

Изменение морфологии поверхности и химического состава некоторых оксидных кристаллов под действием лазерного излучения УФ диапазона

А.С.Кузанын, Г.Р.Бадалян, В.С.Кузанын, В.Р.Никогосян, С.Х.Пилосян, В.М.Нестеров

Изучено воздействие излучения лазеров на KrF ($\lambda = 248$ нм) и YAG : Nd³⁺ ($\lambda = 355$ нм) на морфологию поверхности и химический состав кристаллов SrTiO₃, Sr₂RuO₄, PbMoO₄, LiNbO₃, Y₃Al₅O₁₂ и Al₂O₃. Определена взаимосвязь между плотностью энергии излучения на поверхности образца и возникающей на ней шероховатостью. Предложена методика точного определения геометрических характеристик поверхности. Исследовано влияние шероховатости поверхности на данные рентгеновского микроанализа, полученные с помощью аналитической системы энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX). Разработана методика корректировки данных EDX для образцов с шероховатой поверхностью. Показано, что незначительное изменение состава образцов PbMoO₄, LiNbO₃, Y₃Al₅O₁₂, Al₂O₃ после лазерной обработки может быть результатом ошибки измерений, обусловленной изменением шероховатости поверхности. В приповерхностном слое кристаллов SrTiO₃ и Sr₂RuO₄ после их обработки излучением YAG : Nd-лазера наблюдается изменение химического состава.

Ключевые слова: лазерная обработка, оксидные кристаллы, морфология поверхности, химический состав.

1. Введение

Использование рубинового лазера для исследований взаимодействия интенсивного излучения с веществом началось практически сразу же после его создания. Так, в 1963 г. были опубликованы результаты изучения взаимодействия лазерного излучения с поверхностью твердого тела [1, 2], с жидкостями [3] и газами [4]. В наше время трудно найти область, в которой не применяются лазеры. Довольно широко лазерное излучение используется для направленной модификации микроструктуры и физических свойств твердых тел – металлов и сплавов, полупроводников и оксидов. Остановимся несколько подробнее на исследованиях оксидов, точнее, некоторых из них.

Ниобат лития (LiNbO₃) в настоящее время является одним из самых универсальных материалов, используемых в интегральной оптике, причем лазерные методы микромодификации его поверхности – это мощный инструмент расширения возможностей применения кристаллов LiNbO₃, в частности для создания микродифракционных элементов и нелинейных фотонных кристаллов [5]. Модифицирование рельефа поверхности кристаллов ниобата лития наносекундным УФ лазерным излучением было использовано для изготовления микрометрических и субмикрометрических решеток и брэгговских отражателей [6, 7]. К основным преимуществам этого метода относятся малое загрязнение обрабатываемой поверхно-

сти, большая скорость обработки и высокое пространственное разрешение. В [8] показано, что порог абляции кристаллов LiNbO₃ наносекундным УФ излучением ниже, чем фемтосекундным ИК излучением. Вместе с тем анализ спектров микролюминесценции Nd³⁺ выявил, что наносекундная УФ абляция приводит к большим неоднородностям концентрации и дефектам микроструктуры (дислокации, центры окраски). Однако в работе [8] количественные данные об изменении микроструктуры и химического состава кристаллов LiNbO₃ отсутствуют. Характер этих изменений, индуцируемых наносекундным УФ излучением, на наш взгляд, требует уточнения.

Авторами [9] было исследовано воздействие излучения эксимерного лазера на другой многофункциональный материал – оксид цинка (ZnO). По данным сканирующего электронного микроскопа, на поверхности кристалла ZnO зафиксировано образование наночастиц цинка.

Еще одним направлением, в котором используется УФ излучение, является лазерная активация поверхности оксидов. Лазерная абляция поверхности оксидов приводит к возникновению на ней каталитических центров, способных осаждать металлы из специальных растворов. В [10] приведен обзор экспериментальных данных по лазерной активации поверхности кристаллов Al₂O₃, ZrO₂, LiNbO₃, CeO₂, SrTiO₃ и т. д. Эти данные относятся, в основном, к условиям активации поверхности диэлектриков. Автор [10] допускает, что в результате активации поверхности происходит формирование точечных дефектов (например, F-центров в Al₂O₃ и ZrO₂). Однако и в этой работе нет количественных данных по изменению химического состава поверхности исследованных кристаллов.

