

04;07;12

Спектроскопическая диагностика плазмы лазерной эрозии поликристаллической мишени соединения AgGaS_2

© А.К. Шуайбов, М.П. Чучман

Ужгородский национальный университет,
88000 Ужгород, Украина
e-mail: ishev@univ.uzhgorod.ua

(Поступило в Редакцию 28 октября 2003 г. В окончательной редакции 19 марта 2004 г.)

Представлены результаты исследования излучения лазерной плазмы, формируемой в вакууме при действии на поликристаллическую мишень лазерного излучения на $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ мощностью $3-5 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$. Излучение анализировалось в диапазоне длин волн 220–600 нм из пространственных областей, удаленных от мишени на $r = 1$ и 7 мм. Показано, что в спектр излучения лазерной плазмы основной вклад вносят переходы с возбужденных уровней однозарядных ионов Ag^+ , S^+ , а атомарная составляющая плазмы представлена в спектре интенсивными спектральными линиями с ридберговских состояний атомов серебра и галлия. Излучение резонансных линий атомов серебра и галлия отсутствует.

Введение

Поликристаллическая шихта соединения AgGaS_2 является перспективным материалом для лазерного импульсного напыления тонких пленок с целью их использования в качестве рабочих элементов солнечных батарей, оптических фильтров, нелинейных преобразователей излучения с ИК в видимый диапазон спектра. Особенности процесса лазерной обработки материалов, импульсного лазерного напыления, влияние матричного эффекта на результаты лазерного спектрального анализа обуславливают интерес к изучению лазерной эрозии и разлета образовавшейся плазмы многокомпонентных соединений [1–3]. Наряду с лазерной масс-спектрометрией [4] эмиссионная спектроскопия позволяет изучать лазерную плазму многокомпонентных соединений [5]. Особенно эффективной она является на близких расстояниях от мишени.

В данной работе приведены результаты исследования излучения лазерной эрозионной плазмы массивной поликристаллической мишени AgGaS_2 на расстоянии 1 и 7 мм от ее поверхности. Условия накачки были близкими к применяемым для распыления материала с целью получения тонких пленок. В предварительных экспериментах с однокомпонентными мишенями из серебра [6] и галлия [7,8] были изучены оптические характеристики лазерной плазмы этих металлов. Методика, техника и условия эксперимента были аналогичными применявшимся в наших работах [6–8].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены обзорные спектры излучения лазерной плазмы на основе соединения AgGaS_2 , зарегистрированные из областей факела, удаленных от поверхности мишени на $r = 1$ и 7 мм. Расшифровка спектров и относительные интенсивности спектральных

линий (с учетом спектральной чувствительности системы измерения (k_λ)) показаны в табл. 1 и 2. Полученный нами спектр излучения лазерной плазмы на

