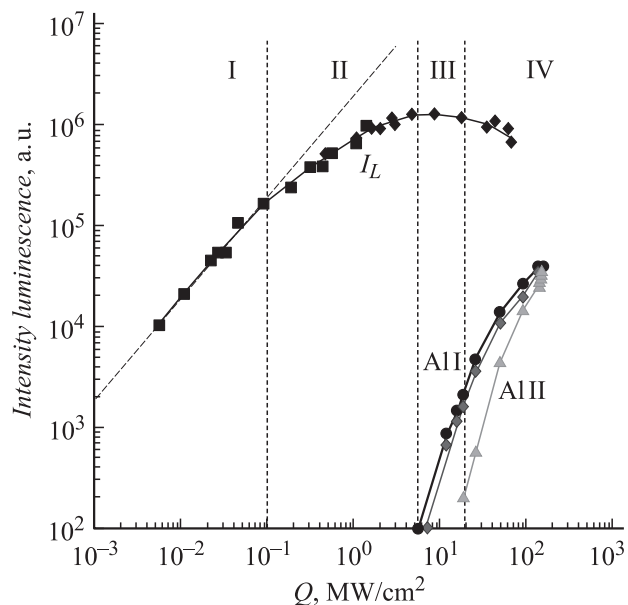


Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесценции в R -линиях Cr^{3+} , линий AI I атомарного и AI II однократно ионизованного алюминия от плотности мощности Q лазерного излучения.

Рассеянное излучение лазера отфильтровывали диэлектрическим зеркалом с коэффициентом пропускания 5% на длине волны $\lambda = 193$ нм при ширине полосы пропускания 20 нм. С целью подавления излучения высших порядков дифракционной решетки для длин волн $\lambda \geq 275$ нм применяли стандартные стеклянные фильтры ПС-11 и ЖС-4. В качестве эталонных источников спектральных линий использовали ртутную и неоновую лампы.

В экспериментах использованы монокристалл рубина с содержанием 0.0148 mass.% Cr^{3+} и образцы дисперсной α -фазы оксида алюминия с примесью 0.0063 mass.% Cr^{3+} , спрессованной в таблетки [3,4]. Частицы оксида в таблетках имели размеры 1–10 μm . Исходные гидроксиды алюминия, использованные для приготовления образцов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержали в качестве примесей Si — 0.57, Fe — 0.024, Cr — 0.0063, Na — менее 0.001 mass.%. Содержание других примесей не превышало 0.001 mass.%. Рентгенофазовый анализ образцов выполнен на дифрактометрах URD-63 и HZG-4 (Германия). Измерения толщины слоя, который испарялся излучением ArF-лазера, были проведены на сканирующем атомно-силовом микроскопе СММ-2000Т (Россия). Для получения микрофотографий поверхности образцов был использован растровый электронный микроскоп BS-350 фирмы „Tesla“ (Чех.).

Спектры испускания и ЛИЛ монокристалла рубина и таблетированного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ приведены в [3,4]. Зависимости интенсивности люминесценции R -линий Cr^{3+} , линий AI I атомарного (309.27–308.2 и 396.1–394.4 нм) и AI II однократно ионизованного (281.6 и 358.65 нм)

алюминия от плотности мощности лазерного излучения представлены на рис. 2. На зависимости интенсивности люминесценции R -линий явно выделяются четыре области: I — до 0.1, II — 0.1–5, III — 5–15 и IV — более 15 MW/cm^2 . В области I интенсивность люминесценции в R -линии растет линейно. В области II интенсивность I_L R -линий увеличивается по степенному закону $I_L \propto (Q)^{1/2}$ вплоть до 5 и достигает своего максимума при 5–7 MW/cm^2 . В области III одновременно с появлением линий AI I атомарного алюминия при 5 MW/cm^2 интенсивность R -линий начинает уменьшаться. При значениях плотности мощности излучения $Q \geq 15 \text{ MW}/\text{cm}^2$ (область IV) появляются линии AI II при 281.6 и 358.65 нм однократно ионизованного алюминия. В этой же области в спектре испускания рубина идентифицированы также линии возбужденных