Обратимся к еще одному интересному физическому явлению, перспективы широкого применения которого во многом зависят от лазеров, – к высокотемпературной сверхпроводимости. Ее открытие в купратах положило начало поиску оксидных сверхпроводников с еще более

А.С.Кузанын, Г.Р.Бадалян, В.С.Кузанын, В.Р.Никогосян. Институт физических исследований НАН Армении, Армения, 0203Аштарак; e-mail: akuzan@ipr.sci.am;

С.Х.Пилосян, В.М.Нестеров. Физический институт имени П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; e-mail: s_pilosyan@mail.ru

Поступила в редакцию 22 сентября 2010 г., после доработки – 22 апреля 2011 г.

высокими критическими параметрами. Одним из путей поиска и получения новых сверхпроводников является изменение свойств материалов под действием лазерного излучения. Лазерное излучение может разрушать сверхпроводимость, создавать ее в несверхпроводящих материалах, повышать токонесущую способность и критическую температуру сверхпроводников. Ранее [11, 12] нами было показано, что подвергнутые лазерной обработке кристаллы Sr_2RuO_4 приобретают новые свойства, которые могут быть обусловлены сверхпроводимостью при температурах ~ 200 К. По данным энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX), появление этих свойств сопровождается возможным изменением отношения концентраций атомов кислорода и рутения ($[\text{O}]/[\text{Ru}]$). Объяснить наблюдаемый эффект важно с точки зрения как поиска «комнатной» сверхпроводимости, так и расширения наших представлений о возможности направленной модификации химического состава и морфологии поверхности оксидных кристаллов лазерным излучением. Такая попытка предпринята нами в работе [13], однако там приведены только качественные оценки изменения химического состава Sr_2RuO_4 под действием УФ лазерного излучения.

Приведенные данные представляют собой лишь малую часть возможных применений лазерной модификации поверхности твердых тел. В то же время в литературе практически отсутствуют количественные данные по изменению химического состава поверхности образцов, подвергнутых лазерному облучению. Это и понятно, т. к. под действием лазерного излучения изменяются свойства тонкого приповерхностного слоя. Следовательно, для решения поставленной задачи нужен метод, позволяющий осуществлять химический анализ микрообъемов. К числу таких немногочисленных методов относится и метод EDX. Для проведения точных количественных измерений данным методом поверхность образца должна быть максимально гладкой, однако в большинстве случаев импульсного лазерного облучения материалов это условие не выполняется.

Цель настоящей работы заключается в следующем:

- исследовать влияние УФ лазерного излучения на морфологию поверхностей ряда оксидных кристаллов, а также на изменение их химического состава;
- изучить взаимосвязь данных EDX и шероховатости поверхностей оксидных кристаллов, обусловленной как лазерным излучением, так и механической обработкой;
- предложить метод экспериментального определения химического состава шероховатых поверхностей, к которым относятся и поверхности, подвергнутые лазерной абляции.

2. Методика эксперимента

2.1. Приготовление образцов и методы исследований

В рамках работы исследованы три группы образцов различных оксидов: L1, L2 и M. Обработка образцов группы L1 проводилась излучением YAG: Nd³⁺-лазера на длине волны 355 нм. Плотность энергии F на поверхности образца достигала 10^3 Дж/см², длительность импульсов $\tau_{1/2}$ и частота их следования f составляли соответственно 20 нс и 30 Гц. Пучок лазерного излучения фокусировался на поверхности в пятно диаметром ~ 4 мкм. Сканированием пятна по поверхности образца

со скоростью 20 мкм/с создавалась площадка 300×300 мкм, на которой проводились дальнейшие исследования.

Образцы группы L2 облучались одиночными импульсами эксимерного KrF-лазера ($\lambda = 248$ нм, $F \leq 8$ Дж/см², $\tau_{1/2} \leq 10$ нс). Излучение по поверхности образца не сканировалось.

Коротковолновый край поглощения большинства оксидов находится в УФ области спектра. Это и определило выбор длин волн излучения лазеров. Энергия эксимерного лазера была достаточной для достижения абляции на площадях ~ 1 мм², что позволяло проводить исследования поверхности методами EDX и профилометрии. Излучение YAG: Nd³⁺-лазера фокусировалось в пятно достаточно малого размера, что обеспечивало высокую плотность энергии на образцах, не приводя к их разрушению, т. к. энергия в импульсе была малой. Сканированием луча этого лазера по поверхностям образцов достигались две цели: получение достаточной площади для дальнейших исследований и бороздчатой структуры поверхности, аналогичной исследуемой в [6, 7].

