

05;07;10;12

©1994 г.

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
СОСТАВА И СКОРОСТЕЙ РАЗЛЕТА  
ПРОДУКТОВ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ.  
ПРОИСХОЖДЕНИЕ ПРОДУКТОВ АБЛЯЦИИ  $YBaCuO$   
КЕРАМИКИ**

*Б.Н.Козлов, И.И.Пилюгин, В.Г.Шебелин, А.В.Булгаков, А.П.Майоров,  
М.Р.Предтеченский*

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе,  
194021, Санкт-Петербург  
Институт теплофизики, Новосибирск  
(Поступило в Редакцию 27 декабря 1993 г.)

Разработана методика масс-спектрометрического анализа скоростных распределений продуктов лазерной абляции при различных (до 1 мм) диаметрах пятна излучения на мишени. Исследовано лазерное испарение керамических мишеней  $YBaCuO$ . Обсуждаются зависимости скоростных распределений различных компонентов от энергии излучения в импульсе. Установлена тенденция к росту измеряемых в одном эксперименте средних скоростей разлета при переходе от кластеров к молекулам и далее к атомам и ионам. При диаметрах пятна больше 0.6 мм. в продуктах испарения зарегистрировано присутствие сложных кластеров. Показано, что при мощностях излучения, близких к порогу, барий и итрий испаряются преимущественно как двухатомные молекулы  $BaO$  и  $YO$ , медь регистрируется в виде атомов. При этом зависимости выхода этих компонентов от плотности мощности излучения имеют близкий характер, что отражает сохранение стехиометрии в процессе абляции. На основании сравнения выхода компонентов при различных диаметрах пятна облучения обсуждается механизм появления различных продуктов абляции.

Импульсное лазерное испарение вещества находит все более широкое применение при напылении высококачественных тонких пленок и при масс-спектрометрическом анализе сложных труднолетучих образцов.

Для импульсного лазерного испарения характерны быстрый локальный прогрев образца, за которым следует выброс вещества из прогретой области. Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию различных вариантов импульсного лазерного испарения, природа процессов остается неопределенной. Как правило, сложно указать, являются ли наблюдаемые частицы первичными продуктами испарения или образовались в процессе разлета газового (плазменного) облака.

В ряде случаев [1-4] измеряемые скоростные распределения выбрасываемых частиц близки к равновесному распределению Максвелла

$$f(v) = Av^2 \exp \left[ -m(v - v_0)^2 / 2kT \right], \quad (1)$$

что предполагает существование стадии теплового равновесия, характеризующегося общей для всего облака температурой  $T$ . Во всех этих случаях скорость потока  $v_0$  существенно отличается от нуля, т.е. уже после эмиссии частицы претерпевают достаточное количество столкновений в потоке [4] для формирования потока с общей переносной скоростью. В этом случае несложно определить температуру поверхности и оценить характер процессов испарения.

Однако в большинстве случаев экспериментальные данные не описываются в рамках равновесных тепловых моделей испарения. Для выделения таких случаев часто употребляют термин "абляция" (святые). Так, скоростные распределения эмиттированных частиц могут существенно отличаться от максвелловского [5-9]. При анализе скоростей разлета различных по составу частиц часто наблюдается существенное различие средних скоростей их переноса ( $v_0$ ) при одновременном их испарении [4,5].

Для объяснения происхождения продуктов абляции важно понять, в результате каких процессов складываются скоростные распределения этих частиц. Наряду со случаем существования стадии установления теплового равновесия в испаренном облаке [4] и моделью трансформации скоростного распределения в кнудсеновском слое [10] разрабатывается гидродинамическая модель разлета облака [11], дающая достаточно сложные скоростные распределения.

В данной работе мы рассматриваем импульсную абляцию YBaCuO керамики в режимах, близких к соответствующим напылению ВТСП пленок. Исследованию скоростных распределений частиц в этом процессе посвящено большое количество работ. Большинство из них оперируют с данными, полученными из спектров флюоресценции [1], поглощения [9], лазерно индуцированной флюоресценции [6]. Масс-спектрометрические данные, связанные, как правило, с регистрацией первичных ионов или с лазерной ионизацией нейтральных компонентов, плохо согласуются друг с другом [7,12,13].

Основные сложности масс-спектрометрического анализа лазерно-индуцированной плазмы в режимах, соответствующих лазерному напылению тонких пленок, связаны с необходимостью облучения существенно больших, чем при обычном масс-анализе, площадей поверхности образца (диаметром около миллиметра против обычных десятков микрон). Большие плотности плазмы, с которыми приходится работать при больших облучаемых площадях, требуют специальных мер предосторожности, поскольку соответствующие им маленькие значения дебаевского радиуса экранирования не всегда позволяют отделить электронную компоненту плазмы электростатическими полями, а значит, затруднен масс-спектрометрический контроль ионной составляющей.

Однако масс-спектрометрический контроль представляет особый интерес, поскольку оптические методы не дают возможности наблюдать в составе испаренной фазы сложные включения. В различных

случаях лазерной абляции наблюдаются микрокапельная [14,15] и кластерная [16,17] компоненты. Причины и условия появления этих образований интересны как в связи с напылительными технологиями, так и для лазерной масс-спектрометрии. Изучение их поведения должно помочь в понимании природы процесса абляции. Первый вопрос, который возникает при обнаружении кластеров, образующихся при абляции, — отражают ли они структуру исходного образца или являются продуктами химических или конденсационных процессов в индуцированной лазерным импульсом плазме.

