

Перколяция и спектры свечения лазерной плазмы при абляции кремния и кремнийсодержащих композитов

Н.Е.Каск, С.В.Мичурин, Г.М.Федоров

Представлены результаты экспериментальных исследований спектров свечения плазмы, возникающей у поверхности образцов кремния, серы и их смесей под действием лазерных импульсов наносекундной и миллисекундной длительностей в широком диапазоне давлений буферных газов. Получены перколяционные зависимости для композитных мишеней Si – S, Si – SiO₂ и SiO₂ – S. Установлено, что экспериментальные значения порогов перколяции совпадают с величиной, характерной для порога трехмерной непрерывной перколяции.

Ключевые слова: лазерная абляция, лазерная плазма, перколяция.

1. Введение

Синтез наномасштабных структур с регулируемыми параметрами и их самосборка в более крупные структуры с уникальными свойствами и функциями является фундаментальным направлением современной науки. Решение этой проблемы представляет интерес для многих дисциплин, таких как физика, химия, биология, материаловедение, наноэлектроника и вычислительная техника. Одним из перспективных методов получения наноструктур является лазерная абляция, которая позволяет синтезировать наноструктуры для широкого ряда материалов. Сочетание метода лазерной абляции, используемого для образования парогазовой фазы вещества мишени, и метода роста кристаллов по модели пар–жидкость–кристалл (ПЖК) уже позволяет получать в макроскопическом количестве монокристаллические нанопроволоки для различных веществ, в том числе для легированных полупроводников [1]. Импульсная лазерная абляция имеет ряд преимуществ перед традиционными методами получения наночастиц, в том числе возможность производства монодисперсных кластеров с узким распределением по размерам [2].

Динамика разлета плазмы в окружающий газ, компонентный состав плазмы и различные процессы, протекающие в ней, такие как поглощение лазерного излучения, нагрев, ионизация, рекомбинация, конденсация и кластеризация, зависят, в частности, от внешнего давления, создаваемого окружающим газом. Согласно [3], при давлениях менее 10^{-5} атм имеет место свободное адиабатическое расширение плазмы. При абляции алюминиевой [3] и кремниевой [4] мишеней из соотношения интенсивностей ионных линий следует, что температура плазмы достигает максимума ($\sim 10^4$ К) к концу действия

моноимпульса и затем убывает с характерным временем $\sim 10^{-7}$ с.

Первоначально в лазерном факеле образуются ассоциаты (димеры, тримеры и т. п.). В случае эффузионного метода их концентрация по отношению к мономерам может достигать 0.1 [5]. Как показано в работах [4, 6], при низких давлениях окружающего газа ($P < 10^{-4}$ атм) наночастицы отсутствуют. Столкновение плазменных частиц с атомами окружающего (буферного) газа начинает проявляться при давлениях $\sim 10^{-4}$ атм; при этом наблюдается заметный рост интенсивности свечения факела через 1–2 мкс после окончания лазерного моноимпульса.

Очевидно, что рост интенсивности вспышки, наблюдаемый спустя микросекундные отрезки времени при разлете плазмы в окружающий газ, является следствием изменения ее излучательной (поглощательной) способности. Из экспериментов [4, 7] известно также, что интенсивность дискретных спектральных линий и молекулярных полос, принадлежащих соответственно ионам и димерам испаренного вещества, коррелирует с эффективностью образования наночастиц конденсата. Ионы являются центрами гетерогенной нуклеации: атомы пара, поляризуясь в поле ионов, притягиваются к ним [4]. Димеры же, согласно [8], – это основное звено в газоподобных кластерах.

За время порядка 10^{-4} с в результате конденсации паров и коагуляции зародышей жидкой фазы в охлажденных слоях парогазового потока появляются компактные кластеры, содержащие $10^3 – 10^4$ атомов [6]. В диапазоне давлений $(5 – 15) \times 10^{-4}$ атм появляются нанокластеры с характерным размером ~ 10 нм, которые при дальнейшем увеличении давления до $10^{-2} – 10^{-1}$ атм и ограничении разлета облака абляции агрегируют и образуют фрактальные кластеры с размерами ~ 1 мкм. Последние наблюдаются через $\sim 10^{-2}$ с после воздействия миллисекундного лазерного импульса с плотностью потока $10^6 – 10^7$ Вт/см² [9]. Во внешнем электрическом поле фрактальные агрегаты собираются в нитевидные макроструктуры. В экспериментах работы [9] фрактальные нити возникают через $10^2 – 10^3$ с после действия лазерного импульса.

