

04;07;12

## Спектроскопическая диагностика лазерной эрозионной плазмы свинца

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

Ужгородский национальный университет, Украина

E-mail: ishev@univ.uzhgorod.ua

Поступило в Редакцию 24 июня 2004 г.

Методом эмиссионной спектроскопии исследованы усредненные по времени спектры излучения лазерной эрозионной плазмы свинца, сформированной излучением неодимового лазера ( $W = 3-5 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ ,  $\lambda_g = 1.06 \mu\text{m}$ ;  $\tau = 20 \text{ ns}$ ;  $f = 12 \text{ Hz}$ ), на расстояниях от мишени  $r = 1$  и  $7 \text{ mm}$ . Проанализирована пространственная динамика заселенностей возбужденных состояний и электронной температуры лазерного факела.

Метод эмиссионной спектроскопии широко применяется для диагностики и оптимизации процесса лазерного напыления тонких пленок, давая информацию о температуре и концентрации электронов в эрозионном факеле, скорости распространения лазерного факела, динамике физических процессов в лазерной плазме, а также ее энергобалансе, качественном составе излучающих частиц плазмы [1,2].

С целью изучения лазерной эрозионной плазмы свинца, широко используемого в микроэлектронике в составе многокомпонентных соединений, проведена оптическая диагностика плазмы лазерного факела свинца.

Лазерная плазма формировалась при помощи излучения импульсно-периодического неодимового лазера ( $W = 3-5 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ ;  $\lambda_g = 1.06 \mu\text{m}$ ;  $\tau = 20 \text{ ns}$ ;  $f = 12 \text{ Hz}$ ). Образцы из особо чистого свинца находились в вакуумной камере ( $P = 5-10 \text{ Pa}$ ). Фокусировка излучения лазера и отбор излучения из зон факела, удаленных на разное расстояние от поверхности мишени, проводились с помощью линз  $F = 50 \text{ cm}$  и  $F = 11 \text{ cm}$ . Исследование интенсивности излучения лазерной плазмы осуществлялось в спектральной области  $200-600 \text{ nm}$  с учетом относительной спектральной чувствительности системы регистрации излучения  $k_\lambda$ , состоящей из монохроматора MDR-2, фотоумножителя FEU-106 и самописца KSP-4. Точность измерения интенсивности была не хуже

10%. Расшифровка спектров проводилась по данным работы [3–6]. С этих же работ взяты необходимые данные для оценок параметров плазмы.

По полученным оптическим характеристикам нами построено распределение заселенностей энергетических состояний ( $N_j$ ), вид которого указывает на температуру электронов:

$$\frac{N_j}{g_j} = \sum_k \frac{\lambda_{jk} I_{jk}}{A_{jk} g_j}, \quad (1)$$

где  $\lambda$  — длина волны излучения,  $A$  — вероятность перехода,  $I$  — интенсивность,  $g$  — статвес. Для нахождения заселенности верхнего уровня  $j$  учитывались все радиационные каналы его распада  $k$ .

Для вычисления температуры электронов ( $T_e$ ) сведенное к линейному виду распределение заселенностей анализировалось методом решения переопределенной системы уравнений, описывающих все экспериментальные точки ( $j$ ):

$$\ln\left(\frac{N_j}{g_j}\right) = \ln\left(\frac{N_0}{g_0}\right) + \frac{E_j}{kT_e}, \quad (2)$$

где  $E$  — энергия уровня,  $k$  — постоянная Больцмана, индекс  $0$  обозначает основное состояние. В результате находилась прямая, что отвечает минимуму суммы отклонений от заданных точек и находится в рамках доверительного интервала заселенностей. При необходимости распределение разбивалось на группы точек, отвечающих требуемым условиям. Более детально методика и техника эксперимента приведены в работах [7,8].

При исследовании усредненных во времени спектров излучения лазерной плазмы обнаружено достаточно сильное изменение интенсивности в спектре при изменении условий облучения мишени. Это стимулировало привести в таблице процентный вклад излучения конкретной спектральной линии в суммарную интенсивность линейчатого спектра эрозионного лазерного факела. Эта величина остается без значительных изменений и может сильно искажаться лишь при многократном воздействии в одну и ту же точку мишени.