По результатам предварительных исследований лазероиндуцированной плазмы YBaCuO керамики нами был сделан вывод о конденсационном происхождении наблюдающихся кластеров и об отсутствии в процессе разлета стадии установления теплового равновесия по всему облаку испаренного вещества [18]. Для уточнения происхождения различных частиц в облаке испаренного вещества была проведена серия экспериментов с варьированием мощности лазерного излучения в области порога абляции при различных диаметрах пятна излучения. Измерения проводились при помощи времяпролетного масс-спектрометра с возможностью ионизации нейтральных компонентов электронным ударом. Результаты этих экспериментов и их обсуждение приводятся в этой работе.

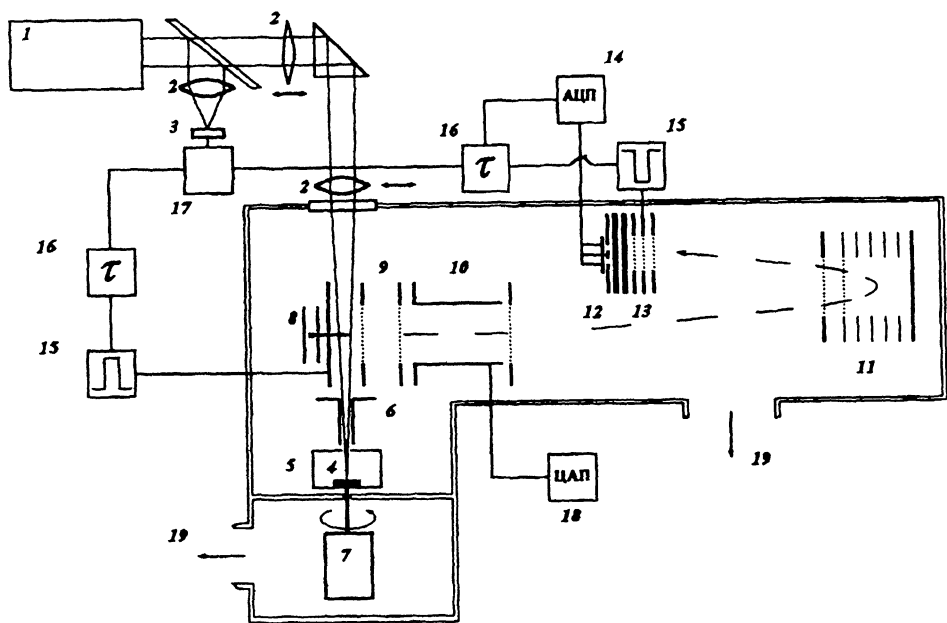


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 — Nd-YAG лазер с усилителем, 2 — кварцевые линзы, 3 — пироэлектрический детектор мощности излучения, 4 — облучаемая мишень, 5 — экранирующий цилиндр, 6 — устройство отклонения заряженных компонентов плазмы, 7 — шаговый двигатель, 8 — электронная пушка, 9 — источник ионов масс-спектрометра, 10 — отклоняющие пластины масс-спектрометра, 11 — отражатель масс-спектрометра, 12 — детектор масс-спектрометра, 13 — электрод с задерживающим потенциалом, 14 — аналого-цифровой преобразователь сигнала, 15 — генераторы прямоугольных импульсов, 16 — устройства временных сдвигов, 17 — стартовый генератор, 18 — цифроаналоговый преобразователь, 19 — вакуумная откачка.

Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. ВТСП керамика  $YBaCuO$  испарялась импульсами основной гармоники  $Nd-YAG$  лазера (1064 нм). Модуляция добротности лазера осуществлялась при помощи пассивного оптического затвора на основе ниобата лития. Основной лазер работал в режиме генерации только главной поперечной моды. Мощность излучения варьировалась лазером усилителем с регулируемой мощностью лампы накачки и нейтральными светофильтрами. Измерения энергии излучения в импульсе и коэффициенты пропускания лазерного излучения светофильтрами проводились измерителем мощности ИМО-2. Нестабильность энергии в импульсе составляла около 5%. Диаметр пятна излучения на мишени определялся следующим образом. На место мишени помещалась фоточувствительная бумага и вариацией мощности лазерного излучения подбирались условия, близкие к порогу "прожигания", после чего мощность увеличивалась в 1.65 раза. Выжигаемые в таких условиях пятна имеют эллипсоидальную форму из-за использования для проводки излучения на мишень кварцевых призм. Среднее геометрическое осей эллипса мы приводим как диаметр пятна излучения. Предварительно путем измерения диаметра отпечатка при различных мощностях излучения было установлено близкое по форме к нормальному распределение плотности мощности излучения по сечению лазерного луча. Для фокусировки излучения применялись кварцевые линзы с фокусным расстоянием 30 и 100 см. Минимальный диаметр пятна (в фокусе 30 см линзы) составлял 0.1 мм. Для определения длительности импульса и для формирования стартового сигнала использовался пирозлектрический детектор излучения. Длительность импульсов лазерного излучения во всех экспериментах составляла 20 нс по полувысоте временной развертки сигнала.

