

05:06:07

Оптические характеристики лазерной плазмы кадмия и слоистого кристалла CdAl_2Se_4

© А.К. Шуаибов, Л.Л. Шимон, М.П. Чучман

Ужгородский государственный университет,
88000 Ужгород, Украина

(Поступило в Редакцию 29 июня 2000 г.)

Приводятся результаты исследования спектральных и временных характеристик излучения лазерной плазмы кадмия и кристалла CdAl_2Se_4 , получаемой при помощи Nd^{3+} лазера с мощностью генерации в области фокусировки $1-2 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$ и длительностью импульсов 20 ns. Наиболее интенсивными в спектре излучения лазерного факела были линии Cd I с 6^3S_1 - и 5^3D_2 -состояний. Узким местом рекомбинационного потока являлись энергетические уровни Cd II ($5^2D_{5/2}$; $E_{\text{ур}} = 20.11 \text{ eV}$) и Cd I ($8^3D_{1,3}$; $E_{\text{ур}} = 8.60-8.65 \text{ eV}$). Средняя температура электронов в плазме лазерного факела составляла 0.64 eV. Высокая скорость рекомбинационного заселения верхнего уровня для линии 508.6 nm Cd I может быть связана с эффективным заселением состояния 6^3S_1 через промежуточные состояния отрицательного иона Cd^- с энергиями 6.82 и 7.24 eV.

Введение

Кадмий служит важным составляющим элементом некоторых кристаллов, широко применяемых в микроэлектронике для лазерного напыления тонких пленок сложного состава [1]. Результаты масс-спектральной диагностики лазерной плазмы на основе монокристаллов CdGa_2S_4 и CdGa_2Se_4 , которая формировалась под действием $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ лазера ($\geq 10^9 \text{ W/cm}^2$) приведены в [2]. Важную информацию о параметрах такой лазерной плазмы, необходимую для оптимизации процесса получения качественных пленок, может давать и ее оптическая диагностика [3,4]. Такие эксперименты позволяют определять n_e , T_e , концентрации возбужденных (метастабильных) атомов и ионов в лазерной плазме сложного состава. Поскольку спектры излучения лазерной плазмы кристаллов достаточно сложные [5], то в некоторых случаях для точной их расшифровки и более полного исследования особенностей взаимодействия лазерного излучения с кристаллами важное значение имеют оптические характеристики лазерной плазмы на основе отдельных составляющих кристалла (металла или полупроводника).

Оптические характеристики лазерной плазмы на основе кристаллов типа Cd-Al-S(Se), которая формируется при сравнительно низкой удельной мощности в точке фокусировки неодимового лазера ($\leq 10^9 \text{ W/cm}^2$), ранее не изучались. Количественные данные о характере распределения интенсивности излучения плазмы лазерного факела кадмия и параметрах его плазмы (при мощности 10^9 W/cm^2 $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ лазера) нам неизвестны.

В настоящей работе приводятся результаты исследования оптических характеристик лазерной плазмы кадмия и слоистого кристалла CdAl_2Se_4 , формируемой с помощью $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ лазера умеренной мощности.

Условия эксперимента

Лазерная плазма формировалась в вакууме при помощи импульсно-периодического $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ лазера ($\lambda = 1.06 \mu\text{m}$, $\tau = 20 \text{ ns}$) с удельной мощностью в точке фокусировки $1-2 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$. Вакуумная камера с мишенями откачивалась до 3–12 Pa. В экспериментах использовался особо чистый кадмий с содержанием металлов-примесей, не превышающем $10^{-2}-10^{-4}\%$. Соединение CdAl_2Se_2 применялось в виде слоистого кристалла. Содержание примесей в кристалле не превышало $10^{-4}-10^{-6}\%$. Методика получения и очистки слоистого кристалла аналогична используемой в [2]. Излучение лазерной плазмы исследовалось с помощью монохроматора МДР-2, фотоумножителя ФЭУ-106 и самописца КСП-4. Система монохроматор + ФЭУ калибровалась в области 200–600 nm по излучению банд-лампы СИ8-200 и водородной лампы ДВС-25. Точность регистрации интенсивности излучения была не хуже 3–5%. Временные характеристики плазмы ядра лазерного факела (при удалении точки сбора излучения от поверхности на расстояние $r \leq 1 \text{ mm}$) исследовались при помощи электронного линейного умножителя ЭЛУ 14-ФС и скоростного осциллографа 6 ЛОР-04. Для регистрации более длительных импульсов излучения ($\tau \geq 1 \mu\text{s}$) из плазмы лазерного факела ($r \geq 3-5 \text{ mm}$) применялся импульсный ФЭУ "Фотон" и осциллограф СИ-99. Временное разрешение в этом случае составляло 20–30 ns. Расшифровка спектров излучения проводилась по данным [6–8].

