

03;05;07;10;12

## Масс-спектрометрический анализ кластеров, образующихся при лазерном распылении образца

© Б.Н. Козлов, Б.А. Мамырин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 14 января 1999 г.)

На основе экспериментального материала обсуждаются основные пути образования кластеров при лазерном распылении мишеней: конденсация в процессе разлета облака испаренного вещества, кластеризация на поверхности при переосаждении вещества обратно на мишень и эмиссия целых наноблоков из мишени. Рассматриваются способы различения этих процессов.

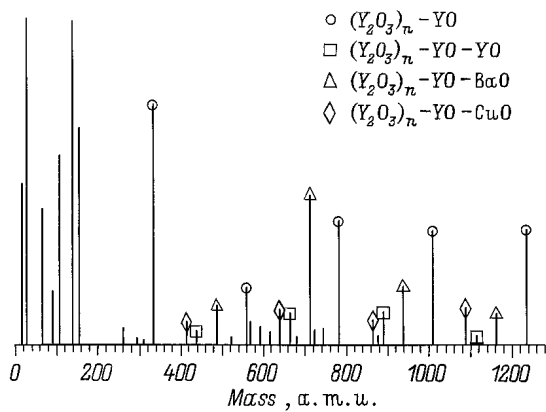
### Введение

Развитие масс-спектрометрии с лазерным распылением образца [1,2] стимулируется, во-первых, потребностями оптимизации процессов лазерных технологий, таких как лазерное напыление тонких пленок, и, во-вторых, возможностью идентификации крупных нелетучих образований: кластеров, полимеров, биомолекул. Состав частиц, эмиттированных лазерным испарением, радикально отличается от продуктов термоэмиссии или вторичной ионной эмиссии. В случае термоэмиссии крупные структурные единицы мишени, как правило, разлагаются и с газовой фазы наблюдаются атомы, простые молекулы, малые кластеры, очень редко ионы. При бомбардировке мишени ионами или быстрыми атомами вследствие каскада столкновений из поверхности мишени эмиттируются также преимущественно атомы и простейшие соединения, правда, уже в значительной степени ионизированные; большие частицы практически не наблюдаются. Здесь нужно оговориться, что исключение составляет взаимодействие с мишенью ионов сверхвысоких энергий (мегаэлектрон-вольты), которые взаимодействуют не с атомами, а с электронами мишени [3]. Распыление мишени такими ионами имеет много общих черт с лазерным распылением [4,5]. Процессы, в результате которых в газовой фазе при лазерном распылении появляются большие кластеры и макромолекулы, до конца не поняты. Для надежной идентификации таких объектов, исходно находившихся в мишени, используют специальный метод растворения в легколетучей матрице — MALDI (matrix assisted laser desorption-ionization) [6]. При этом лазерная энергия поглощается матрицей, а сложный компонент просто не успевает разложиться. Он выносится в газовую фазу испаряющейся матрицей и быстро охлаждается при адиабатическом расширении облака молекул матрицы. Известно, однако, что и без предварительного растворения в легколетучей матрице при лазерном распылении образцов регистрируются многоатомные кластерные ионы. В данной работе мы рассматриваем характерные примеры их образования, их свойства и способы идентификации их происхождения. Рассматриваемые в качестве примеров экспериментальные результаты получены путем анализа состава и скоростей частиц в

лазерном факеле при помощи времяпролетного масс-спектрометра. Схема экспериментов (разлет плазмы из мишени в бесполовом пространстве и анализ ее на расстоянии 40–120 мм) соответствует описанной ранее [7].