Анализ продуктов лазерной абляции проводился времяпролетным масс-спектрометром типа масс-рефлектор [19]. Отдельные особенности конструкции такого прибора подробно описаны в [20]. Для достижения максимальной чувствительности масс-спектрометра параметры сеток его источника ионов, отражателя и детектора оптимизированы (максимальная прозрачность при допустимых потерях из-за рассеяния ионов) на основании данных работы [21]. Нейтральные продукты абляции ионизовались ленточным электронным пучком, пересекающим выделенный из расширяющегося облака молекулярный пучок под прямым углом. Область ионизации располагалась во всех экспериментах на расстоянии 118 мм от поверхности мишени. Ионы выталкивались в пространство дрейфа импульсом электрического поля, направленного перпендикулярно оси первичного молекулярного пучка ( $y$ ). Для изменения энергии движения в направлении  $y$  и обеспечения попадания ионов на детектор используются отклоняющие пластины (ОП). Для определения коэффициента пропорциональности между изменением напряжения на ОП и соответствующим смещением координаты прихода ионов в область детектора коллектор детектора имеет две щели, смещенные относительно друг друга в направлении  $y$  на 15 мм, за которыми расположены дополнительные коллекторы. Измеряя напряжение ОП, необходимое для регистрации ионов, и зная время движения ионов в масс-спектрометре, определяем энергию (скорость) движения

частиц в направлении  $y$  в момент анализа (начала импульса выталкивания ионов в дрейф). Параметры системы позволяют анализировать частицы с кинетической энергией движения в направлении от мишени до 70 эВ.

В детекторе масс-спектрометра использованы микроканальные пластины МКП-46. Перед входом в детектор расположен сетчатый электрод, на который подается задерживающий потенциал. Измерение сигнала масс-спектрометра проводилось в двух режимах: режиме обзорной регистрации всего масс-спектра и в режиме точного определения концентрации ионов заданной массы. В режиме регистрации всего масс-спектра на него подается напряжение 1000 В, соответствующее минимальной энергии ионов, вытолкнутых в дрейф. Таким образом, перекрывается доступ к детектору осколочным и вторичным ионам, образовавшимся в дрейфовом пространстве. Регистрация масс-спектра производится однобитным быстрым АЦП аналого-цифровым преобразованием с шагом 10 нс и памятью, позволяющей регистрировать спектры во временном интервале до 640 мкс. Для получения информации об амплитудах массовых пиков последовательно снимаемые однобитные спектры складываются в блоке памяти. В случае счета одиночных ионов уровень компарации АЦП устанавливается в соответствии с минимальной амплитудой сигнала одиночного иона. При регистрации интенсивных пиков масс-спектра, ионные пакеты которых содержат до десятков тысяч ионов, уровень компарации АЦП увеличивается от одной развертки спектра к другой, что позволяет прописать форму больших пиков.

Для точных измерений концентраций ионов заданной массы применялась следующая методика. На электрод с задерживающим потенциалом подавалось напряжение 1550 В, препятствующее попаданию на детектор ионов даже с максимальной возможной энергией дрейфа. В момент прихода ионов нужной массы потенциал электрода импульсно понижался. В результате на вход детектора попадали лишь ионы этого массового пика. Умноженный в соответствии с коэффициентом усиления микроканальной пластинки (МКП) заряд в виде потока электронов, попадая на коллектор, заряжал (без предварительного усиления) измерительную емкость, напряжение на которой измерялось медленным АЦП и считывалось в ЭВМ (ДВК НЦ-80) для дальнейшей обработки.

Основная сложность масс-спектрометрического анализа продуктов лазерной абляции при большом диаметре пятна излучения связана с высокой плотностью зарядов в индуцированной плазме, а значит, с экранированием электрических полей внешними слоями плазменного облака толщиной порядка радиуса Дебая

$$r_d \cong 525 \left( T[\text{эВ}] / n[\text{см}^{-3}] \right)^{1/2},$$

$T$  — электронная температура,  $n$  — концентрация [22].

Для количественного анализа состава ионов и нейтральных составляющих плазмы необходимо увеличить характерную толщину экранирующего слоя до размеров, превышающих расстояние между электродами выталкивающего устройства (источника ионов масс-спектрометра). Для ускорения падения концентрации зарядов при расширении плазмы и разделения заряженной и нейтральной составляю-

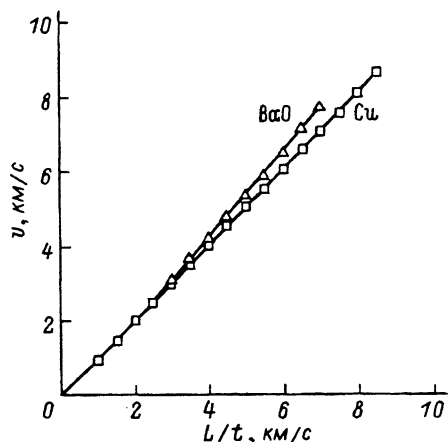


Рис. 2. Зависимость средней скорости нейтральных компонентов плазмы, проходящих через ионный источник масс-спектрометра через время  $t$  после импульса лазерного излучения, от скорости  $v = L/t$ , определяемой из времяпроблетных измерений.

щих плазмы в установке использовано простое устройство, условно называемое “плазмподавитель”. Оно представляет собой одновременно щелевой скиммер и отклоняющие пластины. Вырезание из расширяющегося облака узкого пучка значительно ускоряет падение концентрации потока за счет теплового расширения [23]. Эффективное осаждение продуктов абляции на стенах скиммера позволяет использовать вместо скиммера параллельные пластины, которые можно рассматривать как непрерывную последовательность скиммеров-диафрагм. Для удаления заряженных частиц из пучка между пластинами подается напряжение (100 В). Длина пластин в нашем случае составляла 50 мм, расстояние между пластинами для обеспечения прохождения лазерного излучения было выбрано равным 2 мм. Применение “плазмподавителя” позволило зарегистрировать нейтральные кластеры среди продуктов абляции. Однако большая величина зазоров и малая длина пластин не позволили полностью избавиться от эффектов плазменного экранирования. Так, при диаметре облучаемой области 1 мм и энергии импульса излучения больше 40 мДж часть ионов проходит через “плазмподавитель”, несмотря на напряжение 100 В между пластинами.

