

ЛАЗЕРНО-СТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕСОРБЦИЯ И ДИФФУЗИЯ КИСЛОРОДА В ОБРАЗЦАХ $YBa_2Cu_3O_x$

С.А.Комолов, Э.Ф.Лазнева

Интерес к исследованию взаимодействия лазерного излучения с ВТСП материалами определяется как фундаментальными, так и практическими аспектами проблемы. Лазерное испарение материала с последующим осаждением на соответствующую подложку — один из наиболее технологических способов приготовления сверхпроводящих пленок [1,2]. Под действием лазерного излучения возможна также и модификация свойств образцов, таких как поверхностная стехиометрия, электронная структура, электропроводность, характеристики перехода из нормального в 0сверхпроводящее состояние [3-5]. В технологических применениях, как правило, используется лазерное излучение высокой интенсивности (плотность мощности излучения $P \approx 10-100$ МВт/см²), при котором происходит эффективное лазерное испарение материала. В физических исследованиях используются интенсивности, не приводящие к разрушению исследуемого материала ($P < 10$ МВт/см²). В этом диапазоне лазерного воздействия высокого уровня достигает возбуждение электронной системы твердого тела. Эффект теплового действия света может на сотни градусов увеличивать температуру поверхности. Как электронное, так и тепловое возбуждение поверхностных частиц может приводить к их десорбции и изменять поверхностную стехиометрию. Изменение поверхностной концентрации одной из компонент соединения сопровождается ее восстановлением за счет диффузии из объема материала. Таким образом, появляется возможность исследования диффузионных процессов с применением метода лазерной десорбции. В предлагаемой работе приведены результаты исследования лазерной десорбции с поверхности $YBa_2Cu_3O_x$ образцов. Исследовалась зависимость десорбции кислорода от интенсивности излучения и прослежена ее динамика при воздействии последовательных лазерных импульсов. Показано, что наблюдаемая динамика обусловлена диффузией кислорода из объема, и определены параметры диффузионного процесса.

Исследовались керамические образцы $YBa_2Cu_3O_x$, имеющие температуру перехода в сверхпроводящее состояние 80 К, с шириной перехода 5 К. Эксперимент по лазерной десорбции проводился в сверхвысоковакуумной камере с применением прямого времяпролетного масс-анализа десорбируемых частиц [6]. Облучение поверхности осуществлялось одиночными импульсами излучения неодимового лазера (длительность импульса 15 нс, энергия кванта 1.17 эВ). Излучение фокусировалось на поверхности образца в пятно размером $\sim 10^{-3}$ см² и плотность энергии варьировалась в пределах 0.01–0.2 Дж/см². Оценки максимально возможной температуры нагрева поверхности, выполненные на основе соотношений, рассмотренных в [7], с учетом тепловых и оптических параметров $YBa_2Cu_3O_x$ (теплоемкость $c = 0.55$ Дж/гК, теплопроводность $k = 5 \cdot 10^{-2}$ Вт/см·К, коэффициент поглощения $\alpha = 4 \cdot 10^4$ см⁻¹, коэффи-

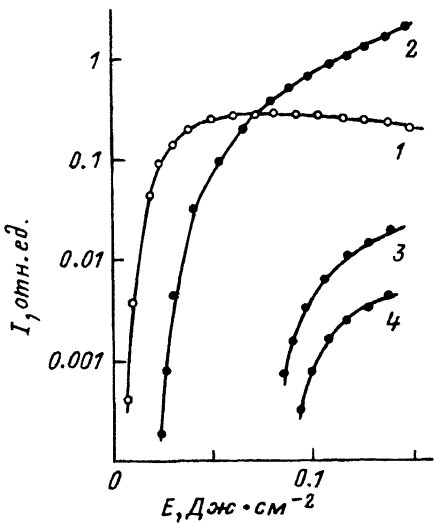


Рис. 1. Зависимость интенсивности лазерной десорбции H_2O (1), O_2 (2), Cu (3) и BaO (4) с поверхности $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ от плотности энергии в импульсе.