### Конденсация в расширяющемся лазерном факеле

Наиболее понятным является процесс образования кластеров в газовой фазе при охлаждении облака испаренного вещества. Так, при лазерном испарении углерода в камере, заполненной инертным газом, впервые наблюдалось образование фуллеренов [8]. Но конденсация идет и при испарении в вакуумных условиях. Охлаждение происходит из-за изоэнтропического расширения облака испаренного вещества. Для конденсации в вакууме нужна достаточная эффективность межмолекулярных столкновений. Концентрация частиц над поверхностью при импульсном лазерном испарении в большинстве случаев достаточно высока и составляет  $10^{17}–10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (испарение 1–1000 атомарных слоев за время порядка  $10^{-8} \text{ s}$  при скорости расширения облака  $10^5–10^6 \text{ cm/s}$ ). Характерные черты таких потоков для газов, расширяющихся в пустоту, и конденсация в них были достаточно хорошо изучены экспериментально [9]. Модельные представления, развитые для расчетов таких потоков, применимы и для описания конденсации в лазерном факеле. Так, можно оценить, до каких температур охладилось бы облако в отсутствие конденсации, среднее число столкновений для каждой частицы при разлете, при каком объеме облака столкновения между частицами закончатся. Например, при испарении 1000 атомарных слоев с площади  $1 \text{ mm}^2$  среднее число столкновений может быть порядка  $10^5$ . Заметим, что наблюдаемые микронные частицы (порядка  $10^{10}$  атомов) не могут иметь конденсационного происхождения. Даже при стопроцентной вероятности соединения частиц при каждом столкновении центр распределения результирующих частиц по размерам не должен сильно отличаться от расчетного количества столкновений в приближении независимо разлетающихся частиц ( $10^5$  атомов образуют каплю размером около 10 нм). Однако надежность таких



**Рис. 1.** Кластеры на основе окиси иттрия, образующиеся в процессе конденсации при разлете в вакууме испаренного лазером вещества мишени [7]. Мишень — YBaCuO керамика.

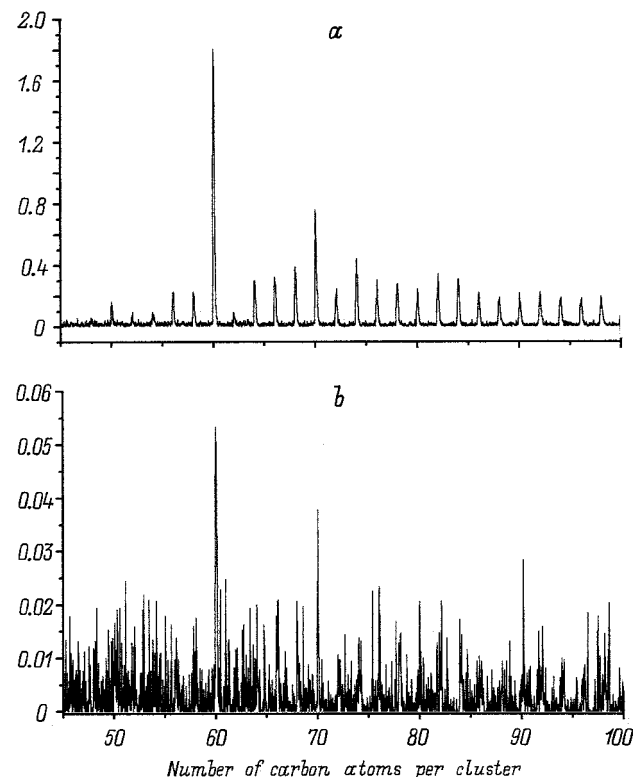
расчетов очень невысока из-за неопределенности начальных условий расширения облака, его состава, энергий частиц и сечений их взаимодействия. Обычно для оценки исходных параметров предполагают тепловое испарение, аппроксимируя в область высоких температур уравнение для теплового потока частиц (как правило, атомов) с поверхности.

Рассмотрим, пожалуй, наиболее экспериментально изученный случай лазерного испарения — абляцию YBaCuO керамики. В факеле испаренного вещества даже в вакуумных условиях были обнаружены кластеры, состоящие преимущественно из окиси иттрия [7,10]. На рис. 1 представлена диаграмма масс-спектра этих кластеров. Поскольку в образце атомы иттрия разделены более многочисленными атомами других элементов, то происхождение этих кластеров объясняется конденсацией преимущественно окиси иттрия как самого труднолетучего компонента в газовой фазе. Нужно отметить, что наиболее благоприятные условия для конденсации при лазерном испарении в вакуум — это образование вещества с энергией связи, большей, чем в исходном образце, частицы которого имеют внутренние степени свободы (колебательные и вращательные) для демпфирования энергии столкновений, а также большой объем образца, испаряемый за импульс. Важным экспериментальным подтверждением конденсационного происхождения кластеров при испарении YBaCuO керамики является непропорционально быстрый спад кластерных пиков вплоть до исчезновения при уменьшении площади облучаемого пятна по поверхности [7].