Для уменьшения паразитных сигналов, вызываемых ионами лазерной плазмы и образованными при разлете плазмы ионами фонового газа, попадающими на детектор масс-спектрометра без прохождения стадии импульсного выталкивания из источника ионов масс-спектрометра, мишень помещалась в цилиндрический экран высотой 45 мм и диаметром основания 70 мм с отверстием диаметром 10 мм для ввода излучения и выхода плазмы.

Все экспериментальные данные, приводимые здесь, получены при вакууме около  $10^{-6}$  Тор.

Чтобы убедиться в том, что распределения по времени прихода компонентов в область анализа правильно отражают скоростные распределения, мы в нескольких экспериментах измеряли поступательные энергии частиц при различной задержке анализа описанным выше методом. На рис. 2 показан результат таких измерений для атомов меди и двухатомной молекулы окиси бария при плотности энергии лазерного импульса около  $1 \text{ Дж/см}^2$ . Поскольку отклонение точек от прямой  $v = l/t$  мало, то можно утверждать, что на входе в “плазмподави-

тель” не происходит торможения на возможном скачке уплотнения, и что время испарения и ускоренного движения атомов не превышает 1 мкс. Приводимые скоростные распределения  $dN(v)/dv$  вычислены из измеренных плотностей в пучке в различные моменты времени после лазерного импульса  $n(t) \cong dN(t)/dx$  по формуле

$$dN(v)/dv = dN(t)/dx \quad dx/dv \cong n(t)t.$$

Так как результаты измерений при облучении поверхности существенно меняются на протяжении первых импульсов (из-за развития рельефа поверхности, кислородного обеднения и обратного запыления поверхности мишени продуктами абляции), то приводимые здесь данные снимались после предварительного облучения каждой обрабатываемой точки поверхности не менее чем 10 импульсами. Мишень после каждого импульса поворачивалась шаговым двигателем на  $9^\circ$ , 40 анализируемых точек мишени располагались обычно по окружности радиусом около 3 мм. Каждое определяемое значение концентрации  $n(t)$  усреднялось по 10–30 измерениям. Статистический разброс результатов (среднеквадратичное отклонение) составляет 1–5% для нейтральных частиц и 5–30% для ионов. Точность времяпролетного определения скорости нейтральных компонентов определяется отношением ширины пучка ионизирующих электронов к расстоянию от мишени до электронного пучка и составляет около 1%.

Отложенные на приводимых ниже графиках по оси ординат единицы концентрации являются, строго говоря, относительными. Однако мы старались выдержать по порядку величины равенство указанных единиц концентрации  $10^{14}$  ср $^{-1}$  · с/км для нейтральных частиц в пучке в предположении о равенстве сечения ионизации частицы электронным ударом  $3 \cdot 10^{-16}$  см $^{-2}$ . Для концентрации ионов единица соответствует приблизительно  $10^9$  ср $^{-1}$  · с/км. Концентрацию частиц в кубическом сантиметре пучка при прохождении источника ионов масс-спектрометра можно получить, домножив эти величины на  $v/(\pi L^3) = 2v \cdot 10^{-4}$  см $^{-3}$  · км/с, где  $L = 11.8$  см — расстояние мишень-электронный пучок. Соответственно приводимые единицы ионного сигнала масс-спектрометра относятся к концентрации  $2 \cdot 10^{10}$  см $^{-3}$  нейтральных частиц или  $2 \cdot 10^5$  см $^{-3}$  ионов в пучке при прохождении источника.

## Результаты экспериментов и обсуждение

На рис. 3 показаны измеренные скоростные распределения различных нейтральных компонентов, регистрируемых масс-спектрометром при облучении поверхности YBaCuO керамики излучением лазера с различной энергией в импульсе. Диаметр облучаемого пятна в этих случаях составлял 1 мм. Отметим основные закономерности поведения скоростных распределений при увеличении плотности мощности излучения выше порога абляции. В пределах рассматриваемых условий средние скорости различных компонентов заметно различаются. Это различие не связано непосредственно с массой частиц. Так, средняя скорость атомов меди меньше скорости более тяжелого атома бария. Особенно “энергично” ведут себя атомы иттрия. Можно говорить о диапазоне скоростей, характерном для данного сорта частиц