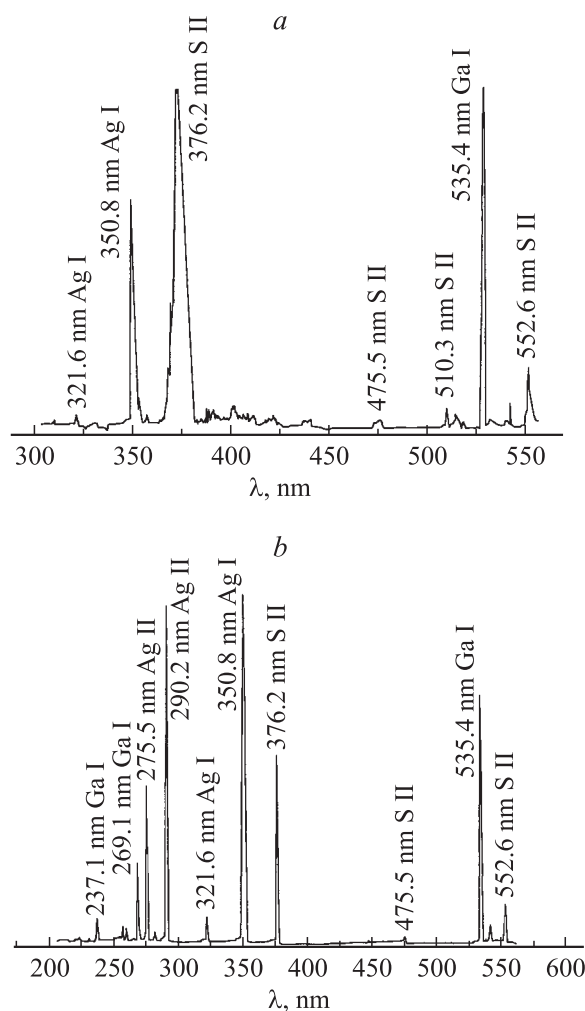


Рис. 1. Спектр излучения лазерной плазмы соединения AgGaS_2 на расстоянии 1 (а) и 7 мм (б) от мишени.

Таблица 1. Относительная интенсивность излучения спектральных линий из лазерной эрозионной плазмы AgGaS_2 при $r = 1 \text{ mm}$

$\lambda \text{ nm}$	Атом, ион	E_{up}, eV	$I/k_\lambda, \text{a. u.}$
321.6	Ag I	10.82	0.08
350.8	Ag I	7.2	1.24
376.2	S II	29.89	1.72
475.5	S II	27.8	0.10
535.4	Ga I	5.39	3.94
542.9	S II	26.26	0.29
552.6	S II	26.34	0.81
510.3	S II	26.5	0.20
386.1	S II	29.74	0.08
385.1	S II	29.72	0.08
389.2	S II	—	0.07
397.1	S II	29.72	0.10
405.9	S II	29.72	0.11
418.7	S II	30.76	0.07

Таблица 2. Относительная интенсивность излучения спектральных линий из лазерной эрозионной плазмы AgGaS_2 при $r = 7 \text{ mm}$

$\lambda \text{ nm}$	Атом, ион	E_{up}, eV	$I/k_\lambda, \text{a. u.}$
237.1	Ga I	5.32	0.22
256.4	Ag II	23.11	0.10
259.6	Ag II	23.14	0.08
269.1	Ga I	4.71	0.41
275.7	Ag II	23.14	0.78
281.6	Ag II	23.14	0.06
290.2	Ag II	22.58	1.68
321.6	Ag I	10.82	0.13
350.8	Ag I	7.2	1.72
376.2	S II	29.89	0.74
475.5	S II	27.8	0.06
535.4	Ga I	5.39	2.24
542.9	S II	26.26	0.19
552.6	S II	26.34	0.43

основе соединения AgGaS_2 не является суперпозицией наиболее интенсивных спектральных линий составляющих элементов кристалла. Контрольные эксперименты с мишенью из галлия показали, что наиболее интенсивными являются линии 403.3, 294.4, 417.3, 287.5 nm Ga I, вклад интенсивности которых в спектр составляет около 90%. Для лазерной плазмы серебра характеристическими являются резонансные спектральные линии Ag I: 328.1 и 338.3 nm со вкладом 39 и 26% соответственно. На мишенях из серы образование лазерного факела не наблюдалось, регистрировалось лишь свечение поверхности. В спектре многокомпонентной лазерной плазмы излучения характеристических линий для спектров однокомпонентных материалов (в данном случае с низколежащих энергетических состояний атомов Ag и Ga) не наблюдалось. Возбужденная компонента

лазерной плазмы была представлена в основном ионами S II и Ag II, а также ридберговскими состояниями Ag I и Ga I. Спектр на расстоянии 1 mm характеризуется наличием значительного количества слабых (на пределе чувствительности аппаратуры) линий серы. В области 370–380 nm находится ряд интенсивных неразделенных спектральных линий, которые принадлежат ионам серы. На расстоянии 7 mm спектр становится полностью линейчатым. Слабые линии серы исчезают, а интенсивность оставшихся уменьшается. Уменьшается также интенсивность излучения галлия, для серебра же, наоборот, наблюдается увеличение интенсивности спектральных линий атомов с расстоянием.