Н.Е.Каск, С.В.Мичурин, Г.М.Федоров. НИИ ядерной физики им. Д.В.Скобелевича МГУ им. М.В.Ломоносова, Россия, 119992 Москва, Воробьевы горы; e-mail: nek@srd.sinp.msu.ru

Поступила в редакцию 28 декабря 2005 г., после доработки – 18 апреля 2006 г.

Отличный от агрегации механизм образования макроструктур реализуется, очевидно, при более длительном лазерном воздействии и соответственно более высокой плотности мелкодисперсной фракции в объеме факела. Так, при увеличении длительности лазерного импульса в десять раз макроструктуры появляются за время $\sim 10^{-2}$ с даже в отсутствие внешнего поля [10, 11]. Предполагается, что механизм образования макроструктур в этом случае запускается перколяционным переходом в скоплении микрофракталов. Следует отметить, что пороговая плотность перколирующих частиц зависит от их формы, существенно снижаясь по мере ее удаления от сферичности [12] и в результате формирования линейных наноструктур – цепочек, нанопроволок и т. п.

Известно [1], что помимо нанокластеров при лазерной абляции кремниевой мишени, содержащей примесь подходящего металла, возможно образование нанопроволок по механизму ПЖК [13], согласно которому рост кристаллической нанопроволоки происходит в области ее контакта с жидкой каплей, подпитывающейся, в свою очередь, атомами насыщенного пара. Размером капли, представляющей собой сплав основного материала мишени с металлом, определяется сечение проволоки, которое всегда оказывается меньше диаметра капли. Формирование нанопроволок может происходить и по другим механизмам. Так, при абляции кремниевой мишени, содержащей примесь кремнезема, на промежуточной стадии, согласно [14], образуется слой монооксида кремния, на котором зарождаются и растут нанопроволоки кристаллического кремния. Эффективность процесса максимальна, когда весовые доли компонентов (кремния и кремнезема) в мишени одинаковы.

Представляет интерес изучение перколяционной модели при эффективном формировании наноструктур с пониженной размерностью в плотной плазме оптического разряда. В соответствии с этой моделью на пороге перколяции в среде образуется так называемый критический кластер с «неограниченной» протяженностью. Размеры узлов и ветвей перколяционного кластера, возникающего в парогазовой области, могут изменяться в зависимости от соотношения скоростей нуклеации и роста элементарных геометрических объектов – компактных и молекулярных кластеров, как правило нанометрового масштаба. Можно ожидать, что в пределе толщина ветвей перколяционного кластера будет иметь атомарные размеры.

Предыдущие исследования [15, 16] показали, что в плазме, возникающей при абляции мишеней в окружающей газ лазерными импульсами милли- и наносекундной длительности, существуют трехмерные перколяционные структуры. Порогом перколяции является критическая атомная плотность испаренного компонента мишени.

Зависимость перколяционного порога от электронной структуры атомов мишени указывает на наличие химической связи между структурными элементами перколяционного кластера [17]. Атомы и ионы вещества мишени, вошедшие в состав перколяционных структур, не дают вклада в интенсивность соответствующего дискретного спектра. В результате наблюдается отклонение от пропорциональной связи между интенсивностью дискретного спектра и плотностью испаренного компонента мишени [16].

В настоящей работе исследуется проявление перколяции в спектрах свечения плазмы в зависимости от давле-

ния буферного газа и компонентного состава мишеней, содержащих кремний. Исследование проведено для лазерного излучения различной длительности.

2. Экспериментальная установка

Поскольку схема эксперимента по лазерной абляции достаточно универсальна, а используемая в настоящих исследованиях установка описана в [18], рассмотрим лишь те экспериментальные параметры, которые во многом способствовали решению поставленных задач.