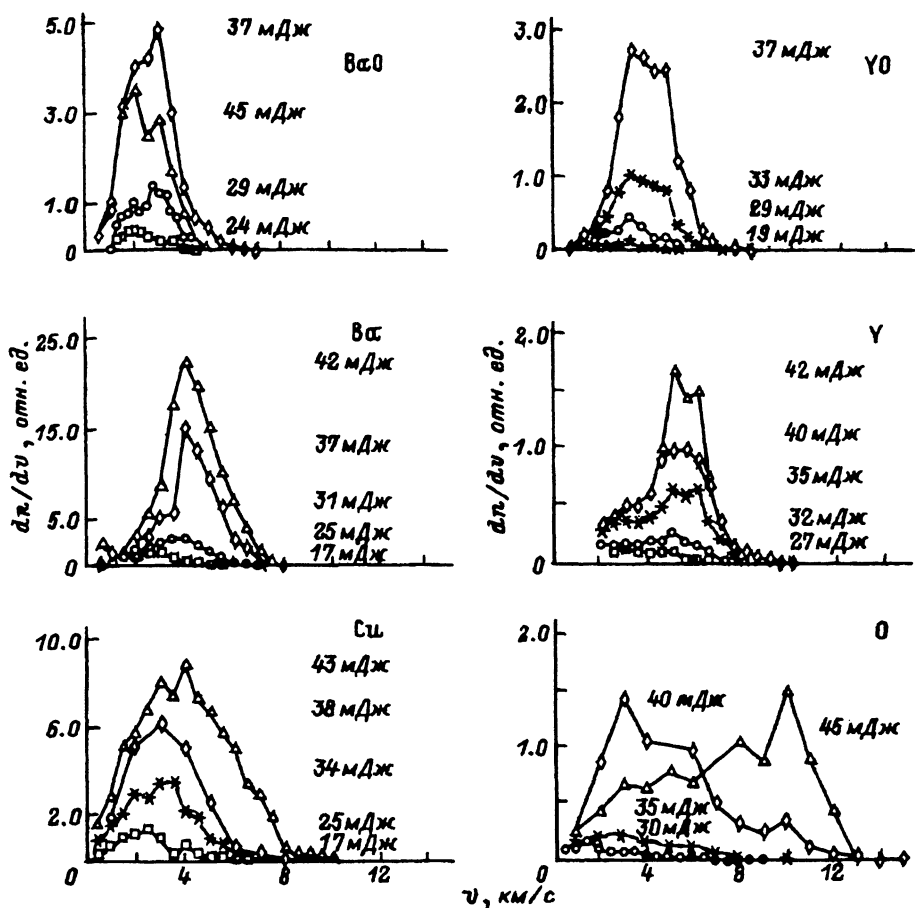


Рис. 3. Изменение скоростных распределений нейтральных компонентов YBaCuO керамики при увеличении энергии импульса лазерного излучения для диаметра пятна излучения на мишени 1 мм.

BaO — окись бария (массовые пики 146–154 а.е.м.), Ba — атомарный барий (130–138 а.е.м.), YO — окись иттрия (105 а.е.м.), Y — атомарный иттрий (89 а.е.м.), Cu — медь (63, 65 а.е.м.), O — атомарный кислород (16 а.е.м.).

при абляции конкретного образца. В работе [18] мы связали средние скорости распространения компонентов с их термической стабильностью. Скоростные распределения не соответствуют максвелловскому (1). Непосредственная оценка поступательной температуры потока по интегральному скоростному отношению не отражает теплового состояния потока. При переходе в бесстолкновительный режим различные части потока, очевидно, имеют различающиеся переносные скорости и соответственно значительно меньшие, чем получаемые из интегральных оценок скоростных разбросов, локальные температуры. Соответственно условия испарения более быстрых и более медленных частей потока могут значительно различаться.

На рис. 4 приведено изменение скоростных распределений ионов Ba при увеличении плотности энергии облучения выше порога появления.



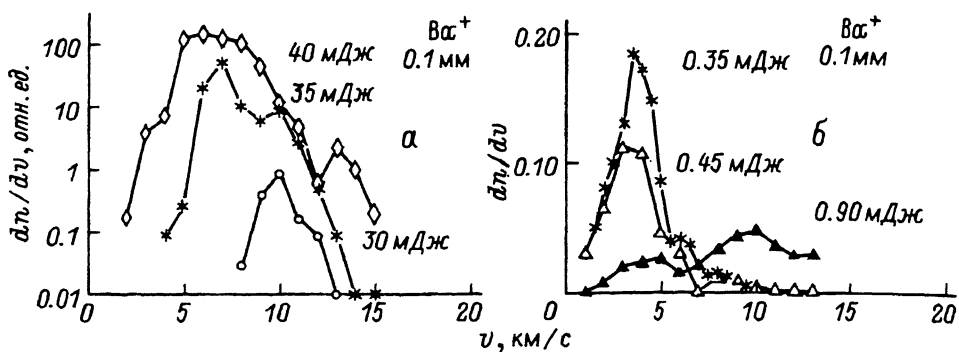


Рис. 4. Изменение скоростных распределений ионов бария, наблюдаемых в плазме при лазерной абляции YBaCuO керамики, с увеличением энергии импульса излучения в области порога появления.

Диаметр пятна, мм: а — 1, б — 0.1.

При диаметре пятна излучения 1 мм ионы Ва регистрируются сначала со скоростями около 10 км/с. Причем скоростное распределение узкое, его ширина соответствует аппаратной функции прибора при определении ионных скоростей (ширина выходного отверстия источника ионов 20 мм). С ростом энергии излучения появляются более медленные ионы со скоростями, соответствующими скоростям нейтральных частиц. При энергии 50 мДж в импульсе излучения, сфокусированном в пятно диаметром 1 мм, отклонить ионы в “плазмоподавителе” не удается. Дальнейшее изменение распределения скоростей ионов наблюдать затруднительно из-за чрезвычайно высокой плотности плазмы. При меньших диаметрах пятна (рис. 4) ионы ведут себя подобным образом. При существенном увеличении плотности мощности выше пороговой средняя скорость ионов начинает быстро расти, сильно превышая скорости нейтральных частиц. При большем диаметре пятна доля ионов растет с увеличением мощности излучения быстрее, что связано с более эффективным поглощением излучения медленнее расширяющейся плазмой.