коэффициент отражения $R = 0.2$, плотность $\rho = 5.7 \text{ г/см}^3$ [4,8,9] дают значения $\Delta T = 60\text{--}600^\circ \text{C}$, когда плотность энергии $E = 0.01\text{--}0.1 \text{ Дж/см}^2$.

По мере повышения плотности энергии в импульсе происходит изменение масс-спектра десорбируемых частиц. Сначала наблюдается выход слабосвязанных адсорбированных молекул (в основном H_2O , CO_2 и менее интенсивный сигнал CO). При $E > 0.02 \text{ Дж/см}^2$ в спектре появляется сигнал молекулярного кислорода, и только при $E > 0.09 \text{ Дж/см}^2$ начинается десорбция атомов Cu и молекул BaO . Зависимость интенсивности десорбционных компонент от плотности энергии в импульсе показана на рис. 1. Прослеживается разная зависимость для адсорбированных молекул (H_2O) и для молекул кислорода, который входит в состав материала. Насыщение десорбции H_2O связано с истощением адсорбционного покрытия и с увеличением эффективной площади десорбции с ростом энергии в импульсе. Монотонное увеличение десорбции кислорода указывает на восстановление поверхностной концентрации кислорода в результате его диффузии из объема. Заметим, что интенсивность десорбции атомов Cu и молекул BaO примерно на 2 порядка меньше, чем молекул O_2 , при плотности энергии возбуждения $\sim 0.1 \text{ Дж/см}^2$.

Наряду с десорбцией нейтральных частиц в рассматриваемом диапазоне интенсивностей возбуждения был зарегистрирован и выход положительных частиц, среди которых преобладают ионы примесных щелочных металлов (Na^+ , K^+), и регистрируются также комплексы YO_3^+ и Y_2O_2^+ .

При облучении поверхности последовательными лазерными импульсами одинаковой интенсивности наблюдается постепенное ослабление количества десорбируемого молекулярного кислорода, что указывает на уменьшение концентрации кислорода в приповерхностной области в результате десорбции. Характерный вид изменения интенсивности десорбции в зависимости от числа последовательных лазерных импульсов при $E = 0.1 \text{ Дж/см}^2$ показан на рис. 2. Следует обратить внимание на исключительно медленное ослабление сигнала, величина которого после действия 100 последовательных импульсов достигает уровня $\sim 10\%$ от начального значения. Для сравнения отметим, что полное удаление адсор-

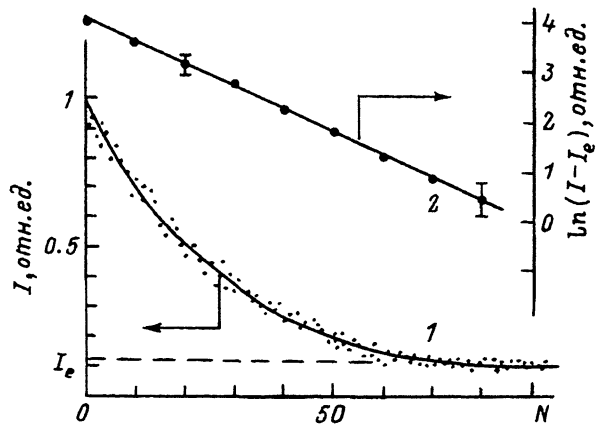


Рис. 2. Ослабление десорбционного сигнала кислорода в зависимости от числа последовательных лазерных импульсов в линейном (1) и полулогарифмическом (2) масштабах.

бировавшихся молекул H_2O , CO_2 осуществляется действием 3–4 последовательных лазерных импульсов.

Медленное ослабление десорбционного сигнала свидетельствует о восстановлении концентрации кислорода в приповерхностной области за счет его диффузии из объема материала за время между лазерными импульсами. Наблюдаемые закономерности находят объяснение в рамках простой модели, учитывающей влияние на концентрацию в приповерхностной области как десорбционного, так и диффузионного процессов. Изменение концентрации C в приповерхностной области задается соотношением

$$\frac{dC}{dt} = -\alpha C + \frac{D}{\lambda^2}(C_0 - C), \quad (1)$$

где C_0 — концентрация кислорода в объеме, D — коэффициент диффузии, λ — толщина слоя с пониженной концентрацией кислорода за счет лазерной десорбции, αC — изменение концентрации за счет лазерной десорбции в расчете на единицу времени.