Использовалось лазерное излучение с $\lambda = 1.06$ мкм и различными длительностями воздействия: 1) моноимпульс длительностью 10 нс (ЛТИПЧ-8) с энергией ~ 1 мДж; 2) цуг из десяти нанопульсов длительностью 100 нс с энергией ~ 1 мДж (лазер с насыщающимся фильтром); 3) квазинепрерывный импульс длительностью 10 мс с энергией 100 Дж. Эксперименты с разной длительностью воздействия позволили выявить как общие закономерности, так и особенности, характерные для временного масштаба и плотности светового потока.

На поверхность мишени лазерное излучение собиралось сферической линзой с фокусным расстоянием $f = 30$ см в пятно диаметром ~ 1 мм. Мишень (поликристаллы кремния, серы и их прессованные порошковые смеси) находилась в герметичной камере, давление в которой могло изменяться от 0.001 до 150 атм.

Изучались спектры и интенсивность свечения облака абляции в направлении, перпендикулярном греющему лазерному излучению. Для импульсов наносекундной длительности исследуемая область факела отстояла от поверхности мишени на расстояние d , равное 500 мкм. Светимость лазерного факела, возникающего под действием квазинепрерывного излучения, исследовалась для областей, отстоящих от мишени на расстояния $d_1 = 5.5$ мм и $d_2 = 17.5$ мм.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Влияние давления на спектр световой вспышки

В работе [18] установлено, что при лазерном испарении большинства металлов интенсивность свечения факела скачкообразно увеличивается на несколько порядков при некотором внешнем давлении $P_{\text{г}}$, величина которого, в основном, определяется материалом мишени. Такое критическое поведение, характерное для перколяционного перехода, проявляют и некоторые другие характеристики плазмы факела.

Исследование эффективности образования фрактальных наноструктур [18] показало, что при пороговом давлении окружающего газа энергия взаимодействия между частицами дисперсной фазы в лазерной плазме сравнивается с их кинетической энергией. В результате во внешних слоях плазмы еще в процессе действия лазерного излучения возникает неупорядоченная макроскопическая фрактальная структура. При этом заметно увеличиваются поглощательная и излучательная способности плазмы, а также эффективная цветовая температура, описывающая спектральный континуум световой вспышки. Корреляция изменения оптических свойств плазмы с перколяционным порогом приводит к заключению, что наблюдаемый континуум в спектрах лазерной плазмы связан с образованием перколяционных структур. Со-

гласно [16] рост интенсивности континуума сопровождается уменьшением интенсивности дискретных атомарных спектров. Представляют интерес зависимости порогового давления и спектров свечения плазмы от длительности и мощности лазерного импульса.

На рис. 1, 2 иллюстрируется поведение спектральных характеристик лазерной плазмы, возникающей у поверхности кремния при воздействии лазерных импульсов различной длительности. Представлены зависимости интенсивности спектральных линий кремния и континуума свечения плазмы от давления буферного газа. Спектральные измерения проведены в диапазоне $4000 \text{ \AA} \leq \lambda \leq 6500 \text{ \AA}$. При абляции мишеней лазерными импульсами наносекундной длительности в спектрах свечения помимо континуума и линий буферного газа отчетливо наблюдаются дублетные линии, принадлежащие однократно ионизованным ионам кремния: $4128 - 4131 \text{ \AA}$, $5056 - 5041 \text{ \AA}$ и $6347 - 6371 \text{ \AA}$.

На рис.1 сопоставлены зависимости от давления интегральной интенсивности дублета $4128 - 4131 \text{ \AA}$ и интенсивности континуума, полученные при абляции Si-мишени лазерными импульсами наносекундной длительности с плотностями мощности 10^8 Вт/см^2 (моноимпульс) и 10^7 Вт/см^2 (цуг). Буферный газ – гелий. На рис.2 представлены аналогичные зависимости в случае разлета плазмы в атмосфере аргона при воздействии цуга импульсов с плотностью потока 10^7 Вт/см^2 на Si- и S-мишени. В случае квазинепрерывного импульса с плотностью мощности 10^6 Вт/см^2 рост континуума наблюдается при тех же давлениях (1–3 атм), что и при воздействии наносекундных импульсов, однако поведение дискретных спектров имеет другой характер.