Мы объясняем такое поведение ионов следующим образом. При пороговой мощности излучения ионы регистрируются в наиболее быстрой части потока, так как именно в ней сохраняется наибольшая температура вплоть до окончания процессов рекомбинации в потоке. С увеличением плотности мощности увеличивается температура испарения быстрой части потока. Растет и доля потока, характеризующаяся высокими температурами испарения и разлета, достаточными для образования и сохранения большого количества ионов. Значительное превышение ионами скоростей нейтральных частиц мы связываем с разогревом внешнего слоя плазменного облака за счет поглощения в нем значительной части излучения при низкой эффективности теплообмена с медленнее разлетающимися нейтральными частицами.

Существенное различие локальных температур в потоке подтверждается наличием в расширяющейся плазме одновременно с ионами большого количества сложных кластеров. Часть масс-спектра кластеров приведена на рис. 5. Скоростные распределения некоторых кластеров и кластерных ионов, полученные при фокусировании импульса излучения в пятно на мишени диаметром 1 мм, приведены на рис. 6.

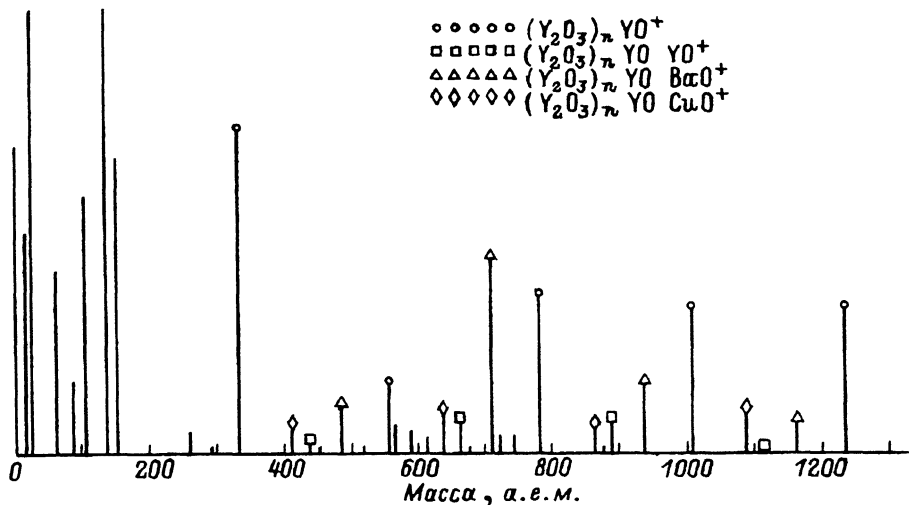


Рис. 5. Начальная область масс-спектра кластерных ионов, регистрируемых при лазерной абляции  $\text{YBaCuO}$  керамики. Энергия импульса излучения 35 мДж, диаметр пятна на мишени 1 мм, значки — вершины пиков различных серий.

Скорости кластеров и кластерных ионов соответствуют медленной части диапазона скоростей молекул окислов.

Для решения вопроса о происхождении продуктов абляции следует рассмотреть процесс при варьировании различных параметров. При этом скоростные распределения меняются незначительно. Общее же количество регистрируемых испаренных частиц быстро растет с увеличением энергии импульса излучения выше пороговой. Уже при пороговых мощностях излучения частицы имеют средние скорости около 2 км/с. Отметим, что для этого образца средняя скорость в 2 км/с соответствует средней энергии на атом в 1 эВ. Для случая свободного разлета исходно покоящегося атомарного газа это соответствовало бы начальной температуре 4600 К. Однако в связи с существенной степенью ионизации, неизбежной при такой температуре пара с низким потенциалом ионизации, теплоемкость плазмы сильно повышается и ее температура в начальной фазе может быть гораздо меньше. Существенно, что при мощностях излучения, близких к пороговым, детек-

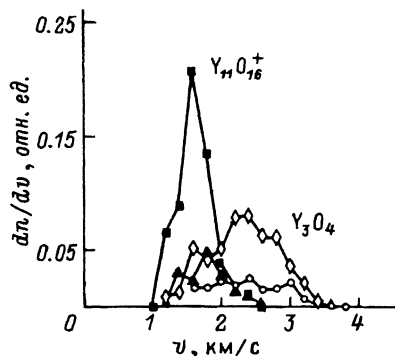


Рис. 6. Скоростные распределения кластерных ионов  $\text{Y}_{11}\text{O}_{16}^+$  (массовый пик 1235 а.е.мол.) при энергиях импульса излучения 30 и 35 мДж и нейтральных кластеров  $\text{Y}_3\text{O}_4$  (массовый пик 331 а.е.мол.) при энергиях импульса излучения 20 и 35 мДж.

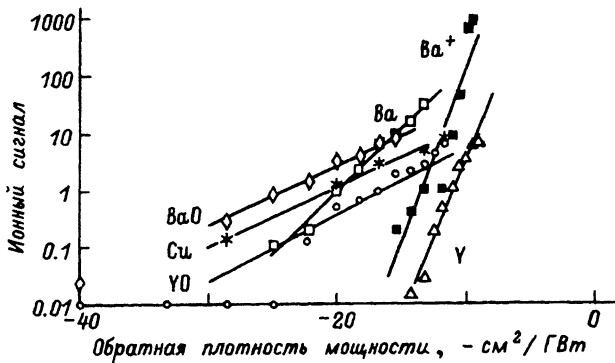


Рис. 7. Характер роста сигналов различных компонентов лазерной абляции YBaCuO керамики в области порогов появления.