Третья группа образцов обрабатывалась шлифовальными порошками для получения поверхностей с различной шероховатостью (образцы группы M). Поскольку механическая обработка, как правило, не приводит к изменению химического состава поверхностей образцов, образцы этой группы можно считать эталонами с неизменным составом, но различной шероховатостью поверхности.

Электронная микроскопия и анализ химического состава проводились растровым электронным микроскопом Vega TS 5130MM совместно с системой рентгеновского микроанализа INCA Energy 300. Полупроводниковый Si (Li)-детектор рентгеновского излучения с разрешением 126 эВ (для линии Mn K_α) позволял детектировать все элементы с атомными номерами, большими, чем атомный номер бериллия. Абсолютные статистические ошибки измерений отношения концентраций элементов в атомных процентах составили: для SrTiO_3 – $\sigma([\text{O}]/[\text{Ti}]) = \pm 0.09$, $\sigma([\text{O}]/[\text{Sr}]) = \pm 0.11$; для $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ – $\sigma([\text{O}]/[\text{Y}]) = \pm 0.09$, $\sigma([\text{O}]/[\text{Al}]) = \pm 0.05$; для Al_2O_3 – $\sigma([\text{O}]/[\text{Al}]) = \pm 0.09$; для LiNbO_3 – $\sigma([\text{O}]/[\text{Nb}]) = \pm 0.05$; для PbMoO_4 – $\sigma([\text{O}]/[\text{Mo}]) = \pm 0.15$, $\sigma([\text{O}]/[\text{Pb}]) = \pm 0.13$; для Sr_2RuO_4 – $\sigma([\text{O}]/[\text{Ru}]) = \pm 0.13$, $\sigma([\text{Sr}]/[\text{Ru}]) = \pm 0.04$.

Лазерное излучение может изменять как химический состав образцов, так и шероховатость поверхности, от которой, в свою очередь, зависят результаты EDX. В такой неоднозначной ситуации трудно определить причины изменения физических свойств в цепочке физическое свойство – воздействие лазерного излучения – изменение физического свойства. Теоретическая оценка влияния шероховатости поверхности на данные EDX в приближении поверхности пилообразной формы приведена в [14]. Для расчета этого влияния необходимо знать точные значения среднеарифметической амплитуды шероховатости R_a и угла α , характеризующего пилообразную поверхность. Влияние шероховатости определяется коэффициентом коррекции R_Q , представляющим собой отношение экспериментально измеренной концентрации элемента к ее реальному значению.

Расчет R_Q выполнен с использованием функции распределения генерируемого характеристического рентгеновского излучения по глубине с учетом его реабсорбции внутри образца:

$$R_{\Omega} = 1 - (1 - R_{\Omega 0}) \exp[-Z_m \cot \psi / (4R_a \cot \alpha)], \quad (1)$$

где ψ – угол между направлением выхода рентгеновского излучения и нормалью к поверхности (в нашей установке $\psi = 45^\circ$); $R_{\Omega 0}$ учитывает изменение интенсивности характеристического рентгеновского излучения на шероховатой поверхности в предельном случае, когда размер излучающей области Z_m много меньше периода шероховатости L .

Сложность расчета коэффициента коррекции состоит в том, что на разных участках реальной поверхности параметры R_a и α имеют различные значения.

2.2. Методика определения геометрических характеристик поверхности

Профиль поверхности образцов измерялся на профилометре AMBIOС Technology «XP-1» с вертикальным разрешением 1.5 \AA (при перепаде высоты не более 10 мкм) и горизонтальным разрешением 100 нм . Измерения на профилометре проводились при следующих параметрах сканирования: длина сканирования $X = 300\text{--}1000 \text{ мкм}$, сила прижима иглы 0.05 мГ , скорость сканирования $0.01\text{--}0.05 \text{ мм/с}$.

Для количественного описания профиля поверхности были выбраны следующие параметры:

- стандартная среднеарифметическая амплитуда шероховатости R_a исследуемого участка поверхности;
- максимальная (R_a^{\max}) и минимальная (R_a^{\min}) среднеарифметические амплитуды шероховатости по измерениям на участках длиной 100 мкм ;
- среднеарифметическое значение угла α для участка поверхности α_{aver} ;
- доли площади отработанной поверхности (в процентах) с углами наклона $\alpha \leq 10^\circ, 20^\circ$ и 30° ;
- средняя глубина шероховатости D обработанного лазером участка (для образцов группы L1).

Среднеарифметическую амплитуду шероховатости просканированного участка профилометр выдает автоматически. Для более точного определения шероховатости поверхности просканированный участок разбивался на области длиной 100 мкм , на которых измерялись R_a . По полученным данным находились значения R_a^{\max} и R_a^{\min} .