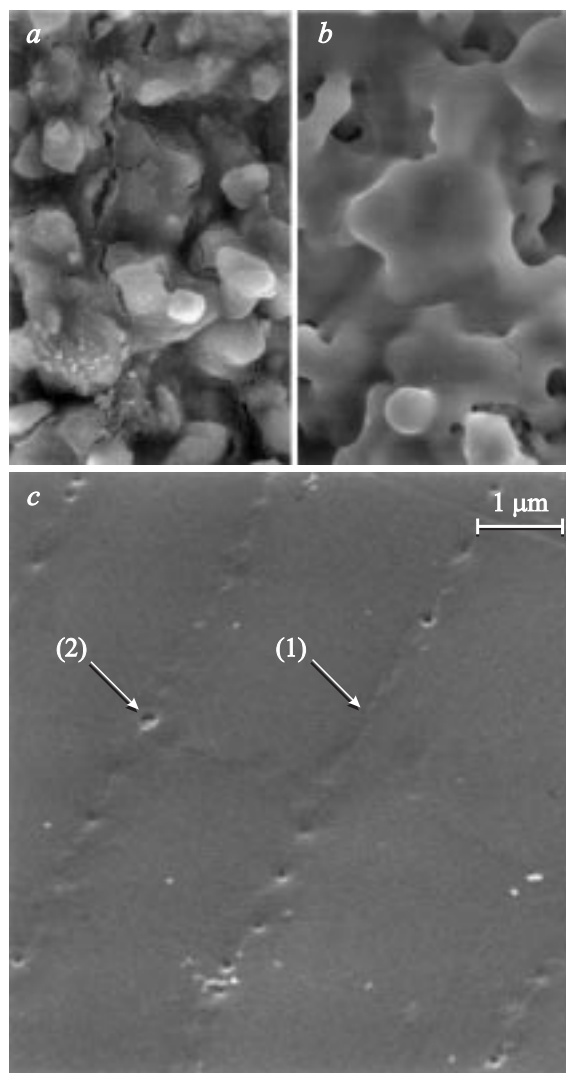


Рис. 3. Растровая электронная микроскопия участков поверхности таблетированного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ до (a) и после (b) облучения 100 импульсами с $Q = 150 \text{ MW}/\text{cm}^2$, (c) поверхность монокристалла после воздействия 100 импульсов излучения с $Q = 80 \text{ MW}/\text{cm}^2$.

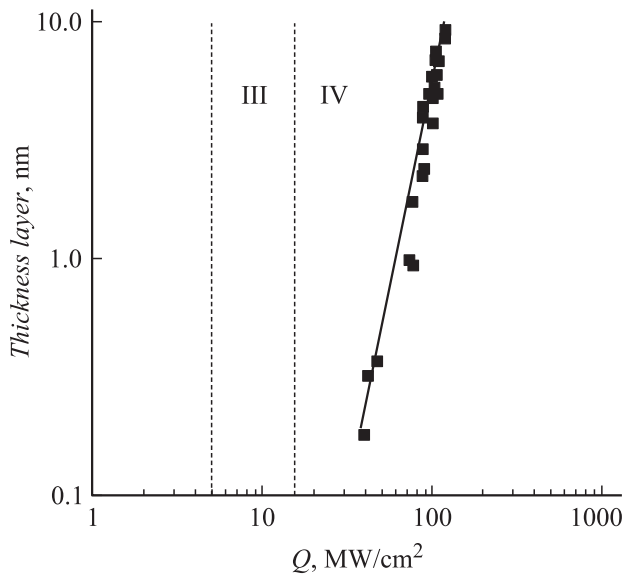


Рис. 4. Зависимость толщины слоя, удаляемого за импульс излучения с поверхности монокристалла, от плотности мощности Q лазерного излучения.

атомов С, Са, Si, Cr. Полученные с помощью растрового электронного микроскопа микрофотографии участков поверхности таблетированного α - Al_2O_3 до и после облучения в режиме IV приведены на рис. 3 вместе с микрофотографией поверхности монокристалла после воздействия излучения. Данные измерений толщины слоя удаленного вещества, усредненного по 100–2000 импульсам в зависимости от плотности мощности, для поверхности монокристалла приведены на рис. 4.

Обсуждение

Люминесценция катионов хрома Cr^{3+} в рубине — одной из наиболее известных форм α -оксида алюминия, послужившей основой для классических лазерных систем, — связана с узкими, запрещенными по спину (переход квартет–дублет) хорошо идентифицированными переходами. Особенности в поглощении излучения ионами Cr^{3+} в рубине обусловлены наличием четырех спиновых квартетов: ${}^4A_2(t^3)$, ${}^4T_2(t^2e)$ и два 4T_1 . Широкие полосы $U^4A_2(t^3) \rightarrow {}^4T_2(t^2e)$ и $Y^4A_2 \rightarrow a^4T_1$ в видимой области и переход ${}^4A_2 \rightarrow b^4T_1$ в ультрафиолетовой области спектра связаны с переходами из основного уровня 4A_2 с $\Delta S = 0$. В коротковолновой полосе с переносом заряда при $\lambda \leq 200$ nm найденный в [5] квантовый выход люминесценции составил 0.85–0.95, что указывает на переход практически всех электронов с верхних возбужденных состояний на излучающий метастабильный уровень 2E . Квантовый выход люминесценции не зависит от концентрации Cr^{3+} , если последняя ниже 0.145 mass.% [6]. Таким образом, по зависимости интенсивности люминесценции в R -линиях ионов Cr^{3+}

в α - Al_2O_3 можно судить о механизме передачи энергии от поглощенных квантов света электронам кристаллической решетки.