По оси абсцисс отложена величина, обратная плотности мощности лазерного излучения ( $-1/\Phi$ ), по оси ординат — в логарифмическом масштабе регистрируемый масс-спектрометром максимальный сигнал соответствующих компонентов в отн. ед.

тируются только нейтральные соединения YO, BaO и атомарная медь. Отсутствие ионов и высокие скорости частиц при этом можно объяснить как нетепловым распределением начальных скоростей эмиссии нейтральных частиц, так и полной рекомбинацией ионов с эффективным переходом высвобождающейся энергии электронного возбуждения в кинетическую энергию атомов и молекул.

С дальнейшим увеличением плотности мощности последовательно появляются сигналы атомов Ba, Y, затем начинают регистрироваться ионы. Появление компонентов носит не пороговый характер. Экспериментальные точки зависимости сигналов (плотности в пучке) компонентов от энергии излучения в импульсе хорошо линеаризуются в координатах  $\ln(n)$  и  $-1/\Phi$  (рис. 7). Т. е. плотность компонентов пропорциональна  $\exp(-\mu/\Phi)$ . Если считать температуру формирования компонентов приблизительно пропорциональной плотности мощности  $\Phi$ , то  $\mu$  — некий эффективный потенциал связи этих компонентов, выраженный в единицах плотности мощности. Он проявляется на рис. 7 как тангенс угла наклона соответствующих прямых. Аналогичный характер зависимости в области порога появления наблюдался при лазерном испарении и ранее [24] для эффективности эмиссии ионов.

Отражает ли характер роста концентрации компонентов эффективность испарения — абляции? Или он обусловлен квазиравновесным соотношением компонентов в расширяющемся облаке на стадии окончания процессов образования-распада этих компонентов (ионизации-рекомбинации, образования-диссоциации молекул, конденсации-испарения в микрокапельной и кластерной составляющих)? В пользу второго варианта говорят высокие кинетические энергии частиц, затрудняющие объяснение преимущественного присутствия двухатомных частиц в паре в предположении квазиравновесных начальных условий. Так, Отис и Гудвин [6] полагают, что YO образуется из атомов в газовой фазе в облаке испаренного вещества на основании наблюдаемого ими низкого уровня возбуждения колебательных и вращательных степеней свободы (соответствующего от 1000 до 1200 К при плотности энергии испаряющего излучения от 0.32 до

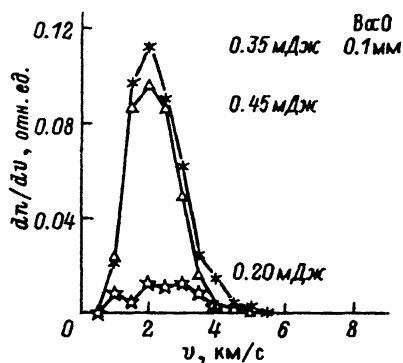


Рис. 8. Изменение скоростных распределений окиси бария (массовые пики 146–154 а.е.мол.) с увеличением энергии лазерного импульса. Площадь пятна излучения 0.1 мм<sup>2</sup>.

3.2 Дж/см<sup>2</sup>) при высоких скоростях удаления. В пользу же первого варианта говорят близкие значения “работы выхода”  $\mu$  для Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO, и Cu, которые можно трактовать как существование реальной энергетической характеристики — средней работы выхода стехиометрического испарения (абляции).

Для решения этого вопроса мы поставили эксперименты с различными диаметрами пятна излучения на поверхности образца. При меньших диаметрах эффективность столкновений при разлете в газовой фазе, а следовательно, и процессов соединения и конденсации, обусловленных столкновениями, должна значительно снизиться. Однако основные черты поведения нейтральных молекул и атомов остались неизменными. В качестве примера мы приводим на рис. 8 скоростные распределения и относительные количества молекул BaO при различных энергиях импульса облучения, фокусируемого на мишени в пятно диаметром 0.1 мм. При практически пропорциональном площади пятна уменьшении плотности молекул их средней скорости почти не отличаются от скоростей, измеренных в экспериментах с большим пятном. Сильный рост количества молекул при почти неизменной средней скорости и некоторое уменьшение плотности, связанное с появлением свободного Ba, происходят практически при тех же плотностях мощности, что и в случае пятна диаметром 1 мм. Это указывает на прямую эмиссию молекул в этих режимах лазерной абляции YBaCuO керамики. Несколько меньшие средние скорости (отсутствие заметного увеличения скорости с ростом мощности излучения), наблюдаемые при малых диаметрах пятна и при очень длительной обработке мишени, мы связываем с развитием рельефа поверхности.

Совершенно иначе ведут себя наблюдавшиеся нами кластеры (331–2591 а.е.м.). С уменьшением испаряющегося пятна их доля падает. При малых диаметрах пятна облучения (меньше 0.6 мм) зарегистрировать их не удалось. Средние скорости их разлета, близкие к скорости разлета Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, соответствующие энергиям до десятков электрон-вольт, содержание почти исключительно окиси иттрия с небольшими добавками BaO (редко CuO) подтверждают конденсационный характер происхождения этих кластеров. Отметим, что Джиохеган наблюдал при лазерной абляции YBaCuO керамики признаки частиц конденсата микронных, по его предположению, размеров, разлетающихся со скоростями около 0.1 км/с со спектрально определяемой температурой, падающей от 3000 К до 2200 К за 500 мкс. Такие температура и скорость

позволяют предположить в этом случае прямую эмиссию конденсированной фазы из мишени. Масс-спектрометрически зарегистрировать такие частицы нам не удалось.