Анализ данных таблицы показывает, что в эрозионной плазме чистого свинца наиболее выражено излучение, соответствующее переходам из нижних состояний ионов и атомов, а также уровней, близких

Процентный вклад интенсивности основных спектральных линий излучения в суммарную интенсивность линейчатого спектра плазмы лазерного факела свинца

$\lambda$ , nm	Атом, ион	Верхний уровень	$E$ , eV	$\Delta I/k_\lambda$ , % $r = 1$ mm	$\Delta I/k_\lambda$ , % $r = 7$ mm
220.4	Pb II	$7s^2S_{1/2}$	14.79	9.3	4.7
224.7	Pb I	$p7d^3D_2$	6.48	1.7	1.6
239.4	Pb I	$p7d^3F_3$	6.5	1.5	1.6
244.4	Pb I	$p8s^3P_0$	6.04	1.2	0.8
244.6	Pb I	$p8s^3P_1$	6.036	1.4	0.5
247.6	Pb I	$p7s^3P_2$	5.97	1.5	0.6
257.7	Pb I	$p7s^1P_1$	6.13	3.0	1.2
261.4	Pb I	$p6d^3D_2$	5.71	9.7	5.6
266.3	Pb I	$p7s^3P_2$	5.97	4.7	1.5
280.2	Pb I	$p6d^3F_3$	5.74	12.4	7.4
283.3	Pb I	$p7s^3P_1$	4.37	6.5	3.1
287.3	Pb I	$p6d^3F_2$	5.63	5.0	3.8
326.1	Pb II	$10s^2S_{1/2}$	21.29	1.6	0.3
357.3	Pb I	$p7s^1P_1$	6.13	4.2	5.8
364	Pb I	$p7s^3P_1$	4.37	4.8	9.6
368.3	Pb I	$p7s^3P_0$	4.34	5.1	14.5
374	Pb I	$p7s^3P_2$	5.97	3.7	1.7
401.9	Pb I	$p6d^3F_3$	5.74	1.0	0.4
405.7	Pb I	$p7s^3P_1$	4.37	9.6	21.2
427.5	Pb II	—	18.89	2.2	1.53
438.7	Pb II	—	18.89	1.6	1.0
478.8	Pb II	—	—	0.2	0.5
500.5	Pb I	$p7s^1P_1$	6.13	0.3	0.6
520.1	Pb I	$p8s^3P_1$	6.04	0.8	2.3
530.7	Pb II	—	21.55	0.5	0.6
536.7	Pb II	—	18.88	0.9	0.4
560.9	Pb II	—	17	3.0	4.0
571.4	Pb II	—	21.39	0.6	1.2
576.8	Pb II	—	21.34	0.9	1.7
298.7	Pb II	—	20.79	1.2	0.2