В уравнении (1) первое слагаемое справа характеризует уменьшение концентрации за счет лазерной десорбции, а второе слагаемое — увеличение ее за счет диффузии. Заметим, что условие $(dC/dt) = 0$ соответствует некоторой равновесной концентрации на поверхности

$$C_e = C_0 \left(\frac{D}{\lambda^2} \right) / \left(\alpha + \frac{D}{\lambda^2} \right),$$

при которой количество частиц, удаляемых с поверхности лазерным импульсом, равно количеству частиц, приходящих за счет диффузии за время между последующими импульсами. Судя по экспериментальному графику (рис. 2), равновесное состояние достигается при $N > 70-80$ импульсов. После интегрирования (1) получаем зависимость концентрации от времени

$$C - C_e = (C_0 - C_e) \exp \left(- \left(\alpha + \frac{D}{\lambda^2} \right) t \right). \quad (2)$$

Поскольку интенсивность десорбционного сигнала пропорциональна поверхностной концентрации ($I \sim C$), то изменение его во времени должно подчиняться тому же закону (2). Таким образом, из экспериментального графика (рис. 2) можно определить отношение $C_e/C_0 = 0.1$

и, строя зависимость $\ln(I - I_e)$ от времени, по наклону графика находим $(\alpha + D/\lambda^2) = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (полулогарифмический график показан на рис. 2, прямая 2). Полученные значения позволяют сделать численные оценки параметров, использованных в модели: $\alpha = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $D/\lambda^2 = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (при оценках принято во внимание, что интервал между лазерными импульсами составлял 360 с). Если считать, что размер приповерхностной области, обедненный в результате десорбции кислорода, сравним с глубиной эффективного поглощения излучения и составляет $\lambda = 3 \cdot 10^{-4} \text{ см}$, то для коэффициента диффузии получаем величину $D = 1.1 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$.

Найденное значение находится в соответствии с данными по диффузии кислорода в керамических образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, полученными в интервале температур 500–700 К [10,11]. Специфика нашего эксперимента при импульсном лазерном возбуждении десорбции состоит в том, что повышение температуры поверхности и десорбция происходят в течение времени, в два–три раза превышающего длительность лазерного импульса, что составляет $\sim 50 \text{ нс}$, а диффузионный процесс имеет место на протяжении времени между лазерными импульсами ($\sim 360 \text{ с}$), когда температура образца близка к комнатной.

По данным [11] при температуре 350 К величина коэффициента диффузии составляет $D = 7 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$. Наблюдаемое увеличение (примерно на порядок) коэффициента диффузии в экспериментах по лазерной десорбции можно связать с эффектом радиационного ускорения диффузии [12]. Сильное электронное возбуждение твердого тела в результате импульсного лазерного воздействия в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ может сохраняться достаточно долго [5] и способствует увеличению эффективности диффузии кислорода.

Параллельно с ослаблением десорбционного сигнала кислорода было обнаружено увеличение интенсивности десорбционного сигнала атомов меди, причем при $N \simeq 70$ наблюдалось двукратное увеличение. Этот факт можно объяснить изменением характера химических связей при уходе кислорода с поверхности, в результате чего происходит уменьшение энергии связи поверхностных атомов меди, что облегчает их десорбцию. Возможно, что происходящая металлизация поверхности сопровождается увеличением коэффициента поглощения света и соответственно повышением эффекта теплового действия света, что приводит к росту десорбционного сигнала атомов меди.

В результате проведенных исследований показано, что лазерное испарение компонент материала $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ начинается при разных значениях плотности энергии в лазерном импульсе, что позволяет избирательно изменять концентрацию компонент на поверхности. Исследована динамика десорбционного сигнала кислорода при изменении параметров лазерного возбуждения. Наблюдаемые закономерности десорбции связаны с процессом диффузии кислорода из объема материала и позволяют определить величину коэффициента диффузии. Обнаружено, что уменьшение концентрации кислорода на поверхности сопровождается повышением эффективности лазерной десорбции атомов меди.