Для определения угловых характеристик поверхности использовались цифровые данные профилометра, а именно координаты точек поверхности образца просканированного участка (длина сканирования X и высота профиля Y). Для участков, соответствующих каждому шагу профилометра, по формуле $\alpha = \arctan[|Y_n - Y_{n-1}| \times (X_n - X_{n-1})^{-1}]$ рассчитывался угол наклона участка поверхности образца к горизонтальной плоскости. При этом шаг профилометра n составлял $\sim 0.2 \text{ мкм}$. Далее все данные по углам вводились в программу Origin и строились гистограммы распределения углов α , с использованием которых осуществлялся расчет доли площади поверхности образца, соответствующей определенному интервалу значений углов α .

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

3.1. Морфология поверхности

Рассмотрим морфологию поверхности образцов трех исследованных групп на примере кристаллов титаната

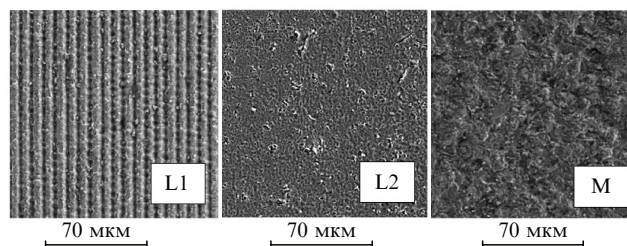


Рис.1. Микрофотографии поверхностей образцов SrTiO₃ после воздействия излучений YAG: Nd³⁺-лазера (L1) и эксимерного KrF-лазера (L2), а также механической обработки (M).

стронция. Микрофотографии поверхностей образцов SrTiO₃ приведены на рис.1. Видно, что поверхности образцов групп L1 и L2 существенно различаются, тогда как структуры поверхностей образцов групп L2 и M близки. Об этом свидетельствуют и профили поверхностей образцов, представленные на рис.2. Если на поверхности образца L1 образуются преимущественно впадины глубиной до 2000 нм , то профиль образца L2 изменяется, в основном, в пределах $\pm 300 \text{ нм}$.

Зависимость амплитуды шероховатости поверхности образцов L2 от плотности энергии лазерного пучка приведена на рис.3. Наблюдается очевидное возрастание амплитуды шероховатости с увеличением плотности энергии лазерного пучка с тенденцией к насыщению.

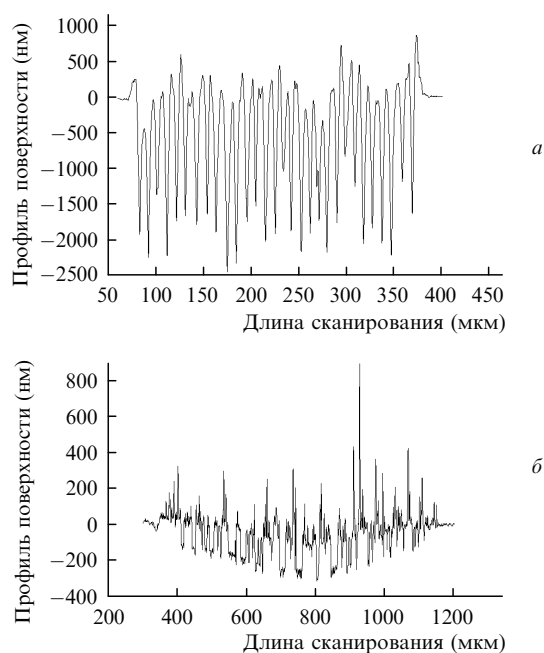


Рис.2. Профили поверхностей образцов SrTiO₃ групп L1 (а) и L2 (б).

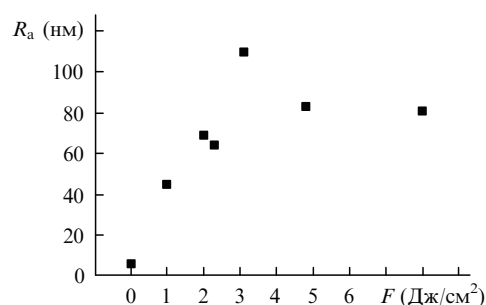


Рис.3. Зависимость амплитуды шероховатости поверхности R_a образцов SrTiO₃ (L2) от плотности энергии F лазерного излучения.

Табл.1. Характеристики поверхностей образцов SrTiO₃ (М) по данным профилометрии.