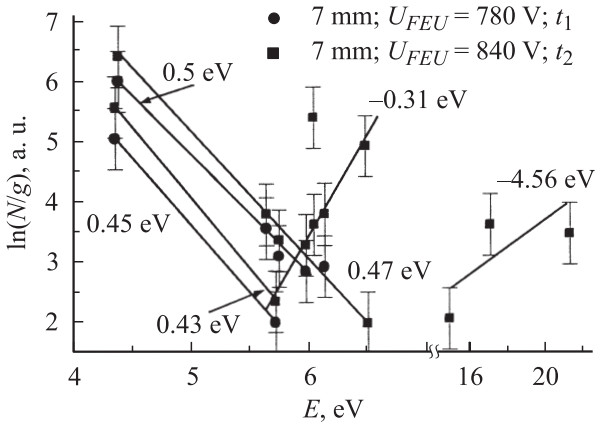
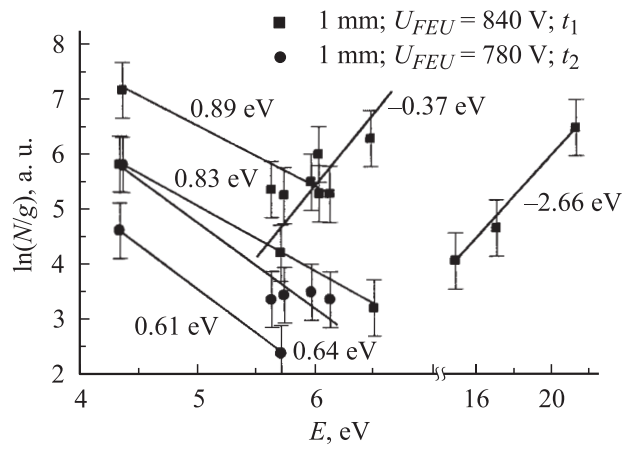
к узкому месту рекомбинационного потока атомарной составляющей плазмы. Узкое место рекомбинационного потока для атомов расположено при  $E_1 = 6.5 \text{ eV}$ , а энергия ионизации составляет  $E_i = 7.417 \text{ eV}$ . Для ионов свинца узкое место рекомбинационного потока находится на уровне  $E_1 = 21.55 \text{ eV}$ . Энергия ионизации однозарядного иона свинца составляет  $22.45 \text{ eV}$ .

С увеличением расстояния от мишени изменение положения узкого места не было зафиксировано, а энергия уровней атомов, с которых наблюдается максимум интенсивности, понижается. Так, при расстоянии от мишени  $r = 1 \text{ mm}$  интенсивность спектральных линий  $\lambda = 261.4; 280.2; 405.7 \text{ nm}$  ( $E_{ур} = 5.71; 5.74; 4.37 \text{ eV}$ ) составляла 31.7% суммарной, а при  $r = 7 \text{ mm}$  интенсивность линий  $\lambda = 364; 368.3; 405.7 \text{ nm}$  ( $E_{ур} = 4.37; 4.34; 4.37 \text{ eV}$ ) равнялась 45.3% суммарной. Излучение ионов с длиной волны спектральных линий  $220.4$  и  $560.9 \text{ nm}$  ( $E_{ур} = 14.79$  и  $17 \text{ eV}$ ) составляло при  $r = 1$  и  $7$  соответственно 12.3 и 8.7%.

Процентный вклад интенсивности излучения ионов Рb II для переходов с уровней, близких к узкому месту рекомбинационного потока, при удалении зоны отбора излучения от мишени увеличивается, оставаясь на значениях около 1%. Это свидетельствует о том, что плазма содержит ничтожно малое количество двухзарядных ионов свинца в сравнении с его атомами и однозарядными ионами, к тому же двухзарядные ионы быстро рекомбинируют [7]. Поэтому к специфической черте плазмы лазерной эрозии нужно отнести образование однозарядных ионов в высоковозбужденных состояниях.

Для изучения интегральной во времени пространственной динамики процессов в лазерной плазме построено распределение заселенностей возбужденных состояний (см. рисунок). На рисунке представлены также заселенности возбужденных состояний, образующихся при многократном облучении мишени (спектр записан два раза подряд  $t_1$  и  $t_2$ ). Хорошему разделению точек на графике способствуют разные значения напряжения фотоумножителя  $U_{FEU}$  для спектров, исследуемых на разных промежутках времени.

При разлете эрозионной плазмы разброс точек более четко ложится на прямые, нанесенные на рисунок по методу наибольшего правдоподобия. Эти прямые указывают на неоднородность температуры электронов, инверсию населенностей для ионов Рb II и значительную заселенность верхних возбужденных состояний атомов Рb I. При многократном облучении поверхности температура понижается сильнее



Распределение заселенностей возбужденных состояний в лазерном факеле свинца на разных расстояниях от мишени при изменении условий ее распыления со временем (цифрами возле прямых показана соответствующая электронная температура).