Согласно нашим измерениям величина квантового выхода люминесценции примесных ионов Cr^{3+} неизменна при малых значениях плотности мощности излучения на мишени вплоть до $Q = 0.1 \text{ MW/cm}^2$, что указывает на однофотонный режим поглощения излучения в области I (рис. 2). Если предположить переход в теплоту всей энергии лазерного импульса [7], оценка максимально возможного при этом изменения температуры на поверхности образца даст $\Delta T \approx 5 \text{ K}$ ($Q = 0.1 \text{ MW/cm}^2$, $\alpha \approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$ — показатель поглощения, $\tau_n = 15 \text{ ns}$, $\chi = 0.14 \text{ cm}^2/\text{s}$ — температуропроводность) с характерным временем остывания $\tau \approx 1/(\alpha^2\chi) \approx 70 \text{ ns}$. Тем самым уже на времени в десятки микросекунд после импульса излучения влиянием нагрева образца на результаты спектральных измерений при указанных и меньших плотностях мощности можно пренебречь. Удаление вещества с поверхности образца, как следует из рис. 4, в этом режиме не происходит.

Для областей II–IV на рис. 5 показана расчетная зависимость глубины поглощения излучения $\delta(Q) = \alpha^{-1}(Q)$ в α - Al_2O_3 от плотности мощности излучения. Согласно результатами работы [8], $\alpha(Q)[\text{cm}^{-1}] = (5.3 \pm 2.6) \times 10^3 + (3.2 \pm 1.6) \cdot 10^2 Q[\text{MW/cm}^2]$, где второе слагаемое обусловлено двухфотонными процессами. Эти процессы увеличивают долю энергии, которая идет на нагрев поверхностного слоя и которая связана с электронами, попавшими в зону проводимости. На этом же рис. 5 приведен прирост температуры $\Delta T(Q)$ на

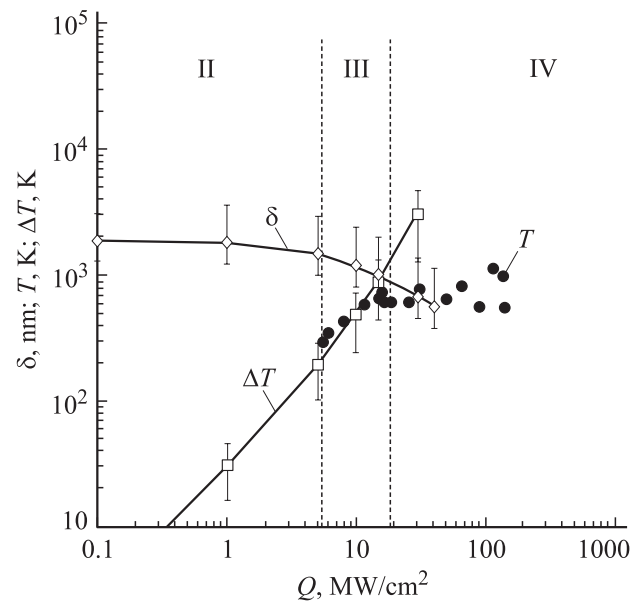


Рис. 5. Зависимость от плотности мощности излучения Q глубины δ -поглощения излучения с $\lambda = 193$ nm в α -оксиде алюминия, прирост температуры ΔT_{surf} на поверхности образца к концу лазерного импульса и измеренной температуры сублимируемого вещества T .

поверхности образца к концу лазерного импульса, рассчитанный с учетом объемного поглощения $\alpha(Q)$. Для расчета поля температур в поверхностном слое использовали решение системы уравнений теплопроводности с учетом объемного поглощения лазерного излучения в поверхностном слое вещества [7]:

$$dT/dt = \chi \Delta T + (\rho C_p)^{-1} \alpha(Q) Q(r, t),$$

$$\chi (\partial T / \partial z)_{z=0} = 0,$$

где последнее граничное условие определяет отсутствие теплообмена вещества с окружающей средой, $Q(r, t)$ — распределение интенсивности света в конденсированной среде ($z \geq 0$), $\chi = k / \rho C_p$ — температуропроводность, величины ρ , C_p , k в данном приближении не зависят от температуры.