Номер образца	R_a (нм)	R_a^{\max} (нм)	R_a^{\min} (нм)	α_{aver} (град)	Доля площади (%) поверхности при разных α		
					$\alpha \leq 10^\circ$	$\alpha \leq 20^\circ$	$\alpha \leq 30^\circ$
10	323.6	372.6	204.6	9.56	59.2	89.7	98.6
14	612	791	418	11.832	49.2	81.1	96.4
28	885	1095	605	13.38	45.0	75.1	92.7
4	1853	2563	983	14.939	37.5	69.9	90.9

Остановимся подробнее на характеристиках поверхностей механически обработанных образцов SrTiO₃. В табл.1 приведены параметры шероховатости для нескольких образцов кристаллов SrTiO₃ группы М. Как следует из табл.1, с увеличением R_a увеличивается разность R_a^{\max} и R_a^{\min} и уменьшается доля площади поверхности, соответствующая малым углам α . Однако даже для образца с самой грубой поверхностью ($R_a = 1853.5$ нм) доля ее площади с $\alpha \leq 30^\circ$ составляет более 90%. Распределение малых и больших углов α является довольно однородным как на малых, так и на больших отрезках сканирования (рис.4).

Указанные закономерности имеют место и для механически обработанных поверхностей оксидов LiNbO₃, PbMoO₄, Y₃Al₅O₁₂, Al₂O₃. Эти данные, как и данные по

образцам группы L2, не приводятся из-за ограниченности объема статьи.

Перейдем к рассмотрению характеристик поверхностей образцов группы L1 (табл.2). Как видно из таблицы, доля малых углов велика у образцов LiNbO₃ и мала у образцов PbMoO₄. От других образцов значительно отличаются образцы иттрий-алюминиевого граната, у которых параметр D положителен (рис.5). На основании данных табл.2 можно утверждать, что и на поверхностях образцов L1 преобладают участки с малыми значениями угла α .

3.2. Взаимосвязь шероховатости поверхности и данных EDX

Подробные данные по образцам группы L2 приведены в табл.3, из которой следует, что отклонения от точного стехиометрического отношения концентраций кислорода и металла практически не превышают ошибку измерений даже без учета поправки на шероховатость образца. Нужно отметить, что для образцов L2 эта поправка будет небольшой, т.к. малы полученные значения R_a .

На рис.6 приведены данные EDX образцов SrTiO₃ групп L1 и М с различной шероховатостью поверхности. Для обеих групп образцов наблюдается увеличение

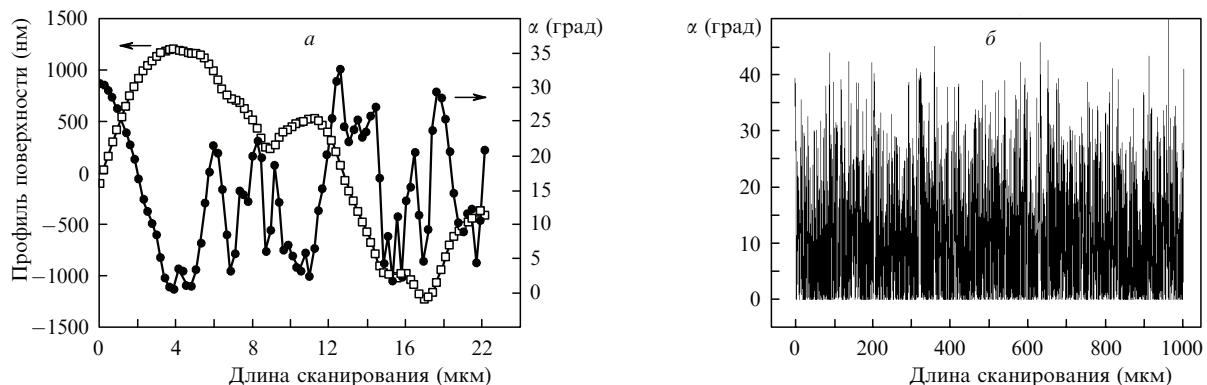


Рис.4. Профиль поверхности и значения угла α механически обработанного образца LiNbO₃ при длине сканирования профилометра 20 мкм (а) и значения угла α для того же образца при длине сканирования 1000 мкм (б).

Табл.2. Результаты профилометрии образцов группы L1.

