

02;07;10;12

Деструкция Al_2O_3 при лазерном возбуждении в полосе поглощения V -центров

© А.А. Лисаченко, А.А. Глебовский

НИИ физики С.-Петербургского государственного университета

Поступило в Редакцию 3 ноября 1999 г.

Методом времяпролетной спектроскопии проведен анализ первичных продуктов десорбции с Al_2O_3 при лазерном возбуждении ($\tau \sim 15$ ns, $\lambda = 354$ nm, $P/S < 10^8$ W/cm²) в области поглощения V -центров. Обнаружено выделение группы "холодных" и двух групп "горячих" молекул кислорода с максвелловскими распределениями по скоростям ($T_1 = 300$ K, $T_2 = 1000$ K, $T_3 = 4300$ K), а также горячих атомов Al и O с неравновесными энергетическими распределениями ($E_1 = 0.37$ eV, $E_2 = 0.38$ eV). Предложена модель десорбции кислорода, инициированной электронными переходами, в которой вылет холодных молекул O_2 связывается с разрядкой анионов O_2^- , адсорбированных на V -центре, горячих атомов — с разрядкой поверхностных анионов O^- , а горячих молекул — с ассоциативной десорбцией анионов O^- , локализованных на одном V -центре и разряжаемых парой экситонов.

Иницируемые лазерным излучением спектрально-селективные адсорбция, десорбция и химические реакции на поверхности все шире используются для разработки методов фотонной диагностики поверхности и направленного формирования ее физико-химических свойств. В качестве технологических материалов широко используют оксиды, которые проявляют свойства диэлектриков, широкозонных и узкозонных полупроводников, металлов и высокотемпературных сверхпроводников. Свойства их поверхности весьма чувствительны к концентрации кислорода, которую можно изменять с помощью его фотоадсорбции или фотодесорбции [1]. При этом возникают специфические поверхностные структуры, не наблюдаемые при термоактивации системы [2].

Механизмы фотоактивации оксидов качественно различаются при облучении в области собственного и примесного поглощения [3]. В области электронного поглощения примесей при низких интенсивностях облучения ($\sim 10^{-2}$ – 10^{-3} W/cm²) возможно сосуществование

спектрально-селективных эффектов противоположного знака [2]. Так, фотоактивация системы $O_2-Al_2O_3$ в полосе поглощения F^+ -центров (вакансия кислорода, захватившая один электрон) сопровождается фотоадсорбцией кислорода и заполнением кислородных вакансий. Напротив, фотоактивация V -центров (вакансия Al, захватившая одну или две дырки) ведет к фотодесорбции кислорода. Фотодесорбцию адсорбированных на Al_2O_3 атомов натрия при резонансной фотоактивации адсорбата наблюдали в [4].

Одним из эффективных методов исследования стал метод времяпролетной (ВП) спектроскопии первичных продуктов лазерной десорбции [5], позволяющий анализировать динамику энергообмена электронной и атомной подсистемы и последующих перегруппировок химических связей на поверхности.

В настоящей работе методом ВП-спектроскопии исследованы первичные продукты лазерной десорбции кислорода при электронном возбуждении Al_2O_3 в полосе поглощения V -центров. Целью работы было изучение механизма переноса энергии возбуждения электронной подсистемы на атомную и динамики разрыва связи, поиск возможности деструкции оксида при интенсивностях $P/S < 10^8 \text{ W/cm}^2$ на ранних стадиях ($\sim 10^{-5}$ монослоя), не доступных обнаружению методами оптической или электронной спектроскопии.

Техника эксперимента

В работе использована масс-спектрометрическая установка, описанная ранее [3]. Образец помещали в сверхвысоковакуумную (СВВ) ($p \sim 2 \cdot 10^{-10}$ Торр) камеру времяпролетного масс-спектрометра на расстоянии $l = 78 \text{ mm}$ от ионного источника. Для облучения использовали 3-ю гармонику импульсного неодимового лазера ($\tau \sim 15 \text{ ns}$, $\lambda = 354 \text{ nm}$, $P \leq 65 \text{ kW}$). На пролетном расстоянии l эмитированные частицы разделялись по скоростям, т.е. по величинам их кинетических энергий. Масс-спектрометр анализировал состав и количество вылетевших частиц каждые $10 \mu\text{s}$. Система сбора информации позволяла выделить 4 любые компоненты с $2 \leq m/e \leq 100 \text{ a.m.u.}$ и для каждой из них получить до 50 значений концентраций в ионном источнике с периодом $10 \mu\text{s}$. По этим данным для каждой компоненты строили ВП спектр по методу [5]. Большая апертура ВП масс-спектрометра

($D/l = 22/78$) позволила получать ВП-спектр от единичной вспышки и нормировать его на величину P/S . Чувствительность установки по молекулярному кислороду составляла $\sim 10^{-6}$ монослоя при величине облучаемой поверхности 1 mm^2 . Типичные результаты получены на дисперсной поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и подтверждены в контрольных опытах на гладкой поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (сапфир).

Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены типичные ВП-спектры, полученные для дисперсных образцов. Эффекты наблюдали в диапазоне $5 \leq P/S \leq 45 \text{ MW/cm}^2$. Нижний порог обусловлен чувствительностью установки, верхний — началом эмиссии заряженных частиц. Четко просматривается эволюция формы ВП-спектров с изменением величины P/S (кривые 1, 2, 3) и общей экспозиции (кривые 3, 4). Для $P/S \leq 7 \text{ MW/cm}^2$ типично одномодовое распределение (кривая 1), описываемое максвелловской функцией с $T_1 = 300 \text{ K}$. Величина T_1 не меняется с ростом P/S , но при $P/S > 7 \text{ MW/cm}^2$ появляется второй максимум. Такой двухмодовый ВП-спектр можно смоделировать, добавив к исходному второе распределение с $T_2 = 1000 \text{ K}$. С увеличением P/S интенсивность "горячей" моды растет быстрее "холодной" и ВП-спектр перестает описываться двухмодовым распределением. Поэтому для более точного разложения ВП-спектра на составляющие был использован следующий метод. Учитывая, что при максвелловском распределении мгновенную концентрацию частиц в ионном источнике δN_i можно представить в виде $\delta N_i \approx E^{3/2} \exp(-\frac{E}{kT})$, ВП-спектр можно линеаризовать в координатах $\ln(E^{-3/2} \delta N_i) - E$ с угловым коэффициентом $-\frac{1}{kT}$. Процедуру разложения экспериментальных ВП-спектров начинали с высокоэнергетического края и по линейному участку конструировали кривую максвелловского распределения, которую вычитали из исходного ВП-спектра. Затем процедуру повторяли с оставшимся спектром до тех пор, пока сумма отдельных максвелловских кривых не воспроизводила экспериментальный спектр с погрешностью, не превосходившей погрешности измерений. Отметим, что все экспериментальные кривые могут быть смоделированы комбинацией из трех максвелловских распределений с $T_1 = 300 \text{ K}$, $T_2 = 1000 \text{ K}$,

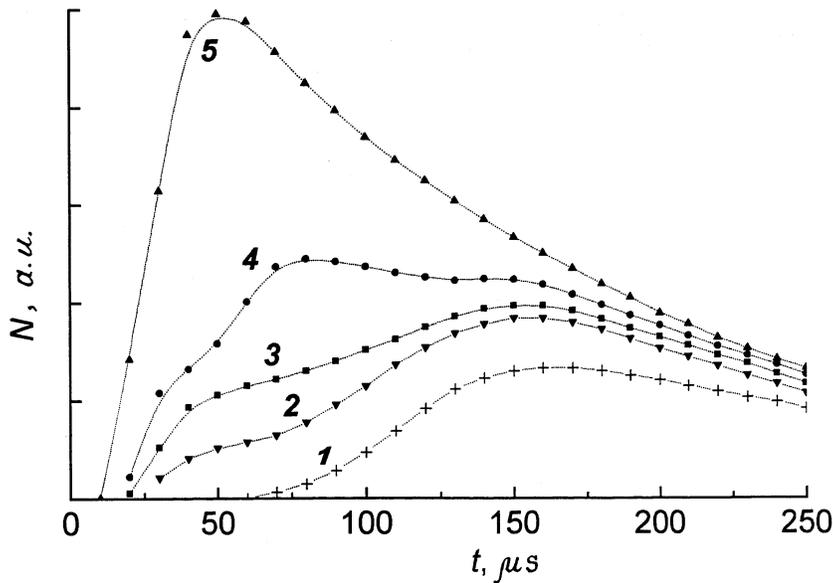


Рис. 1. Времяпролетные спектры молекулярного кислорода при: $P/S = 6.5, 10, 16, 28, 42 \text{ MW/cm}^2$ (1–5 соответственно).

$T_3 = 4300 \text{ K}$ (рис 2). С изменением P/S изменяется соотношение интенсивностей компонент, но величины T_1, T_2, T_3 сохраняются.