Расчет влияния нагрева поверхностного слоя, где происходит поглощение излучения, на интенсивность люминесценции в R -линиях с использованием полученной ранее [4] аппроксимации температурной зависимости $I_L(T) \sim I_0 \exp[-0.015(T - 293)]$ в области $T = 293 - 773$ К показал, что насыщение и последующий спад интенсивности люминесценции в областях II–III не связаны с нагревом поверхностного слоя. Максимальный расчетный прирост температуры на поверхности к концу лазерного импульса при $Q = 5 \text{ MW/cm}^2$ составляет $\Delta T \approx 340$ К (рис. 5). Таким образом, можно полагать, что основным механизмом, приводящим к отклонению от линейного закона интенсивности люминесценции в R -линиях в областях II–III, является двухфотонный режим поглощения.

Появление в области III линий AII возбужденных атомов алюминия в газовой фазе указывает на начало сублимации вещества с поверхности. При этом возможны как фотоабляция с разрушением материала посредством разрыва в нем химических связей под действием квантов света при сохранении достаточно низкой температуры облучаемой поверхности, так и термоабляция, вызванная возгонкой вещества с поверхности при быстром нагреве материала на поверхности.

Отношение интенсивностей двух линий от возбужденных одноптипных атомов при локальном термодинамическом равновесии в среде определяется выражением [9]:

$$I_1/I_2 = (A_2 g_2 / \lambda_2 g_{02}) (\lambda_1 g_{01} / A_1 g_{01}) \times \exp[-1.438 \cdot 10^7 (E_2 - E_1) / T], \quad (1)$$

где T — температура газа (К), λ_1 и λ_2 длины волн атомных переходов, g_2 , g_{20} и g_1 , g_{10} — статистические веса верхнего и нижнего уровней атомных переходов, A_2 и A_1 — коэффициенты Эйнштейна вероятности переходов, E_2 и E_1 (cm^{-1}) — разность энергий верхнего и нижнего уровней атомных переходов. Используя это соотношение, можно оценить температуру в сублимированном веществе по соотношению интенсивности линий AII при $\lambda_2 = 396.152 \text{ nm}$ ($g_2 = 2$, $g_{20} = 4$,

$A_2 = 0.98 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$) и $\lambda_1 = 394.40 \text{ nm}$ ($g_1 = 2$, $g_{10} = 2$, $A_1 = 0.493 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$). Найденная таким образом температура T сублимированного вещества в зависимости от плотности мощности излучения показана на рис. 5. Так как характерное время излучательной рекомбинации возбужденных атомов $\tau_{\text{rec}} = 10^{-7} - 10^{-8} \text{ s}$ меньше времени разлета и остывания сублимированного вещества $\tau_p = d/v \approx 10^{-6}$ ($d = 10^{-1} \text{ cm}$ — размеры светового пятна на образце, $v \approx 10^5 \text{ cm/s}$ — скорость разлета для температур испарения Al_2O_3), для оценки его температур можно использовать спектры, полученные при большом времени экспозиции. Как видно из этого рисунка, на границе областей II–III при $Q \approx 5 \text{ MW/cm}^2$ температура сублимированного материала близка к расчетной $T \approx 300$ К; в области III она растет, не превышая $T \approx 600$ К при $Q \approx 15 \text{ MW/cm}^2$ на границе области IV. Относительно невысокое значение температуры сублимированного материала, существенно меньшее температуры испарения 3803 К оксида алюминия, указывает на преимущественное протекание фотоабляции в области III. Отметим, что расчетная температура поверхности к концу лазерного импульса достигает значения $T_{\text{surf}} = 1600$ К лишь в области IV при $Q \geq 16 \text{ MW/cm}^2$, в то время как экспериментальное значение температуры газа не превышает $T \approx 1000$ К. Как следует из рис. 4, в режиме фотоабляции характерная толщина удаляемого за импульс излучения вещества не превышает одного монослоя. Это позволяет говорить о том, что в области III осуществляется десорбция отдельных атомов с поверхности образца в окружающий газ.