Образец	Номер образца	X (мкм)	D (нм)	R_a^{\max} (нм)	α_{aver} (град)	Доля площади (%) поверхности при разных α				
						$\alpha \leq 10^\circ$	$\alpha \leq 20^\circ$	$\alpha \leq 30^\circ$	$\alpha \leq 40^\circ$	$\alpha \leq 50^\circ$
PbMoO ₄	1	300	-4296	787	20.7	23	45.6	74.2	94.9	99.9
	2	300	-4104	1276	24.2	19.1	37	58.6	83.7	98.8
	3	300	-6266	1262	20.4	26	50.6	72.6	91.9	99.2
Sr ₂ RuO ₄	1	400	-3610	900	8.06	68.9	92.4	98.2	99.87	
	2	100	-3421	1030	14.18	49	71	85	97	99.6
	3	100	-3656	561	7.98	74	95	97.5	100	
	4	200	-2729	424	10.24	54.2	85.8	96.3	100	
LiNbO ₃	1	82	-1295	463	9.5	65	86	94.7	100	
	2	81	-1734	406	8.8	64	90	98.43	100	
	3	68	-1434	751	8.5	65	94	99	100	
SrTiO ₃	1	250	-3070	1100	18.81	26.97	54.27	81.91	96.1	99.4
	2	300	-2437	901	22.66	23.8	44.4	70.2	92.8	99.5
	3	300	-1742	805	16.13	34.8	64.3	87.5	98.2	99.9
	4	300	-553	573	20.98	28.32	47.39	67.72	95.88	100
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	1	100	490	397	13.83	42.1	71.8	89.7	98.8	
	2	140	300	244	10.56	53.5	82.5	97.3	99.85	

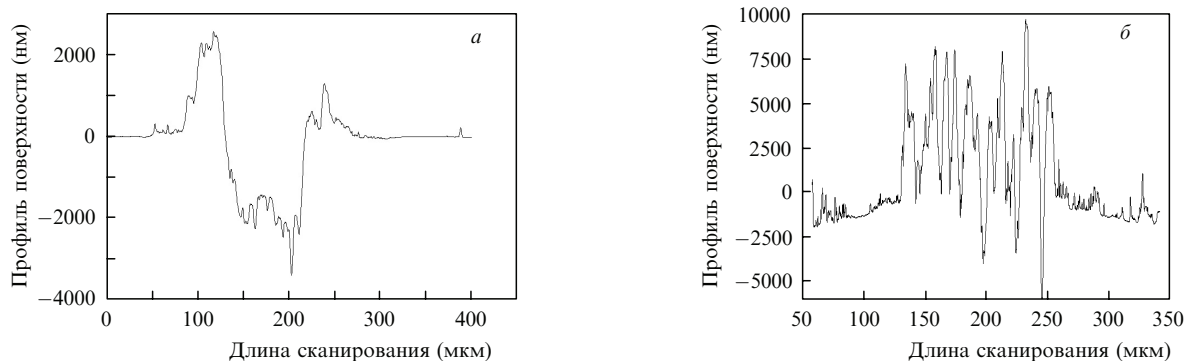


Рис.5. Профили поверхности образцов LiNbO_3 (а) и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (б) (группа L1).

Табл.3. Условия получения аблированного пятна и результаты EDX образцов SrTiO_3 (группа L2).

Номер образца	E (мДж)	S (мм ²)	F (Дж/см ²)	R_a (нм)	Результаты EDX				
					[O] (ат. %)	[Ti] (ат. %)	[Sr] (ат. %)	[O]/[Ti]	[O]/[Sr]
1				6	60.15 ± 0.8	20.04 ± 0.3	19.81 ± 0.55	3 ± 0.09	3.04 ± 0.11
2	6	0.3	2	69	60.61	19.45	19.94	3.12	3.04
3	7.5	0.33	2.3	64	60.75	19.46	19.78	3.12	3.07
4	15	1.56	1	45	60.24	19.99	19.77	3.01	3.05
5	30 (5 имп.)	0.626	4.8	83	59.97	19.92	20.1	3.01	2.98
6	30	0.378	8	81	60.45	19.54	20.01	3.09	3.01
7	30	0.967	3.1	110	61.16	19.30	19.55	3.17	3.13

Примечание: E – энергия лазерного импульса, S – площадь облучения; F – плотность энергии.