Судя по характеру спектра и учитывая соотношение энергий ионизации составляющих соединения AgGaS_2 : $E_i(\text{S}) > E_i(\text{Ag}) > E_i(\text{Ga})$, отметим, что образование возбужденных состояний ионов не связано с непосредственным возбуждением и ионизацией атомов в свободном состоянии. Вид спектра может быть обусловлен химическими реакциями в лазерном факеле и способом диссоциации молекул.

Для объяснения полученных результатов нами проанализированы и сопоставлены свойства материала мишени, связанные с ними особенности лазерной эрозии и сами результаты экспериментов.

Химические связи в молекуле AgGaS_2 образуются при sp^3 -гибридизации атомов. Валентные электроны равномерно распределяются между составляющими молекул, образуя ионы S^{2+} , Ga^{1-} , Ag^{3-} . Это объясняет большую энергию атомизации. Коэффициент поглощения на длине волны 1.064 μm равен 0.001–0.009 cm^{-1} . Для соединения характерна низкая концентрация свободных носителей заряда, ширина запрещенной зоны $E_g = 2.51\text{--}2.75 \text{ eV}$, наличие уровней p -типа в запрещенной зоне 0.11, 0.72 eV [9]. Энергетическая структура материала мишени будет сильно искажена поверхностными и дефектными состояниями вследствие использования шихты.

В случае, когда $h\nu < E_g$, коэффициент поглощения низкий, а основная часть энергии, необходимая для лазерной эрозии, вводится обратно-тормозным поглощением, образование необходимых для этого свободных электронов будет проходить при многофотонной ионизации отрицательных ионов в структуре мишени. Поглощенная энергия излучения будет переходить от свободных электронов к молекулам, разогревая материал, приводя к перераспределению связей и образованию радикалов, сообщая молекулам энергию, необходимую для вылета из мишени [10]. Фоторазрушение мишени будет сопровождаться уходом электронов из области взаимодействия как в глубь материала, так и в вакуум, что в свою очередь приведет к упрощению эрозии поверхности кулоновским взаимодействием ионов между собой и с эмиттированными в вакуум электронами [11]. Свойства материала мишени будут способствовать фоторазогреву и затруднять движение тепловой волны,

для которой и так характерны низкие скорости порядка звуковых.

Базируясь на данных проведенных экспериментов, которые указывают на присутствие в лазерном факеле атомов галлия в ридберговских состояниях и отсутствие его ионов, мы предполагаем, что приобретенная после фотоионизации в структуре твердого тела энергия, по-видимому, расходуется на уход из молекулы в нейтральном состоянии. При этом образуется значительное количество ионов серы, так как даже при захвате электронов от серебра, которое легко ионизируется в структуре твердого тела, их не хватает для завершения электронной оболочки атомов серы. Все выше сказанное указывает на объемный характер эрозии, при котором осуществляется прямой фазовый переход из твердого тела в плазму.

Увеличение интенсивности излучения атомов серебра при разлете образовавшегося плазменного сгустка нами относится к увеличению роли тепловых процессов, при которых низкая энергия диссоциации радикалов с серебром, большая вероятность перераспределения связей в ионизированных молекулах и радикалах, высокая химическая активность ионов и ионизированных радикалов серы, низкая химическая активность галлия стимулируют образование ионов и атомов серебра. Вкладом диссоциативной рекомбинации мы пренебрегаем вследствие большой энергии атомизации и ухода электронов из области плазмы, она, скорее всего, будет определять состав радикалов.