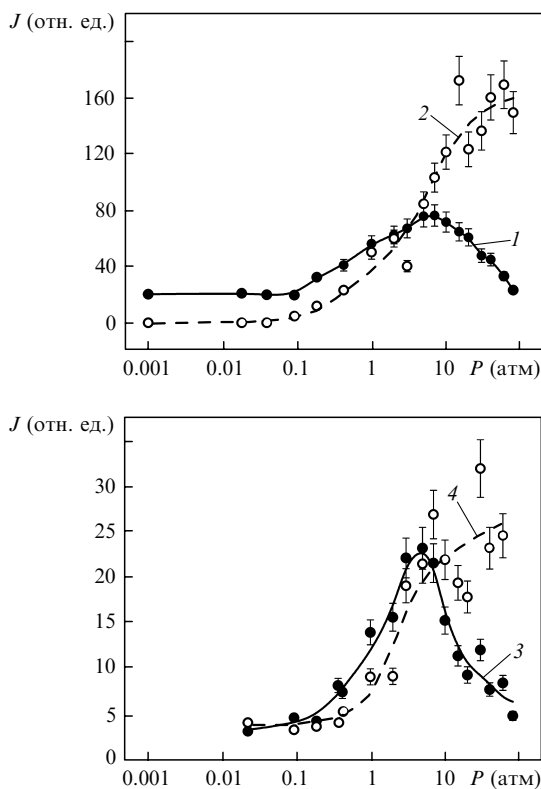


Рис.1. Зависимости интенсивности свечения плазмы от давления при абляции Si-мишени цугом наносекундных импульсов (1, 2) и моноимпульсным излучением (3, 4) (буферный газ – гелий): 1, 3 – спектр ионов кремния; 2, 4 – континуум.

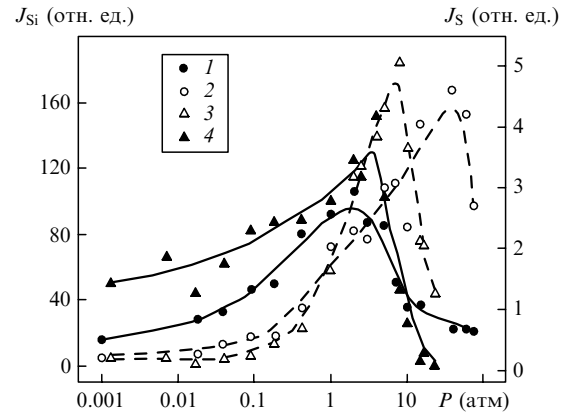


Рис.2. Зависимости интенсивности свечения плазмы от давления при абляции цугом наносекундных импульсов Si-мишени (1, 2) и S-мишени (3, 4) (буферный газ – аргон): 1 – спектр ионов кремния; 2, 3 – континуум; 4 – спектр ионов серы.

При сравнительно невысоких давлениях буферного газа ($\leq 1 \text{ атм}$) в спектре свечения плазмы отсутствуют линии, соответствующие ионам кремния. Критическое давление, при котором появляется ионный спектр, в случае малой плотности потока почти совпадает с пороговым давлением для перколяции $P_{cr} \approx 1 \text{ атм}$, выше которого начинают заметно увеличиваться температура плазмы и интенсивность континуума.

Как следует из наших предыдущих исследований (см., напр., [15–18]), и появление континуума, и заселение высоковозбужденных состояний при столь малой плотности потока, как 10^6 Вт/см^2 , связаны с образованием перколяционных структур. Внутри и на периферии перколяционного кластера возможны гигантские (до 10^6 раз) флуктуации напряженности светового поля [19]. Это приводит к заметному отрыву электронной температуры от газовой [18], а также к ионизации и возбуждению уровней с высокой (более 10 эВ) энергией атомов, в частности атомов буферного газа (Ar, Ne). Атомы и ионы кремния, входящие в состав компактных, так и перколяционных кластеров, не дают вклада в дискретные спектры.