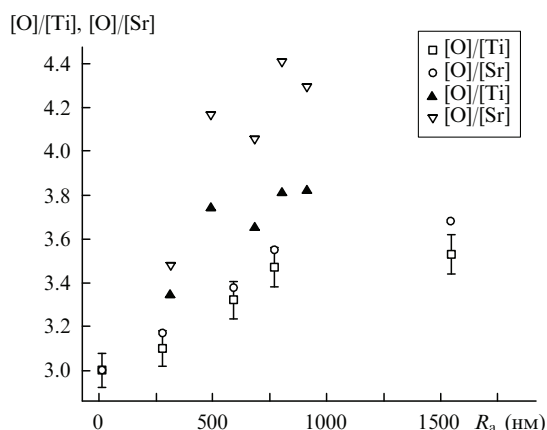


Рис.6. Данные EDX образцов SrTiO_3 групп L1 (\blacktriangle , ∇) и M (\square , \circ) с различными шероховатостями поверхностей.

отношения концентраций кислорода и металла с возрастанием R_a , причем при тех же значениях R_a это отношение значительно больше у образцов группы L1. Остается открытым вопрос: чем обусловлено увеличение отношения концентраций кислорода и металла у образцов SrTiO_3 группы L1, изменением геометрических характеристик поверхности или другим фактором?

В соответствии с [14] нами были рассчитаны поправочные коэффициенты R_Q для отношений концентраций кислорода и металла в случае оксидов PbMoO_4 , LiNbO_3 , SrTiO_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, Al_2O_3 и Sr_2RuO_4 . В качестве примера на рис.7 приведены зависимости поправочного коэффициента R_Q для отношения $[\text{O}]/[\text{Pb}]$ (кристалл PbMoO_4). Видно, что параметрам $R_a = 1000$ нм и $\alpha = 40^\circ$ соответствует $R_Q = 1.3$. Таким образом, определенное методом EDX отношение $[\text{O}]/[\text{Pb}]$ для образца PbMoO_4 с вышеприведенными характеристиками из-за шероховатости

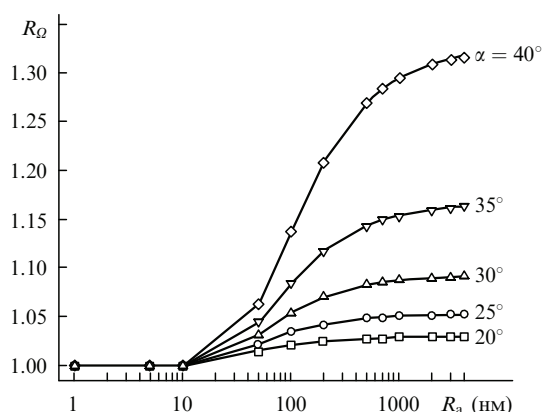


Рис.7. Зависимости поправочного коэффициента R_Q для отношения $[\text{O}]/[\text{Pb}]$ (кристалл PbMoO_4) от амплитуды шероховатости поверхности при различных значениях угла α .

поверхности может быть почти на треть больше реального значения. Аналогично выглядит зависимость $R_Q(R_a, \alpha)$ и для других исследованных нами кристаллов: с увеличением R_a и α в случае всех исследованных оксидов R_Q растет. В качестве примера влияния шероховатости на экспериментально определенные значения поправочного коэффициента R_Q на рис.8 приведены данные рентгеновского микроанализа образцов LiNbO_3 , подвергнутых механической и лазерной обработкам. С возрастанием амплитуды шероховатости до 1500 нм величина R_Q для отношения $[\text{O}]/[\text{Nb}]$ образцов группы M растет, достигая 1.15. При одинаковых амплитудах шероховатости величина R_Q для образцов группы L1 чуть больше, чем для образцов группы M, но различие между ними не превышает ошибки измерений.

Как отмечалось выше, поправочный коэффициент зависит также от угла α , поэтому рассмотрим метод рас-

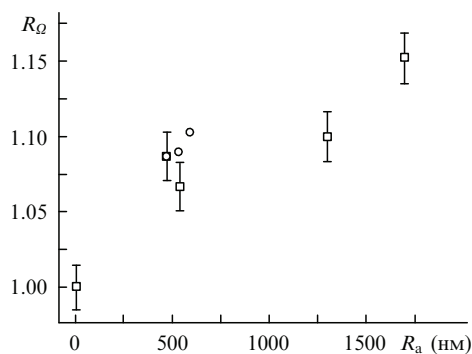


Рис.8. Зависимости экспериментально определенных значений поправочного коэффициента R_Q отношения $[O]/[Nb]$ от амплитуды шероховатости R_a для образцов $LiNbO_3$ групп L1 (○) и M (□).

Табл.4. Данные расчета поправочного коэффициента R_Q^Σ (образец Sr_2RuO_4 № 59) для отношения $[O]/[Ru]$ ($R_a = 500$ нм).