При фиксированном P/S форма ВП-спектра меняется также по мере увеличения количества вспышек, сфокусированных в одно и то же место поверхности. Эффект влияния противоположен для холодных и горячих частиц. Количество первых падает от вспышки к вспышке, что можно объяснить уменьшением концентрации адсорбированных молекул. Количество горячих, напротив, возрастает при неизменности величин T_1, T_2, T_3 . Появление горячих молекул O_2 сопровождается вылетом атомов O и Al . ВП-спектры их не описываются максвелловскими функциями, поэтому определяли величины наиболее вероятной кинетической энергии E_k по максимумам пиков. Полученные значения оказались равны 0.38 ± 0.05 и $0.37 \pm 0.05 \text{ eV}$ для атомов O и Al соответственно. опыты показали, что значения наиболее вероятных кинетических энергий сохраняются в

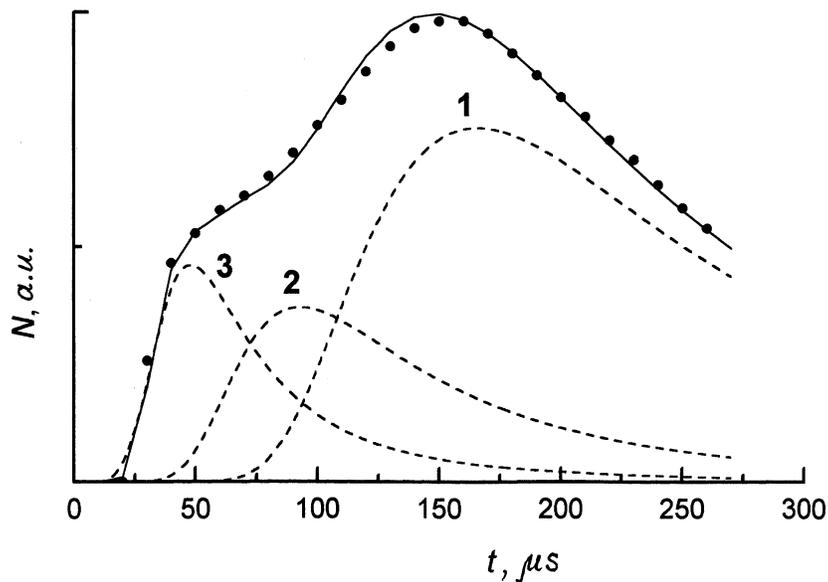


Рис. 2. Моделирование экспериментального ВП спектра (3, рис. 1) суммой максвелловских распределений с $T_1 = 300$, $T_2 = 1000$, $T_3 = 4300$ К (1, 2, 3).

широком диапазоне P/S от порога появления нейтральных до порога эмиссии заряженных частиц. Это позволяет считать порог появления атомов O и Al началом деструкции поверхности образца. Изменения формы ВП-спектра от вспышки к вспышке не зависят от интервала между вспышками в пределах от 10^{-2} s до 10 h. Это подтверждает, что эффект обусловлен появлением дополнительных дефектов, время заживания которых в условиях опытов превышает 10 h при $T = 300$ К.

Обсуждение результатов

Рассмотрим отдельно режимы "мягкого" и "жесткого" воздействия. Для описания процесса десорбции медленных молекул O_2 вполне применима модель, использованная при низких ($P/S \sim 10^{-3}$ W/cm²) уровнях возбуждения [2]. Согласно [2], молекулы кислорода, адсорбированные

на центрах V -типа, вылетают в газовую фазу в результате локализации фотогенерированной дырки на V -центре. Десорбция идет через преддесорбционное состояние, в котором молекула отдает избыток энергии твердому телу и влетает с кинетической энергией, определяемой температурой поверхности. Падение интенсивности от вспышки к вспышке обусловлено уменьшением количества адсорбированного кислорода.

Десорбцию горячих атомов и молекул кислорода наблюдали ранее [3] при лазерном облучении оксидов в области собственного поглощения. По модели [3] горячая молекула десорбируется в результате разрядки двух соседних поверхностных анионов O^- . Поскольку равновесное расстояние от поверхности для заряженной частицы меньше, чем для нейтральной, последняя оказывается на отталкивательной ветви потенциальной кривой взаимодействия частица–поверхность. Именно потенциальная энергия взаимодействия переходит в кинетическую энергию отлетающей частицы (десорбция, инициированная электронным переходом). Необходимым условием этого процесса является высокая концентрация носителей обоих знаков — дырок (для преобладания квадратичного по концентрации эффекта над линейным) и электронов (для экранирования отталкивания дырок, локализуемых на соседних анионах). Этот механизм, положенный в основу модели "холодного плазменного отжига" [6,7], реализуется при концентрациях носителей, превышающих $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$, не достижимых в наших опытах.