Таким образом, при испарении  $YBaCuO$  керамики импульсом лазерного излучения длительностью около 20 нс и плотностью мощности  $10^7 - 10^9$  Вт/см<sup>2</sup> образуется облако продуктов абляции, в котором локальная температура и средняя скорость разлета существенно спадают от внешних слоев по направлению к испаряющейся мишени. Измеряемые интегральные распределения скоростей продуктов абляции отражают тепловую структуру разлетающегося облака. При плотности мощности излучения, близкой к порогу абляции, керамика испаряется преимущественно в виде нейтральных частиц, регистрируемых масс-спектрометром, как двухатомные  $YO$ ,  $BaO$  и атомы  $Cu$ . Эффективность эмиссии этих частиц в припороговой области одинаково растет с ростом мощности излучения. Появление при больших диаметрах пятна излучения в плазме испаренной керамики кластеров, разлетающихся со скоростями, близкими к скоростям разлета нейтральных атомов и молекул, обусловлено конденсацией окиси иттрия в охлаждающейся при расширении плазме. С увеличением плотности мощности излучения сначала во внешних, а затем в более глубоких слоях облака окислы эффективно распадаются на атомы. При дальнейшем увеличении мощности также сначала во внешних слоях начинается ионизация нейтральных частиц. При эффективном поглощении излучения внешним слоем плазменного облака заряженные компоненты плазмы разгоняются до скоростей, существенно превышающих средние скорости нейтральных частиц.

Вопрос о возможности прямой эмиссии кластеров из мишени остается открытым.

Проведение этих исследований одобряется Российским фондом фундаментальных исследований и Американским физическим обществом путем выделения небольших средств.

### Список литературы

- [1] Zheng J.P., Huang Z.Q., Shaw D.T., Kwok H.S. // Appl. Phys. Lett. 1989. Vol. 54. P. 280-282.
- [2] Быковский Ю.А., Сильнов С.М., Сотниченко Е.А., Шестаков Б.А. // ЖЭТФ. 1987. Т. 93. Вып. 2. С. 500-508.
- [3] Dreyfus R.W., Kelly R., Walkup R.E. // Nucl. Instr. and Meth. 1987. Vol. B23: P. 557-561.
- [4] Kools J.C.S., Baller T.S., De Zwart S.T., Dieleman J. // J. Appl. Phys. 1992. Vol. 71(9). P. 4547-4554.
- [5] Dreyfus R.W., Kelly R., Walkup R.E. // Appl. Phys. Lett. 1986. Vol. 49(21). P. 1478-1480.
- [6] Otis C.E., Goodwin P.M. // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 73(4). P. 1957-1964.
- [7] Venkatesan T., Wu X.D., Inam A. et al. // Appl. Phys. Lett. 1988. Vol. 53(15). P. 1431-1433.
- [8] Pappas D.L., Saenger K.L., Cuomo J.J., Dreyfus R.W. // J. Appl. Phys. 1992. Vol. 72(9). P. 3966-3970.
- [9] Geohegan D.B., Mashburn D.N. // Appl. Phys. Lett. 1989. Vol. 55. N 22. P. 2345-2347.
- [10] Kelly R. // Phys. Rev. A. 1992. Vol. 46(2). P. 860-874.
- [11] Vertes A., Juhasz P., de Wolf M., Gijbels R. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes. 1989. Vol. 94. P. 83-85.
- [12] Lynds L., Weinberger B.R., Potrepka D.M. et al. // Physica C. 1989. Vol. 159. P. 61-69.
- [13] Боднар П.М., Михайлов В.М., Шедрина Н.В., Трубников Д.Н. // Сверхпроводимость. 1989. № 2(5). С. 36-38.

- [14] *Ivanov A.A., Galkin S.G., Kuznetsov A.V., Menushenkov A.P.* // *Physica C*. 1991. Vol. 180. С. 69-74.
- [15] *Geohegan D.B.* // *Appl. Phys. Lett.* 1993. Vol. 62(13). P. 1463-1465.
- [16] *Becker C.H., Pallix J.B.* // *J. Appl. Phys.* 1988. Vol. 64(10). P. 5152-5156.
- [17] *Bulgakov A.V., Majorov A.P., Predtechenskii M.R.* et al // *Proc. of the Beijing Intern. Conf. on High Tc Superconductors*. Singapore: World Scientific., 1990. P. 109-111.
- [18] *Булгаков А.В., Козлов Б.Н., Майоров А.П.* и др. // *Письма в ЖТФ*. 1991. Т. 17. Вып. 21. С. 18-22.
- [19] *Мамырин Б.А., Каратаев В.И., Шмих Д.В., Загулин В.А.* // *ЖЭТФ*. 1973. Т. 64. Вып. 1. С. 82-88.
- [20] *Иванов М.А., Козлов Б.Н., Мамырин Б.А.* и др. // *ЖТФ*. 1983. Т. 53. Вып. 10. С. 2039-2044.
- [21] *Константинов О.В., Мамырин Б.А., Шебелина Л.Е., Шебелин В.Г.* // *ЖТФ*. 1986. Т. 56. Вып. 6. С. 1075-1081.
- [22] *Райзер Ю.П.* *Физика газового разряда*. М.: Наука 1987.
- [23] *Козлов Б.Н., Шебелин В.Г.* // *ЖТФ*. 1992. Т. 62. Вып. 1. С. 197-205.
- [24] *Schueler B., Feigl P.K.D., Krueger F.R.* // *Z. Naturforsch.* 1983. Vol. 38a. P. 1078-1083.
-