Образование ридберговских состояний ионов серы и атомов серебра в отличие от атомов галлия, более вероятно, связано с поглощением энергии излучения лазера всеми валентными электронами и даже электронами атомного остова, не принимающими участия в образовании химических связей в молекулах. Безызлучательная релаксация такого возбуждения может также быть одной из причин разрушения химической структуры материала. С другой стороны, низкая температура электронов и бесстолкновительный разлет плазмы, о чем свидетельствует отсутствие низкоэнергетических возбужденных состояний, способствует процессам рекомбинации и излучательному распаду верхних возбужденных состояний атомов и однозарядных ионов. Большую ясность в происходящие процессы можно внести, проведя дополнительные масс-спектрометрические исследования состава плазмы и оценки ее параметров.

Наиболее интенсивными спектральными линиями в спектре эрозионной плазмы были 350.8 nm Ag I, 535.4 nm Ga I, 275.7 nm Ag II, 290.2 nm Ag II, 376.2 nm S II, 552.6 nm S II. Узкие места рекомбинационного потока при $r = 7$ mm расположены на уровнях с энергией 5.39 eV (Ga), 10.82 eV (Ag), а для ионной составляющей плазмы 23.14 (Ag⁺), 29.89 (S⁺). На расстоянии 1 mm узкое место рекомбинационного потока для S⁺ расположено при 30.76 eV, хотя для атомарной составляющей плазмы положение узкого места не изменялось. Временная динамика интенсивности спектральных линий с

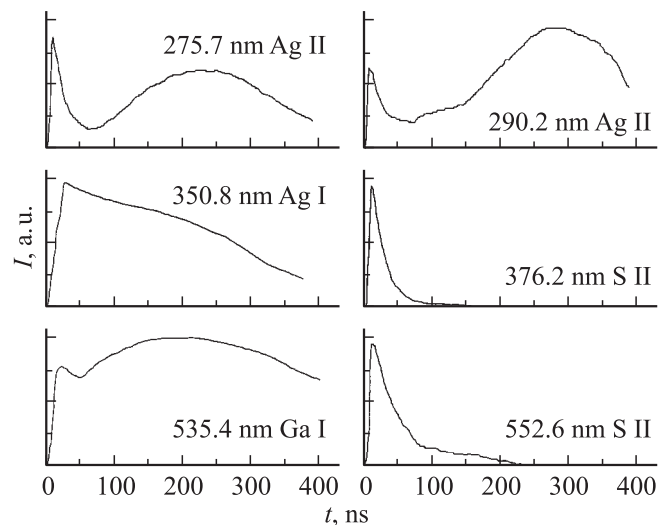


Рис. 2. Осциллограммы излучения наиболее интенсивных спектральных линий из области лазерной эрозионной плазмы соединения AgGaS₂, удаленной от мишени на 1 mm.

разлетающейся плазмы показана на рис. 2. Осциллограммы получены на расстоянии 1 mm от мишени для излучения ионов серебра и серы, а также атомов серебра и галлия.

Интенсивность излучения ионов при действии лазера повторяет форму лазерного импульса, а интенсивность излучательного распада смещенных возбужденных состояний серебра и галлия возрастает до окончания действия лазера. После этого интенсивность спектральных линий лазера уменьшается до 60–70 ns (за исключением Ag I, для которого изменение интенсивности было более специфично). От 70 до 150 ns спад интенсивности излучения ионов серы замедляется, а для 290.2 nm Ag II виден промежуточный слабовыраженный максимум. После 150 ns интенсивность излучения ионов серы резко падает (тем быстрее, чем выше энергия возбужденного состояния). Интенсивность излучения ионов серебра продолжает возрастать до 260 ns и лишь потом уменьшается. Высота второго максимума значительно выше первого для нижних возбужденных состояний ионов. Интенсивность спектральной линии 535.4 nm Ga I хорошо повторяет форму осциллограмм спектральных линий Ag II, в то время как для спектральной линии 350.8 nm Ag I интенсивность уменьшается до 260 ns, после чего падает более резко.