Работа выполнена в соответствии с программой Научного совета по высокотемпературной сверхпроводимости.

- [1] *Соболь Э.Н., Баграташвили В.И., Жерезин А.Н. и др.* // Обзоры по высокотемпературной сверхпроводимости. 1990. Вып. 3. С. 94–131.
- [2] *Girault C., Damiani D., Champreux C. et al.* // Appl. Surf. Sci. 1990. Vol. 46. P. 78–83.
- [3] *Герасимова Н.Б., Комолов С.А., Лазнева Э.Ф., Федоров И.Н.* // СФХТ. 1992. Т. 5. № 7. С. 1253–1256.
- [4] *Бонч-Осмоловский М.М., Варлашкин А.В., Виноградов Е.А. и др.* // СФХТ. 1989. Т. 2. № 9. С. 49–55.
- [5] *Кудинов В.И.* // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 52. Вып. 6. С. 416–419.
- [6] *Туриев А.М., Лазнева Э.Ф.* // ПТЭ. 1984. № 4. С. 125–127.
- [7] *Лазнева Э.Ф.* Лазерная десорбция. Л., 1990.
- [8] *Кириченко Ю.А., Пусаков К.В., Тюрин Е.Г.* // Обзоры по высокотемпературной сверхпроводимости. 1990. Вып. 2. С. 3–25.
- [9] *Русские Т.Т., Салихов Т.П., Минаджиев Д.Я. и др.* // СФХТ. 1989. Т. 2. № 9. С. 132–137.
- [10] *Krebs H.U., Wördenweber K.* // J. Appl. Phys. 1988. Vol. 63. P. 1642–1645.
- [11] *Krisikan K., Natarajan D.V., Purniah B.* // Pramana — J. Phys. 1988. Vol. 31. P. L327–L335.
- [12] *Lang D.V., Kimerling L.C.* // Phys. Rev. Lett. 1974. Vol. 33. P. 489–492.

С.-Петербургский государственный университет

Поступило в Редакцию
22 июня 1992 г.

04

Журнал технической физики, т. 63, в. 8, 1993

© 1993 г.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СИЛЬНОТОЧНОГО ОБЪЕМНОГО РАЗРЯДА В СКРЕЩЕННЫХ *E*- И *H*-ПОЛЯХ

Б.А.Нечаев, А.В.Пешков

1. При разряде в скрещенных *E*- и *H*-полях подвижность заряженных частиц носит тензорный характер, поэтому при наличии сильных магнитных полей, когда по крайней мере циклотронная частота электронов ω_c больше частоты парных столкновений ($\omega_c > \nu_{ei}$), анизотропия газокINETических процессов существенно влияет как на напряженность поля в “положительном столбе”, так и на структуру разряда (распределение тока в разряде).

Можно предположить, что особенно отчетливо это будет проявляться, когда размеры электродов в направлении поперек магнитного поля конечны (в отличие от коаксиальных [1]) и частота потерь заряженных частиц из области разряда определяется в основном скоростью дрейфа V_d частиц в *E*- и *H*-полях ($V_d \sim E/H$) и шириной электродов.

В данной работе на основе экспериментальных данных и качественных расчетов рассмотрены некоторые вопросы, связанные с условием горения и структурой разряда в скрещенных *E*- и *H*-полях с использованием плоских электродов.

2. Импульсный разряд ($I_{\max} \simeq 6$ кА, длительность на полувысоте $\sim 2.5 \cdot 10^{-3}$ с) исследовался в керамической камере с внутренним диаметром $\varnothing 18$ см и длиной ~ 140 см. Магнитное поле имело пробочную конфигурацию (пробочное отношение 2) и его напряженность изменялась вплоть до $2 \cdot 10^4$ Гс. Электроды имели длину (вдоль магнитного поля) ~ 30 см, ширину 2 см и межэлектродный зазор составлял ≥ 2 см.