на близких расстояниях к мишени. Разница температур электронов в факеле, образованном лазерной эрозией свежей поверхности и многократно облучаемой на расстоянии 7 mm от мишени, составляет 10% от этой же величины на расстоянии 1 mm. Поэтому эволюция лазерной

плазмы на значительных расстояниях от мишени проходит достаточно автономно от начальных условий образования. С разлетом плазмы величина заселенностей и инверсия для возбужденных состояний Pb II, показанных на рис. 1, значительно уменьшаются. Заселение верхних возбужденных состояний атомов свинца усиливается. Прямая, выделенная в рамках верхних возбужденных состояний атомов, показывает на увеличение инверсии при удалении от мишени. Это говорит об эффективности рекомбинации ионов в лазерной плазме. Акцент при образовании возбужденных состояний смещается ниже по энергии с разлетом плазмы как для атомов, так и для ионов.

Из рисунка также видно, что в связи с неоднородностью условий распыления мишени относительная интенсивность излучения эрозивной плазмы по спектру может изменяться в рамках 20–30% на расстоянии 1 мм и меньше 10% при  $r = 7$  мм.

Температура электронов с увеличением расстояния от 1 до 7 мм понижается от  $\sim 0.86$  до  $\sim 0.48$  eV. Температура электронов хорошо согласуется с положением узкого места рекомбинационного потока атомарной и ионной составляющей плазмы:

$$E_i - E = 3/2 kT_e. \quad (3)$$

Наличие нескольких направлений прямых на рисунке свидетельствует о разнообразии механизмов образования возбужденных состояний атомов и ионов. Судя по распределению заселенностей, действующие механизмы образования возбужденных состояний атомов и ионов обладают значительной избирательностью. На наш взгляд, такой вид распределения может быть вызван добавлением к термической компоненте компоненты рекомбинационных процессов с участием ионов различной зарядности. Этому способствуют специфика лазерной эрозии, а также пространственно-временная неоднородность структуры и состава плазмы [7].

Таким образом, при лазерном напылении соединений, содержащих свинец, значительная роль отводится ионным реакциям и связанным с ними особенностям энергобаланса лазерной плазмы. Влияние нестационарности плазмы вследствие изменения условий разрушения мишени на результаты исследований и в практических применениях можно понижать, отодвигая зону отбора плазмы от поверхности мишени. Состав плазмы в основном определяется однозарядными ионами и атомами.

Температура электронов с увеличением расстояния в диапазоне 1–7 мм понижается от  $\sim 0.86$  к  $\sim 0.48$  eV. Положение узких мест рекомбинационного потока для атомарной и ионной составляющей плазмы совпадает с уровнями энергии 6.5 и 21.55 eV соответственно. Эволюция лазерной плазмы на значительных расстояниях от мишени проходит достаточно автономно от начальных условий образования. Действующие механизмы образования возбужденных состояний атомов и ионов обладают значительной избирательностью.

Наиболее интенсивными в лазерной плазме были спектральные линии 220.4 nm Pb II, 261.4 nm Pb I, 280.2 nm Pb I, 357.3 nm Pb I, 364 nm Pb I, 368.3 nm Pb I, 405.7 nm Pb I, процентный вклад интенсивности каждой из которых в спектр составляет больше 4% при  $r = 1$ –7 мм. Мы рекомендуем их использование для оптической диагностики лазерного напыления многокомпонентных соединений на основе свинца.

## Список литературы

- [1] *Chu S.S., Grigoropoulos C.P.* // J. Heat. Transfer. 2000. V. 122. P. 771–775.
- [2] *Geohegan D.B., Puretzky A.A.* // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. N 2. P. 197–199.
- [3] *Corliss C.H., Bozman W.R.* NBS. 1962. Monograph. 53.
- [4] *Grevesse N.* // Solar Physics. 1969. V. 6. P. 381–398.
- [5] *Penkin N.P., Slavina I.Yu.* // Opt. Spectr. 1963. V. 15. P. 83–88.
- [6] *Migdalek J.* // JQSRT. 1976. V. 16. P. 265–272.
- [7] *Шуаибов А.К., Чучман М.П., Шимон Л.Л.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. В. 2. С. 133–135.
- [8] *Шуаибов О.К., Чучман М.П., Шимон Л.Л., Качер И.Е.* // УФЖ. 2003. Т. 48. № 3. С. 223–231.