Однако при наличии спаривания дырок появление горячих частиц наблюдается и при умеренных интенсивностях лазерного излучения в области несобственного поглощения оксида. Действительно [8,9], при охлаждении ВТСП-монокристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ и $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ температура распределения десорбируемых молекул O_2 падала вплоть до температуры перехода монокристаллов в сверхпроводящее состояние $T_s \approx 90-92 \text{ К}$. Но при дальнейшем охлаждении образцов кинетическая температура молекул O_2 возрастала скачком от $T_k \approx T_s$ до $\approx 3000 \text{ К}$ для $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ и $\approx 4000 \text{ К}$ для $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$. Этот эффект был объяснен появлением спаренных дырок, разряжающих соседние анионы O^- . Результатом такой разрядки является вылет с поверхности горячих молекул.

В этой связи особый интерес представляют результаты работы [10,11]. Ее авторы показали, что при поглощении излучения дефектами структуры возможно образование спаренных экситонов уже при умеренных ($\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$) уровнях возбуждения. Наибольший энергетиче-

ский выигрыш достигается, если дырки локализованы вблизи катионного дефекта, а электроны отдалены от них на расстояние, промежуточное между радиусами экситонов Френкеля и Ванье–Мотта. Это позволяет перенести модель образования горячих молекул O_2 [3,9] и на результаты, полученные в настоящей работе. Наличие двух мод горячих частиц, характеризуемых значениями $T_2 = 1000$ К и $T_3 = 4300$ К, обусловлено тем, что катионные вакансии в Al_2O_3 (и соответственно V -центры) имеют две координации — тетраэдрическую и октаэдрическую.

Выводы

При лазерном облучении Al_2O_3 в полосе поглощения V -центров при плотности мощности $P/S < 10^8$ W/cm² наблюдается десорбция молекул O_2 , которая идет по двум механизмам. По первому механизму десорбируются холодные молекулы с кинетической температурой, близкой к T_3 . Десорбция молекулы O_2 , адсорбированной на V -центре, обусловлена локализацией на нем одной дырки. По второму механизму вылетают две группы горячих ($T_2 = 1000$ К, $T_3 = 4300$ К) молекул в результате разрядки последующей ассоциативной десорбции двух поверхностных анионов O^- , локализованных в первой координационной сфере катионной вакансии. Кинетическая энергия десорбируемых молекул набирается за счет потенциальной энергии разряжаемых O^- , оказывающихся на отталкивательной ветви потенциальной кривой (десорбция, обусловленная электронным переходом).

Данная работа выполнялась при поддержке Программы "Актуальные направления в физике конденсированных сред. Поверхностные атомные структуры" (проект 3.3.99) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 99-02-16779).

Список литературы

- [1] *Апрелев А.М., Артамонов П.О., Лисаченко А.А.* // Phys. Low-Dim. Struct. 1995. V. 1. P. 79–91.
- [2] *Klimovskii A.O., Krutitskaja T.K., Lisachenko A.A., Prudnikov I.M.* // Phys. Low-Dim. Struct. 1998. V. 3/4. P. 167–174.
- [3] *Moiseenko I.F., Lisachenko A.A.* // Material Res. Soc. Proceedings (Laser Ablation for Material Synthesis). 1990. V. 191. P. 1–6.

- [4] *Bonch-Bruевич А.М., Khromov В.В., Przhibelskii S.G., Vartanyan T.A.* // Phys. Low-Dim. Struct. 1999. V. 1/2. P. 189–207.
- [5] *Лисаченко А.А.* // Лазерная физика. Изд. ЛГУ. 1992. № 3. С. 66–76.
- [6] *Van Vechten I.A.* // J. Phys. 1983. V. 44. N 10. C5. P. 11–21.
- [7] *Wautelet M.* // Surf. Sci. 1983. V. 133. P. L437.
- [8] *Артамонов П.О., Лисаченко А.А.* // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 20. С. 53–57.
- [9] *Артамонов П.О., Лисаченко А.А.* // Сверхпроводимость. Физика, химия, техника. 1993. Т. 6. В. 1. С. 121–127.
- [10] *Singh I., Iton N.* // Appl. Phys. 1990. V. A51. P. 427.
- [11] *Hattori K., Okano A., Nakai Y., Iton N.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. N 15. P. 8424.