Отметим, что количество испаряемого вещества, как правило, сильно возрастает, если брать мишени с меньшими размерами упорядоченных структур (микросталлов): спеченные порошки, сажи и т.д. Это может происходить как из-за уменьшения теплопроводности мишени, так и благодаря отрыву целых блоков и их испарению в процессе вылета.

## Образование кластеров при переосаждении вещества из лазерного факела обратно на мишень

При идентификации кластеров в процессе лазерного распыления мишеней очень редко учитываются процесс обратного осаждения вещества на мишень и образование кластеров в результате движения частиц по поверхности и их слияния. Как отмечалось выше, в процессе разлета эмиттированные частицы претерпевают большое количество столкновений и даже в вакуумных условиях значительная часть испаренного вещества осаждается обратно на мишень. Обычно вся поверхность мишени, за исключением только что облученной поверхности, пассивирована или часто просто покрыта "неучтенным" слоем молекул или радикалов (воды или вакуумного масла). Переосажденные частицы не встраиваются обратно в структуру мишени (их энергия мала, мишень подогрывается только локально), а образуют кластеры, слабо связанные с мишенью. Если, достигая некоторого размера, эти кластеры становятся достаточно инертными или их поверхность за время между лазерными выстрелами покрывается фоновыми радикалами, то расти от выстрела к выстрелу будет количество, а не размер кла-

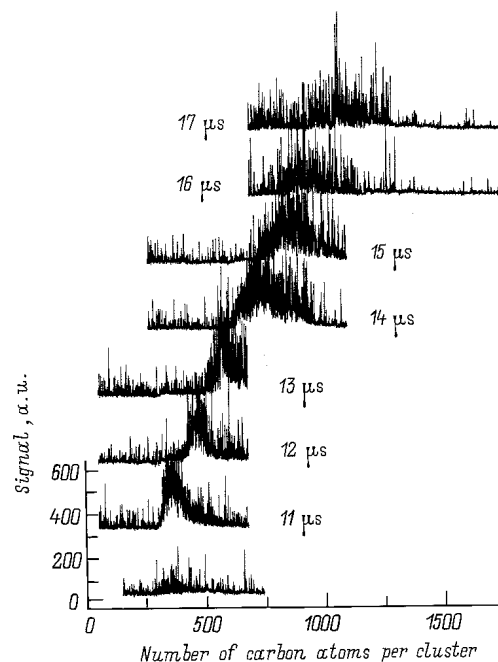


**Рис. 2.** Образование фуллеренов при переосаждении испаренного углерода обратно на мишень. Мишень — графит, исходно фуллеренов не содержит. *a* — сигнал получен при постоянном перемещении лазерного луча по мишени, *b* — в тех же условиях при облучении одной точки на мишени сигнал в 30 раз меньше.

стеров. При облучении области такого переосаждения излучением малой мощности (вблизи порога испарения мишени) несвязанные с мишенью легко вылетают, почти не распадаясь. Примером рассматриваемого процесса является образование фуллеренов при лазерном испарении в вакууме различных углеродных образцов, в частности пиролитического графита. Уже при первом наблюдении образования фуллеренов в вакуумных условиях было отмечено их появление лишь после достаточного предварительного количества импульсов лазера [11]. Правда, изначально это приписывалось необходимости образования кратера, обеспечивающего более плотный поток испаренного вещества. Но впоследствии была показана решающая роль переосажденной фазы [12]. На рис. 2 показаны фрагменты масс-спектров кластеров углерода, образующихся при лазерном испарении графита. Сигнал, показанный в верхней части, накоплен за 3000 импульсов при постоянном перемещении лазерного пятна на мишени в области  $20 \text{ mm}^2$  при площади лазерного пятна  $0.1 \text{ mm}^2$ , а в нижней части — за 3000 выстрелов в одну и ту же точку. Во втором случае сигнал в 30 раз слабее! В первых выстрелах по свежему образцу фуллерены не наблюдаются, т. е. критериями идентификации образования кластеров при обратном осаждении распыляемого вещества являются появление и рост количества кластеров по мере испарения образца и, главное, существенный рост количества этих кластеров при перемещении лазерного пятна на область, соседнюю с ранее облучавшейся.