Спектральные и временные характеристики излучения

Обзорный спектр излучения лазерной плазмы кадмия представлен на рис. 1. Результаты расшифровки спектра, относительные интенсивности спектральных линий Cd I и Cd II и энергии верхних энергетических состояний приведены в табл. 1. В последней колонке табл. 1

Таблица 1. Спектр излучения лазерной плазмы кадмия

№	λ , nm	Атом, ион	$E_{ур}$, eV	Переход	J/k_λ , а.у.	$\Delta J/k_\lambda$, %
1	508.6	CdI	6.39	$5^3P_2-6^3S_1$	1.00	21
2	480.0	CdI	6.39	$5^3P_1-6^3S_1$	0.60	13
3	467.8	CdI	6.39	$5^3P_0-6^3S_1$	0.20	5
4	441.3	CdI	6.61	$5^3P_1-6^3S_0$	–	–
5	361.1	CdI	7.37	$5^3P_2-5^3D_2$	0.70	15
6	346.7	CdI	7.37	$5^3P_1-5^3D_{2,1}$	0.25	5
7	340.4	CdI	7.37	$5^3P_0-5^3D_1$	–	–
8	326.1	CdI	3.80	$5^1S_0-5^3P_1$	0.20	5
	+ 325.3	CdI	7.76	$5^3P_2-7^3S_1$		
9	313.3	CdI	7.76	$5^3P_1-7^3S_1$	0.03	< 2
10	308.1	CdI	7.76	$5^3P_0-7^3S_1$	0.02	5
11	298.1	CdI	8.10	$5^3P_2-6^3D_{3,2}$	0.25	5
12	288.1	CdI	8.10	$5^3P_0-6^3D_{2,1}$	0.15	< 5
13	283.7	CdI	8.10	$5^3P_0-6^3D_1$	0.05	< 2
14	276.7	CdI	8.44	$5^3P_2-7^3D_{3,2}$	0.20	5
	+ 274.9	CdII	10.28	$5^2P_{3/2}-6^2S_{1/2}$		
15	266.8	CdI	8.44	$5^3P_1-7^3D_2$	0.05	< 2
16	266.0	CdI	8.60	$5^3P_2-8^3D_3$	0.05	< 2
17	255.3	CdI	8.65	$5^3P_0-8^3D_1$	0.10	2
	+ 254.5	CdI	8.60			
18	231.3	CdII	11.12	$5^2P_{3/2}-5^2D_{5/2}$	0.10	< 5
19	228.8	CdI	5.41	$5^1S_0-5^1P_1$	0.30	7
20	226.5	CdII	9.26	$5^2S_{1/2}-5^2P_{1/2}$	0.25	5
	+ 226.7	CdI	5.47			

приводятся величины $\Delta J/k_\lambda$, представляющие собой отношения интенсивности отдельной спектральной линии к суммарной интенсивности линейчатого излучения лазерной плазмы кадмия в области 200–600 nm.