Повышение плотности мощности излучения на образце до значений $Q > 15 \text{ MW/cm}^2$ в области IV приводит к эффективной сублимации вещества с характерными значениями толщины слоя удаленного вещества $\Delta \sim 8 - 10 \text{ nm}$ за импульс при $Q \approx 100 \text{ MW/cm}^2$ (рис. 4). В этой области происходит частичная ионизация сублимированного вещества, что фиксируется по появлению линий AIII ионов алюминия при $Q = 15 \text{ MW/cm}^2$. Однако даже в случае образования плазмы не происходит экранировки лазерного излучения от поверхности образца, так как плотность электронов плазмы n_e не превышает критическое для $\lambda = 193 \text{ nm}$ значение $n_e \ll n_{ec193nm} \approx 4 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Поэтому при высоких плотностях мощности регистрируемый спектр испускания состоит из спектра люминесценции твердого вещества и спектра возбужденных и ионизованных продуктов абляции [3,4]. При этом, если определить температуру образца из соотношения интенсивностей люминесценции в R -линиях $I_{R2} I_{R1} \sim \exp(-\delta E_r / kT)$, где $\delta E_r = 29.1 \text{ cm}^{-1}$ — спектральный сдвиг между R -линиями, то измеренное экспериментальное значение соответствует температуре образца $T \approx 370$ К для спектров испускания, полученных при комнатной температуре и плотности мощности излучения $Q \approx 50 \text{ MW/cm}^2$. Согласно расчетному профилю температуры, основной вклад в люминесценцию на времени до $t \approx 200 \mu\text{s}$ в этих

условиях вносят ненагретые и расположенные в глубине на $1-2\ \mu\text{m}$ от поверхности слои вещества.

Полученные на РЭМ микрофотографии участков поверхности таблетированного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ после облучения также указывают на наличие в режиме IV интенсивной сублимации материала и его частичное переосаждение на поверхности в виде частиц нанометрового размера, что ведет к заглаживанию поверхности образца (рис. 3). На поверхности монокристалла в результате последовательного удаления вещества наряду со сглаживанием поверхности происходит формирование характерной „сетки“ и „кратеров“. Вероятнее всего, появление „сетки“ и „кратеров“ связано с дефектами кристаллической структуры исходного монокристалла, на которых происходит более интенсивное поглощение излучения.

Выводы

В работе экспериментально установлены пороговые значения мощности лазерного излучения с длиной волны $193\ \text{nm}$ для основных режимов его взаимодействия с α -фазой оксида алюминия в диапазоне $0.001-100\ \text{MW}/\text{cm}^2$. Показано, что увеличение плотности мощности Q лазерного излучения на мишени переводит при $Q \approx 0.1$ однофотонный режим взаимодействия излучения с веществом на двухфотонный с переходом к сублимации вещества при $Q \approx 5$ и далее к режиму ионизации сублимированного вещества при $Q \approx 15\ \text{MW}/\text{cm}^2$. Найдено, что при плотностях мощности $Q \approx 100\ \text{MW}/\text{cm}^2$ эффективность удаления вещества составляет $8-10\ \text{nm}$ за импульс.

Полученные данные позволяют использовать излучение с плотностью мощности, соответствующей однофотонному режиму взаимодействия излучения с Al_2O_3 для неразрушающей диагностики оксида алюминия и веществ, адсорбированных на поверхности этого оксида, путем регистрации спектров их люминесценции.

Работа частично поддержана грантом программы „Ведущие научные школы“ НШ-1484.2003.2, программой Отделения по химии 8.23, а также грантом РФФИ 02-03-33351а, руководителя которого, Г.М. Жидомирова, авторы благодарят за полезное обсуждение ряда вопросов по теме работы.

Авторы признательны А.В. Натровой за помощь в проведении измерений на атомно-силовом микроскопе СММ-2000Т.

Список литературы

- [1] Анисимов С.И. // УФН. 2002. Т. 172. № 3. С. 301–332.
- [2] Georgiou S., Koubenakis A. // Chem. Rev. 2003. Vol. 103. N 2. P. 349–393.
- [3] Снытников В.Н., Стояновский В.О. // ДАН. 2003. Т. 392. № 4. С. 501–505.
- [4] Снытников В.Н., Стояновский В.О., Пармон В.Н. // Кинетика и катализ. 2005.

- [5] Грум-Гржимайло С.В. и др. Спектроскопия кристаллов. М., 1966. С. 211–214.
- [6] Геворкян В.А. и др. Спектроскопия кристаллов. М., 1970. С. 280–283.
- [7] Коротеев Н.И., Шумай И.Л. Физика мощного лазерного излучения. М., 1991.
- [8] Apel O., Mann K. // Appl. Opt. 2000. Vol. 39. N 18. P. 3165–3169.
- [9] Подгорный И.М. Лекции по диагностике плазмы. М., 1968.