### Эмиссия фрагментов и целых блоков из мишени

Существует много гипотез относительно механизмов выноса больших кластеров из мишени под действием лазерного импульса. Обсуждаются гидродинамические механизмы образования капель и откалывание блоков в результате резких тепловых перепадов [13,14]. Значительную роль могут играть перегрев подповерхностных слоев мишени и выделение в объеме мишени газовой фазы [15]. Очевидно, большую роль в распаде мишени играют дефекты и границы между микрокристаллами в мишени. По-видимому, упрощенным случаем отрыва блоков из поликристалла является эмиссия кластеров, слабо связанных с поверхностью, рассмотренная в предыдущем разделе. Кинетическая энергия таких кластеров на порядок превышает тепловую энергию. Так, энергия десорбированных фуллеренов составляет до  $50 \text{ eV}$  [12]. Правда, их скорость примерно соответствует скорости остальных частиц в факеле и может быть объяснена разгоном в общем потоке. Но даже в случае эмиссии отдельных кластеров их энергия также высока. Кластеры золота, десорбируемые после сильного возбуждения их электронной системы прохождением высокоэнергетического иона, слетают с подложки с энергией около  $100 \text{ eV}$  [5]. Для объяснения таких больших скоростей рассматривается возможность непосредственного



**Рис. 3.** Эмиссия нанокластеров из пористого графита. Точка анализа удалена от мишени на  $45 \text{ mm}$ . С увеличением задержки после лазерного импульса увеличиваются массы детектируемых кластеров.

преобразования электронного возбуждения на границах кластера в кинетическую энергию всей частицы. Т.е. электронное возбуждение не успевает передаться атомарному остову, коллективное возбуждение электронов на границе не просто разрушает связь с поверхностью, но и ведет к отталкиванию всей частицы. Предполагается, что в этом случае кинетическая энергия примерно соответствует энергии связи частицы с поверхностью. Подобные модели рассматривались ранее для случаев эмиссии с поверхности атомов и простых молекул с аномально высокой кинетической энергией [4,13,16]. В сплошной мишени нужно рассматривать выделение электронной энергии на границах между зернами, на дефектах, развивающихся при интенсивном облучении. Таким образом, из мишени, если она не плавится, могут вырываться целые фрагменты. При околопороговых мощностях излучения графит распыляется в значительной степени кластерами размером в  $7\text{--}27$  атомов, являющихся фрагментами молекулярных графитовых слоев [12]. Очень сильное изменение амплитуды и соотношения пиков масс-спектра графитовых кластеров от импульса к импульсу мы объясняем зависимостью от малочисленных фактов испарения микрокристаллов [17]. Сами микрокристаллы графита масс-спектрометрически не детектировались ввиду очень большой массы. Но нам удалось наблюдать фрагменты пористого графита. Исходный образец был получен вытравливанием кремния из соединения SiC. Масс-спектр в области кластеров в  $7\text{--}27$  атомов для этих образцов очень стабилен. В области кластеров в  $300\text{--}1300$  атомов сигнал разрешить не удалось, но он

наблюдается уверенно. С ростом массы кластеров их скорость уменьшается. Участки масс-спектров, снятые на расстоянии 45 mm от мишени при различных задержках после импульса лазера, показаны на рис. 3. Массы этих кластеров примерно соответствуют предполагаемым размерам межпоровых перегородок. Кинетическая энергия и соответственно разброс начальных кинетических энергий этих частиц составляют более 400 eV, что сильно затрудняет их масс-спектрометрический анализ. Критерием того, что эти кластеры вырываются из мишени, а не образуются в процессе разлета путем конденсации мелких фрагментов, является тот факт, что разные импульсы могут дать существенно различающееся количество кластеров в факеле, но распределение кластеров по массам сохраняется.