Линии излучения CdI, CdII наблюдались на фоне слабого непрерывного излучения. Ионы кадмия более высокой кратности ионизации в спектрах отсутствовали. Наиболее интенсивными были линии CdI: 508.6, 479.9 nm с уровня 6^3S_1 ($E_{ур} = 6.39$ eV) и $\lambda = 361.1$ nm (верхний уровень 5^3D_3 с $E_{ур} = 7.37$ eV). Интенсивность резонансной линии CdI ($\lambda = 326.1$ nm) было довольно низкой, что, вероятно, связано со значительным самопоглощением в лазерной плазме. Основным механизмом заселения возбужденных состояний ионов и атомов металлов в эрозионной плазме, расширяющейся в вакуум, считается механизм электрон-ионной рекомбинации (например, $Cd^+ + e + e - Cd^* + e$) [4,9]. Поэтому по данным табл. 1 возможно определение узких мест рекомбинационного потока, движущегося вниз по энергетическим уровням CdII и CdI. Узким местом рекомбинационного потока (наиболее высоко расположенным энергетическим состоянием иона или атома, с которого фиксируется излучение спектральных линий [4]) для лазерной плазмы кадмия были состояния $5^2D_{5/2}$ CdII ($E_{ур} = 20.11$ eV) и $8^3D_{1,3}$ ($E_{ур} = 8.60-8.65$ eV).

Исходя из полученного распределения величин J/k_λ спектральных линий CdI в плазме лазерного факела кадмия, была измерена средняя температура электронов. Величина T_e определялась по методу отношения интенсивности линий [10]. Вероятности переходов для линий CdI взяты из [11,12]. В связи с небольшим разбросом значений $E_{ур}$ для линий CdI ($\Delta E \leq 2$ eV) определение величины T_e проводилось по углу наклона зависимости логарифма отношения интенсивностей спектральных

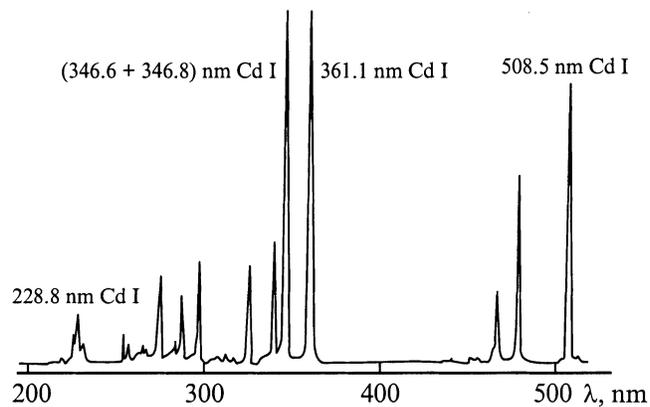


Рис. 1. Обзорный спектр излучения плазмы лазерного факела с поверхности кадмия ($r = 7$ mm).

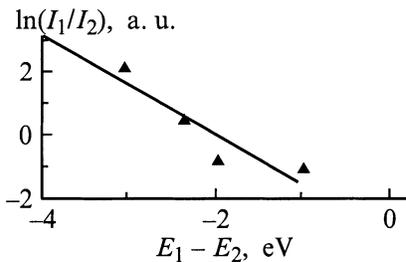


Рис. 2. Зависимость отношения интенсивностей спектральных линий CdI от величины разницы энергий верхних уровней.

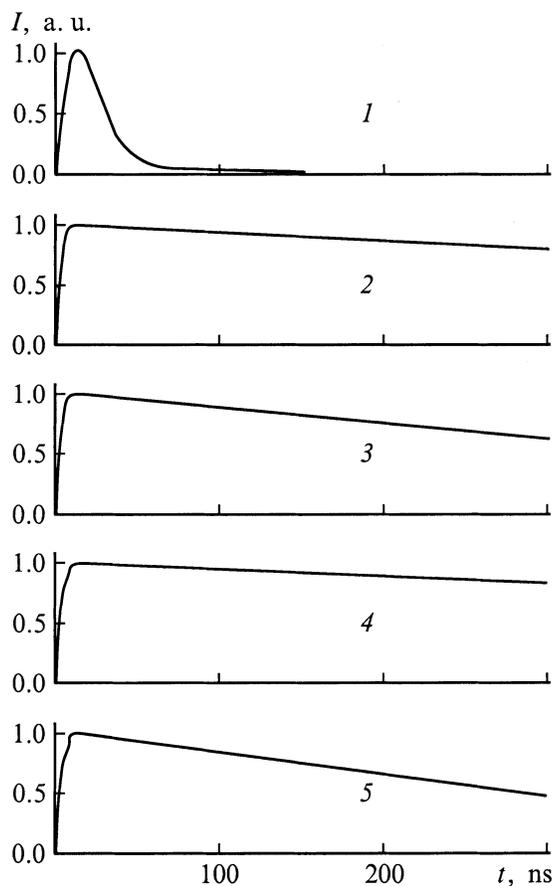


Рис. 3. Осциллограммы излучения спектральных линий CdI из плазмы ядра лазерного факела ($r = 1$ мм): 508.6 (1), 479.9 (2), 467.8 (3), 361.1 (4), 346.7 nm (5).