С ростом давления окружающего газа и плотности плазмы все меньшая доля атомов мишени остается в свободном состоянии, и в результате в свечении плазмы начинает преобладать континуум – тепловое излучение перколяционных структур. Величина порогового давления, при котором происходит изменение спектральных характеристик плазмы, практически не зависит ни от длительности лазерного импульса, ни от плотности лазерного излучения. Отметим, что основной вклад в интенсивность континуума принадлежит горячим кластерам, которые формируются через одну-две микросекунды после действия коротких лазерных импульсов [4].

Аналогичные исследования были проведены для плазмы, возникающей при абляции мишеней из поликристаллической серы. Полученные результаты во многом подобны результатам для кремния. В частности, при воздействии наносекундных импульсов дискретный спектр в исследуемом диапазоне состоит только из линий, принадлежащих однократно ионизованным ионам серы. На рис.2 представлены зависимости интегральной интенсивности дублета $5454 \text{ \AA} - 5474 \text{ \AA}$, а также интенсивности континуума от давления буферного газа (Ar), полученные при абляции серы цугом наносекундных импульсов. При воздействии на поликристаллическую серу десяти-

миллисекундного импульса с плотностью мощности $\sim 10^6$ Вт/см² свечения плазмы не наблюдалось.

3.2. Влияние состава мишени на спектр световой вспышки. Перколяция при абляции композитов Si-S, Si-SiO₂ и SiO₂-S

На рис.3-5 представлены зависимости от состава мишени интегральных интенсивностей дискретных линий ионов SiII и SiI при абляции бинарных мишеней – порошковых композитов Si-S, Si-SiO₂ и SiO₂-S. Абляция композитных мишеней осуществлялась цугом наносекундных импульсов. По оси абсцисс отложена относительная плотность n_i числа атомов (ионов) кремния в плазме. Значение n_i рассчитывалось исходя из предположения, что весовое соотношение компонентов при испарении не меняется. В случае бинарной смеси элементов справедливо выражение

$$n_i = [1 + (1 - x_i) \mu_i / (x_i \mu_j)]^{-1}, \tag{1}$$

где μ_{ij} – молекулярные веса элементов Si и S; x_{ij} – их весовые доли. Отметим, что относительная плотность числа атомов серы $n_j = 1 - n_i$.

Как следует из результатов, представленных на рис.3, на начальном этапе по мере увеличения числа атомов кремния и серы в мишени пропорционально изменяется плотность их ионов. Рост плотности числа ионов в плазме прекращается после того, как относительная концентрация числа атомов (Si, S) в мишени достигает пороговых значений:

$$N_{cr}(Si) = 0.11 \pm 0.02, \quad N_{cr}(S) = 0.20 \pm 0.04. \tag{2}$$

Экспериментальные значения порогов для Si и S хорошо согласуются с величиной, равной 0.15, характерной для порога трехмерной континуальной перколяции в ее потенциальной модели [20, 21]. После того как состав мишени достигнет порога для второго компонента, наблюдается крутой рост плотности числа ионов первого компонента. При абляции мишеней, компонентный состав которых находится между двумя порогами для S и Si, в плазме существуют два перколяционных кластера: один из атомов кремния, другой из атомов серы. Вне упомянутого интервала, в котором отсутствует кластер одного из компонентов, концентрация ионов другого компо-

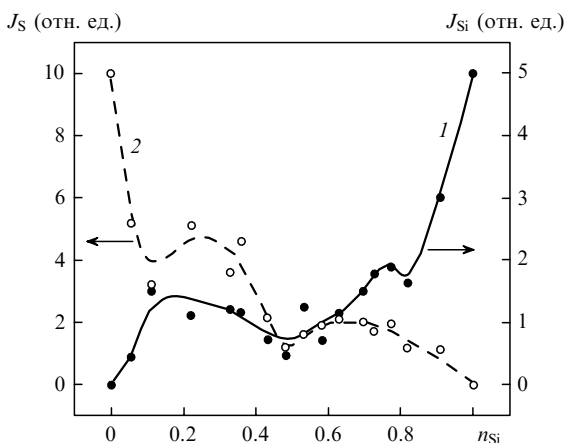


Рис.3. Зависимости интенсивности дискретных спектров кремния (1) и серы (2) от компонентного состава композита Si-S (буферный газ – гелий, P = 1 атм).