Из рассмотренных примеров видно, что использование лазерной масс-спектрометрии для анализа структурных единиц сложных мишеней требует большой осторожности при оценке результатов. Описанные простые соображения позволяют отдать предпочтение той или иной гипотезе о механизме появления кластеров в лазерном факеле. С другой стороны, описанные представления важны при целенаправленном создании кластерных потоков в вакууме.

Авторы благодарны А.М. Данишевскому за предоставленные образцы пористого графита и обсуждения их свойств.

Авторы признательны Фонду интеллектуального сотрудничества и программе "Фуллерены и атомные кластеры" за поддержку работы.

## Список литературы

- [1] Laser Ionization Mass Analysis / Ed. by Vertes A.K., Gijbels R., Adams F. New York: John Wiley and Sons Publishers, 1994.
- [2] Быковский Ю.А., Неволин В.Н. Лазерная масс-спектрометрия. М. Энергоатомиздат, 1985. 129 с.
- [3] MacFarlane R.D., Torgerson D.F. // Int. J. of Mass Spectr. and Ion Phys. 1976. Vol. 21. P. 81–92.
- [4] Krueger F.R. // Z. Nat. Forsch. 1983. Vol. 38a. N 4–6. P. 385–394.
- [5] Baranov I., Bogdanov S., Novikov A. et al. // Nucl. Instr. Meth. 1997. Vol. B 122. P. 329–334.
- [6] Karas M., Bachmann D., Bahr U., Hillenkamp F. // Int. J. Mass Spectr. Ion Proc. 1987. Vol. 78. P. 53–68.
- [7] Козлов Б.Н., Пилюгин И.И., Щебелин В.Г. и др. // ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 9. С. 155–168. Kozlov B.N., Pilyugin I.I., Shchebelin V.G. et al. // Microchimica Acta. 1995. Vol. 120. N 1–4. P. 111–119.
- [8] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al. // Nature. 1985. Vol. 318. P. 152.
- [9] Hagen O.F. // Surf. Sci. 1981. Vol. 106. N 1–3. P. 101–116.
- [10] Becker C.H., Palix J.B. // J. Appl. Phys. 1989. Vol. 64. N 10. Ch. 1. P. 5152–5156.
- [11] O'Keefe A., Rass M.M., Baranowski A.P. Chem. Phys. Lett. 1986. Vol. 130. N 1–2. P. 17–22.

- [12] Kozlov B.N., Kirillov S.N., Mamyrin B.A. // SPIE Proc. 1997. Vol. 3093. P. 233–238.
- [13] Kelly R., Miotello A. // Pulsed Laser Deposition of Thin Films / Ed. D.B. Chrisey, G.K. Huber. New York; Chichester; Brisbane; Toronto; Singapore: Wiley and Sons Inc., 1994. Ch. 3. P. 55–87.
- [14] Kelly R., Cuomo J.J., Learly P.A. et al. // Nucl. Instr. Meth. 1985. Vol. B9. P. 329–337. Kelly R., Rothenberg J.E. // Nucl. Instr. Meth. 1985. Vol. 7/8. P. 755–767.
- [15] Sobol E.N., Petrovskaya N.G. // Supercond. Sci. Technol. 1993. Vol. 6. N 1. P. 67–74. Bagratashvili V.N., Antonov E.N., Sobol E.N. et al. // Appl. Phys. Lett. 1995. Vol. 66. N 19. P. 2451–2453.
- [16] Dreifus R.W., Kelly R., Walkup R.E. // Appl. Phys. Lett. 1986. Vol. 49. N 21. P. 1478–1480.
- [17] Kozlov B.N., Bul'chenko V.P., Mamyrin B.A. // Mol. Mat. 1996. Vol. 7. P. 99–102.