линий CdI от разницы энергий их верхних уровней (рис. 2). Из-за самопоглощения в лазерной плазме в отношении интенсивности линий CdI резонансная линия не включалась, что позволило получить удовлетворительный разброс точек на рис. 2.

На рис. 3 приведены осциллограммы излучения наиболее интенсивных спектральных линий CdI из ядра лазерного факела кадмия ($r = 1$ мм). Все осциллограммы характеризовались передним фронтом длительностью 5–15 ns, а задний фронт для большинства линий

был практически линейным, спадающим со скоростью 5–15% J_{max} за 100 ns. Для $\lambda = 508.6$ nm скорость спада на линейном участке заднего фронта осциллограммы достигала 3% J_{max} за 1 ns, что было значительно выше, чем для других линий CdI. Вероятности переходов для $\lambda = 508.6$ и 479.9 nm близки между собой: соответственно $1.56 \cdot 10^{-8}$ и $1.41 \cdot 10^{-8} s^{-1}$ [11]. Нижнее состояние для линии 508.6 nm CdI метастабильное с временем жизни 130 s, а для нижнего состояния линии с $\lambda = 479.9$ nm — $\tau_{ik} = 2.4 \cdot 10^{-6} s$ [12]. Поэтому причиной малой длительности импульса излучения и высокой скорости спада интенсивности на заднем фронте (а значит, и короткого времени соответствующего рекомбинационного процесса заселения, приводящего к излучению $\lambda = 508.6$ nm CdI [4]) может быть эффект самоограничения длительности импульса излучения, связанный с метастабильностью нижнего энергетического уровня. Но уровень 5^3P_2 является нижним и для $\lambda = 361.1$ nm CdI с положим задним фронтом, в этом случае величина τ_{ik} близка к соответствующим данным для линий 508.6 и 479.9 nm. Поэтому основные причины такого различия длительностей для $\lambda = 508.6$ nm и других интенсивных линий CdI связаны с особенностями заселения их верхних энергетических состояний. На особенности возбуждения CdI (6^3S_1) медленными электронами впервые было обращено внимание в [13], где показано, что его возбуждение в припороговой области энергий электронов (≤ 8.00 eV) осуществляется исключительно через промежуточное состояние Cd^- ($E_{up} = 6.82$ eV), полуширина которого равна 0.68 eV. Обнаружено также и более высоколежащее промежуточное состояние отрицательного иона Cd^- с энергией 7.24 eV [13]. Поэтому наиболее вероятной причиной высокой интенсивности и скорости заселения верхнего уровня для $\lambda = 508.6$ nm CdI является высокая

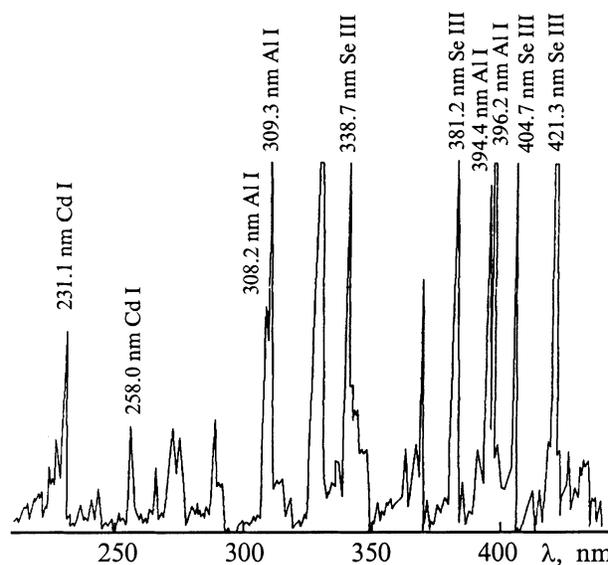


Рис. 4. Спектр излучения плазмы лазерного факела с поверхности кристалла $CdAl_2Se_4$ ($r = 7$ мм).