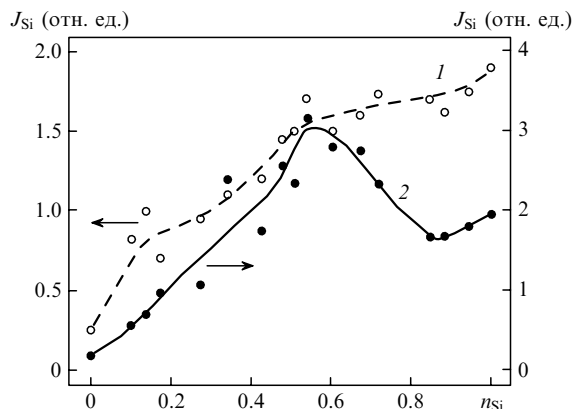


Рис.4. Зависимости интенсивности дискретного спектра кремния от компонентного состава композита Si-SiO₂ (буферный газ – гелий, P = 1 атм): 1 – моноимпульсное излучение; 2 – цуг наносекундных импульсов.

нента в плазме устремляется к существующей у поверхности однокомпонентной мишени. Очевидно, взаимное проникновение перколяционных кластеров препятствует свободному разлету атомов и ионов: в плотной плазме атомы одного сорта не могут преодолеть энергетический барьер, создаваемый частицами другого сорта.

На рис.4 представлены зависимости интенсивности линий иона кремния от состава композита Si-SiO₂. Отметим, что дискретных линий, однозначно принадлежащих кремнезему, в исследуемом диапазоне длин волн нам обнаружить не удалось. Анализ зависимостей, полученных при абляции композита лазерными импульсами наносекундной длительности и представленных на рис.4, дает следующие критические плотности:

$$N_{cr}(Si) = 0.15 \pm 0.02, \quad N_{cr}(SiO_2) = 0.14 \pm 0.02. \tag{3}$$

При $N_{cr}(Si)$ начальный рост интенсивности линий кремния прекращается, и наоборот, при $N(Si) = 1 - N_{cr}(SiO_2)$ начинается рост интенсивности линий кремния, что аналогично поведению зависимостей в случае композита Si-S. Ось абсцисс для этого композита рассчитывается по формуле (1), где μ_j и n_j относятся к молекулярному весу и плотности числа молекул кремнезема. При диссоциации молекул кремнезема появляется промежуточный максимум интенсивности дискретного спектра ионов для плотностей $N(Si) \approx 0.5$.

Зависимости интенсивности линий от состава композита SiO₂-S приведены на рис.5. Используя формулу (1) и весовые доли компонентов для характерных точек представленных зависимостей, получим следующие значения критических плотностей компонентов мишени: $N_{cr}(SiO_2) = 0.14 \pm 0.03$, $N_{cr}(S) = 0.35 \pm 0.04$. Атомы и ионы кремния при лазерной абляции этой смеси появляются лишь в результате диссоциации молекул кремнезема. Присутствие свободных атомов и молекул кислорода в плазме приводит к уменьшению относительных плотностей элементов S и Si. В предположении полной диссоциации молекул кремнезема при расчете плотностей ионов кремния или серы первое или второе слагаемое в правой части выражения (1) следует умножить на три. Из анализа зависимостей, представленных на рис.5, получим

$$N_{cr}(Si) = 0.13 \pm 0.03, \quad N_{cr}(S) = 0.14 \pm 0.02. \tag{4}$$

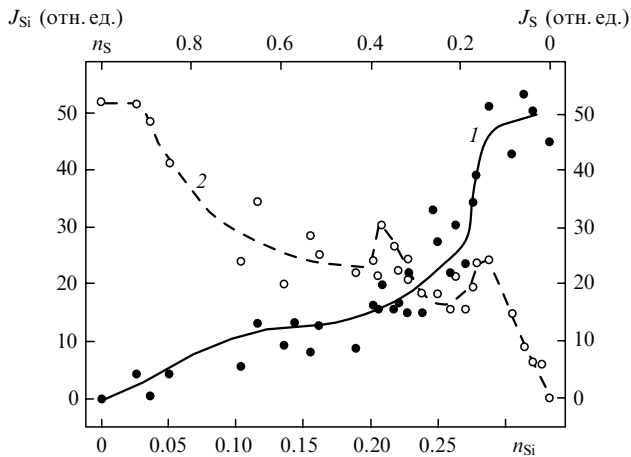


Рис.5. Зависимости интенсивности дискретных спектров кремния (1) и серы (2) от компонентного состава композита $\text{SiO}_2 - \text{S}$ (буферный газ – гелий, $P = 1$ атм).