Образование возбужденных состояний проходит в два этапа. Вследствие высокой скорости разлета лазерной эрозионной плазмы [12] эти два этапа можно связать с динамикой ее образования и разлета. На первом этапе образования плазмы доминируют фотохимические процессы эрозии. Длинный хвост на осциллограмме S II и промежуточный максимум на Ag II говорит о стимуляции эрозии излучением самой плазмы, второй максимум излучения соответствует значительному влиянию на эрозию тепловых процессов, где усиливается образова-

ние нижних возбужденных состояний Ag II. Несмотря на объемный характер поглощения лазерного излучения, два этапа образования плазмы могут быть вызваны увеличением поглощательной способности верхнего слоя материала мишени при разогреве и взрывным характером его расширения.

Оценки времени рекомбинации по спаду интенсивности излучения высоковозбужденных ионов серы и серебра при времени 30–70 ns дают значения 19 и 21 ns соответственно.

Выводы

Излучающая компонента лазерной плазмы AgGaS₂ представлена в основном возбужденными ионами S II и Ag II, ридберговскими состояниями Ag I и Ga I. Излучение резонансных линий отсутствует. Наиболее интенсивными спектральными линиями были 350.8 nm Ag I, 376.2 nm S II, 552.6 nm S II, 535.4 nm Ga I, 275.7 nm Ag II, 290.2 nm Ag II.

Основной причиной специфики образования возбужденных состояний является непосредственный распад ионизированных молекул соединения AgGaS₂ при прямом объемном фотохимически стимулируемом фазовом переходе твердое тело–плазма.

Положение узкого места при рекомбинационном образовании высоковозбужденных состояний ионов серы попадает на уровень с энергией 30.76 (1 nm) и 29.89 eV (7 nm). Положение узкого места атомарной составляющей плазмы было на смещенных уровнях атомов галлия и серебра и не изменялось в пространстве. Время рекомбинации ионов S²⁺ и Ag²⁺ на расстоянии 1 mm от мишени составляет 19 и 21 ns соответственно.

Полученные результаты представляют интерес для оптимизации лазерного напыления пленок соединения AgGaS₂ и проведения лазерного спектрального анализа многокомпонентных соединений.

Список литературы

- [1] *Hai-Xing Wang, Xi Chen.* // J. Phys. D. 2003. Vol. 36. P. 628–639.
- [2] *Karas M., Gluckmann M., Schafer J.* // J. Mass Spectrometry. 2000. Vol. 35. P. 1–12.
- [3] *Millon E., Albert O., Loulergue J.C., Etchepare J., Hulin D., Seiler W., Perriere J.* // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 88. N 11. P. 6937–6939
- [4] *Качер И.Э., Опачко И.И., Ризан М.Ю.* // Укр. физ. журн. 1989. Т. 34. № 11. С. 1728–1732.
- [5] *Шуаибов А.К., Шимон Л.Л., Чучман М.П.* // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 5. С. 85–89.
- [6] *Шуаибов А.К.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 19. С. 1–4.
- [7] *Shuaibov A.K., Shimon L.L., Dashchenko A.J., Chuchman M.P.* // Uzhgorod Univ. Scient. Herald. Ser. Physics. Pt. 2. 2000. Issue 8. P. 348–352.
- [8] *Шуаибов А.К., Шимон Л.Л., Дашченко А.И., Шевера И.В., Чучман М.П.* // Физика плазмы. 2001. Т. 27. № 1. С. 85–88.
- [9] *Свойства неорганических соединений.* Справочник. Л.: Химия, 1983. 392 с.
- [10] *Делоне Н.Б.* Взаимодействие лазерного излучения с веществом. М.: Наука, 1989. 280 с.
- [11] *Harilal S.S., Bindhu C.V., Tillack M.S., Najmabadi F., Gaeris A.C.* // J. Phys. D. 2002. Vol. 35. P. 2935–2938.
- [12] *Шуаибов О.К., Чучман М.П., Шимон Л.Л.* // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 4. С. 77–81.