Таблица 2. Спектр излучения лазерной плазмы на основе CdAl₂Se₄

№	λ , nm	Элемент	$E_{ур}$, eV	Переход	J/k_λ , а.е.	$\Delta J/k_\lambda$, %
1	432.0	Se II	16.88	—	0.15	< 2
	+ 432.9	Se I	9.18			
2	426.5	—	—	—	0.15	< 2
3	421.3	Se II	14.92	—	0.85	8
4	404.7	Se III	19.38	—	0.65	6
5	396.2	Al I	3.14	$3^2P_{3/2}-4^2S_{1/2}$	0.70	6
6	394.4	Al I	3.14	$3^2P_{1/2}-4^2S_{1/2}$	0.55	5
7	365.5	Al II	—	—	0.40	< 5
8	361.1	Cd I	7.37	$5^2P_2-5^3D_3$	0.15	< 2
9	+ 337.9	Se III	—	—	1.00	10
	+ 338.7					
10	+ 325.2	Cd I	7.76	$5^3P_2-7^3S_1$	1.00	10
	+ 326.1					
11	309.3	Al I	4.02	$3^2P_{3/2}-3^2D_{5/2}$	0.70	7
12	308.2	Al I	4.02	$3^2P_{1/2}-3^2D_{3/2}$	0.45	< 5
13	288.1	Cd I	8.1	$3^3P_1-6^3D_{2,1}$	0.25	2
14	+ 275.7	Cd II	10.28	$5^2P_{3/2}-6^2S_{1/2}$	0.20	2
	+ 274.9					
15	266	Cd I	8.6	$5^3P_2-8^3D_3$	0.10	< 2
16	258.1	Cd I	8.6	$5^3P_1-8^3D_2$	0.25	2
17	243.4	Cd II	—	—	0.15	< 2
18	232.1	Cd I	—	—	1.00	10
19	228.8	Cd I	5.41	$5^1S_0-5^1P_1$	0.55	5
20	+ 226.5	Cd I	5.47	$5^2S_{1/2}-5^2P_{1/2}$	0.50	5
	+ 226.8					
21	381.2	Se III	—	—	0.55	5

скорость рекомбинации ионов Cd⁺ с электронами через промежуточные состояния отрицательного иона кадмия.

На рис. 4 приведен спектр излучения лазерного факела с поверхности слоистого кристалла CdAl₂Se₄ в области 435–220 nm. В табл. 2 представлены результаты расшифровки спектра и величины J/k_λ , $\Delta J/k_\lambda$. В спектре излучения наблюдались в основном наиболее характерные спектральные линии Cd I и Al I для данной области длин волн. Контрольный эксперимент с алюминиевыми мишенями (проведенный при аналогичных условиях облучения поверхности и регистрации излучения лазерного факела) показал, что в спектре лазерного факела наблюдаются только четыре интенсивные линии Al I: 396.2, 394.4, 309.3, 308.2 nm, на которые приходится соответственно 12, 14, 37 и 37% от суммарной интенсивности линейчатого излучения. Селен в спектре излучения представлен в виде интенсивных линий ионов Se II и Se III. При облучении поверхности пластины из особо чистого селена лазерный факел не формировался. На поверхности селена формировалось слабосветящееся ядро, спектр излучения которого был непрерывным при данных условиях накачки. Поэтому образование возбужденных ионов селена связано с особенностями разрушения слоистого кристалла в лазерной плазме. Результаты масс-спектрального анализа близкого по свойствам

соединения CdGa₂Se₄ показали, что основными заряженными частицами в лазерной плазме являются ионы Se⁺, Ga⁺ и Cd⁺ с процентным содержанием, соответственно равным 46, 28 и 14% [2]. Для исследуемой лазерной плазмы кристалла CdAl₂Se₄ состав ионов должен быть близким к полученному для галата кадмия. По сравнению с монокристаллом CdGa₂Se₄ [2] в лазерной плазме на основе слоистого кристалла CdAl₂Se₄ обнаружено и эффективное образование возбужденных ионов Se III. Наиболее интенсивные линии Cd I, Al I и ионов селена могут быть использованы для определения параметров плазмы лазерного факела (n_e , T_e , концентраций атомов и ионов в метастабильном состоянии и др.), которые в значительной степени определяют качество тонких пленок сложного состава [14,15].