При этих значениях прекращается начальный рост интенсивности линий соответствующего компонента и, как и в случае композита $\text{S}-\text{Si}$, наоборот, начинается рост интенсивности линий второго компонента.

Следует отметить, что если мишень представляет собой порошковую смесь, то ее также можно рассматривать как среду с трехмерной перколяцией. Однако в таком объекте порог определяется не атомарной плотностью, а относительной долей объемов смешиваемых веществ [22]. В этом случае, в соответствии с моделью перекрывающихся сфер, характерное значение порога перколяции p_v составляет ~ 0.3 , что не соответствует экспериментальным результатам (2)–(4) и зависимостям, представленным на рис.3–5.

4. Заключение

Проведенные в настоящей работе исследования показали, что при абляции мишеней в окружающий газ лазерными импульсами различной длительности перколя-

ция в плазме проявляется в спектрах свечения при изменении как состава мишени, так и давления буферного газа. Порогом перколяции является критическая атомная плотность испаренного компонента мишени. Достаточно хорошее совпадение критических плотностей внутри отдельного композита и между ними говорит об адекватности интерпретации результатов на основе перколяционной модели.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 03-02-17026 и № НШ-1771.2003.2)

- Morales A.M., Lieber Ch.M. *Science*, **279**, 208 (1998).
- Koshizaki N., Narazaki A., Sasaki T. *Scripta Mater.*, **44**, 1925 (1991).
- Harilal S.S., Bindhu C.V., Tillack M.S., et al. *J. Appl. Phys.*, **93**, 2380 (2003).
- Tillack M.S., Blair D.W., Harilal S.S. *Nanotechnol.*, **15**, 390 (2004).
- Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В. *Масс-спектральные термодинамические исследования* (М.: изд-во МГУ, 1985).
- Li Q., Sasaki T., Koshizaki N. *Appl. Phys.*, **69**, 115 (1999).
- Arepalli S., Nicolaev P., Holmes W., Scott C.D. *Appl. Phys. A*, **70**, 125 (1999).
- Жуховицкий Д.И. *ЖЭТФ*, **113**, 181 (1998).
- Лушников А.А., Нечин А.Е., Пахомов А.В., Смирнов Б.М. *УФН*, **161**, 113 (1991).
- Каск Н.Е., Федоров Г.М. *Квантовая электроника*, **20**, 527 (1993).
- Каск Н.Е., Федоров Г.М. *Вест. Моск. ун-та. Сер. Физика, астрономия*, № 6, 25 (1998).
- Vag A.L.R., Safran S.A., Webman I. *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 1412 (1985).
- Гиваргизов Е.И. *Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара* (М.: Наука, 1977).
- Lee S.T., Wang N., Lee C.S. *Mater. Sci. Eng.*, **A286**, 16 (2000).
- Каск Н.Е., Мичурин С.В., Федоров Г.М. *ЖЭТФ*, **116**, 1979 (1999).
- Каск Н.Е., Мичурин С.В., Федоров Г.М. *Квантовая электроника*, **35**, 48 (2005).
- Каск Н.Е., Мичурин С.В., Федоров Г.М. *Квантовая электроника*, **34**, 524 (2004).
- Каск Н.Е., Лексина Е.Г., Мичурин С.В. и др. *Квантовая электроника*, **32**, 437 (2002).
- Sarychev A.K., Shubin V.A., Shalaev V.M. *Phys. Rev. E*, **59**, 7239 (1999).
- Heaney M.B. *Phys. Rev. B*, **52**, 12477 (1995).
- Isichenko M.B. *Rev. Mod. Phys.*, **64**, 961 (1992).
- Clerc J.P., Giraud G., Laugier J.M., Luck J.M. *Adv. Phys.*, **39**, 191 (1990).