Выводы

Исследование излучения лазерной плазмы кадмия и кристалла CdGa₂Se₄, формирующейся при помощи YAG:Nd³⁺ лазера с умеренной мощностью в импульсе, показало, что наиболее интенсивными являются линии Cd I с $6S_1$ и 5^3D_3 ; узкие места рекомбинационного потока в плазме кадмия расположены: Cd II ($5^2D_{5/2}$,

$E_{ур} = 20.11$ eV) и CdI ($8^3D_{1,3}$, $E_{ур} = 8.60-8.65$ eV); средняя температура электронов в плазме лазерного факела ($r = 7$ mm) составляет 0.64 eV; исследование динамики излучения плазмы ядра лазерного факела выявило особенности заселения верхнего состояния атома Cd для спектральной линии 508.6 nm, которое связано, вероятно, с быстрым прохождением потока реакции рекомбинации Cd^+ с электронами через промежуточные состояния Cd^- ($E_{ур} = 6.82, 7.24$ eV); излучение лазерной плазмы на основе слоистого кристалла $CdAl_2Se_4$ включало наиболее интенсивные линии CdI, AlI и ионов Se II, Se III; полученные результаты представляют интерес для диагностики плазмы кадмий- и алюминийсодержащих кристаллов методами нестационарной спектроскопии излучения и поглощения.

Список литературы

- [1] Шука А.А., Днепровский В.Г., Дудоладов В.Г. // Электронная техника. 1973. Т. 72. № 24. С. 38–65.
- [2] Качер И.Э., Опачко И.И., Риган М.Ю. // УФЖ. 1989. Т. 34. № 11. С. 1728–1732.
- [3] Арутюнян Р.В., Баранов В.Ю., Большой Л.А. и др. Воздействие лазерного излучения на материалы. М.: Наука, 1989. С. 88–100.
- [4] Сухов Л.Т. Лазерный спектральный анализ. Новосибирск: Наука, 1990. 141 с.
- [5] Котлярчук Б.К., Попович Д.И., Пентко В.Я. // ЖТФ. 1987. Т. 57. Вып. 9. С. 1824–1826.
- [6] Еляшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: ГИФМЛ, 1962. 892 с.
- [7] Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М. и др. Таблицы спектральных линий. М.: Наука, 1969. 782 с.
- [8] Стриганов А.Р., Одинцова Г.А. Таблицы спектральных линий атомов и ионов. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1982. 312 с.
- [9] Держиев В.И., Жидков А.Г., Яковленко С.И. Излучение ионов в неравновесной плотной плазме. М.: Энергоатомиздат, 1986. 160 с.
- [10] Методы исследования плазм / Под ред. В. Лохте-Хольтгревена. М.: Мир, 1971. 552 с.
- [11] Wise W.L., Martin G.A. Wavelength and Transition Probabilities for Atoms and Atomic Ions. Pt II. Transition Probabilities. Washington: US. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Nat. Stand. Ref. Data Ser., 1980. N 68. IV. P. 359–406.
- [12] Радциг А.А., Смирнов Б.М. Параметры атомов и атомарных ионов. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1986. 344 с.
- [13] Шпенник О.Б., Запесочный И.П., Совтер В.В., Контрош Е.Э. и др. // ЖЭТФ. 1973. Т. 65. Вып. 5(11). С. 1797–1805.
- [14] Ахсахалян А.Д., Битюрин Ю.А., Гапонов С.В. // ЖТФ. 1982. Т. 52. Вып. 8. С. 1584–1589.
- [15] Гапонов С.В., Гудков А.А., Фраерман А.А. и др. // ЖТФ. 1982. Т. 52. Вып. 9. С. 1843–1848.