α (град)	R_Q (расчет)	Доля S	$R_Q S$	R_Q^Σ
0–10	1.009	0.697	0.703	
10–20	1.038	1.213	0.221	
20–30	1.107	0.064	0.071	1.029
30–40	1.285	0.024	0.031	
40–50	1.531	0.002	0.003	

чета R_Q с учетом этой зависимости. В табл.4 для одного из образцов Sr_2RuO_4 и нескольких интервалов значений угла α приведены соответствующие этим интервалам поправочные коэффициенты R_Q (отношение $[O]/[Ru]$, соответствующее максимальному углу каждого интервала), доли площади поверхности образца S и вклады поправочного коэффициента для каждого интервала (произведение $R_Q S$). Сумма значений S для всех пяти интервалов углов α равна единице. Это означает, что вся поверхность кристалла характеризуется значениями угла α , лежащими в интервале $0 < \alpha < 50^\circ$. Просуммировав вклады $R_Q S$, получим для всей поверхности поправочный коэффициент $R_Q^\Sigma = 1.029$. Таким образом, из-за шероховатости образца с вышеприведенными параметрами поверхности реальное отношение $[O]/[Ru]$ может отличаться от измеренного методом EDX в 1.029 раз. Малое отличие R_Q^Σ от единицы является очевидным следствием малых значений S для областей поверхности с большими углами α , для которых R_Q велико.

Следует отметить, что приведенные в табл.4 значения R_Q^Σ несколько больше реальных значений поправочного коэффициента, т. к. в расчетах использовались максимальные значения R_Q для каждого интервала углов α . Для более точного расчета R_Q^Σ диапазон углов α можно разбить на меньшие интервалы. Однако расчеты показали, что уменьшение интервала α с 10° до 1° меняет результат расчетов незначительно.

3.3. Изменение химического состава приповерхностного слоя

Аналогичным образом рассчитывались значения R_Q^Σ для исследованных нами образцов различных оксидов. В качестве примера в табл.5 приведены расчетные значения R_Q^Σ и экспериментально определенные значения R_Q для отношений $[O]/[Ru]$ (Sr_2RuO_4) и $[O]/[Pb]$ ($PbMoO_4$). Выделенные жирным шрифтом значения R_Q для двух образцов Sr_2RuO_4 группы L1 (с учетом абсолютной ошибки) намного превышают расчетные значения R_Q^Σ для отно-

Табл.5. Расчетные (R_Q^Σ) и экспериментально определенные (R_Q) поправочные коэффициенты для отношений $[O]/[Ru]$ (Sr_2RuO_4) и $[O]/[Pb]$ ($PbMoO_4$).

Образец	Номер образца	Группа образцов	R_a	R_Q^Σ	R_Q
Sr_2RuO_4	57-1	M	260	1.015	1.056
	59	M	500	1.029	1.09
	57-2	M	600	1.024	1.013
	41-2	L1	500	1.027	1.24
	59 cl (II)	L1	700	1.04	1.75
$PbMoO_4$	10	M	530	1.023	1.065
	28	M	1400	1.04	1.081
	4	M	1940	1.267	1.053
	Air 2-1	L1	950	1.222	1.145
	Air 2-2	L1	1280	1.23	1.24

шения $[O]/[Ru]$ (эти же образцы). Это означает, что увеличение отношения $[O]/[Ru]$ в результате лазерной обработки не может быть обусловлено изменением шероховатости поверхности образца. Для образцов Sr_2RuO_4 группы M с аналогичными амплитудами шероховатости, как и для образцов $PbMoO_4$, различие значений R_Q и R_Q^Σ находится в пределах абсолютной ошибки эксперимента, которая для отношений $[O]/[Ru]$ и $[O]/[Pb]$ составляет ± 0.13 . Не превышают абсолютной ошибки и вызванные лазерным воздействием изменения отношений $[O]/[Al]$ в Al_2O_3 и $Y_3Al_5O_{12}$, $[O]/[Nb]$ в $LiNbO_3$.

Чрезвычайная сложность и своеобразие химии рутения обусловлены легкостью его перехода из одного валентного состояния в другое и обилием его валентных состояний (от 0 до +8). Наиболее стабильной является валентность рутения +4 (RuO_2 , Sr_2RuO_4). Однако даже в представляющих для нас наибольший интерес оксидных соединениях рутения может иметь и более высокую валентность. Так, в соединении $Sr_4Ru_2O_9$ валентность рутения составляет +5, в $M_2(RuO_4)$ и $M(RuO_4)$ (M – одновалентный металл) она равна +6 и +7 соответственно и, наконец, в RuO_4 она составляет +8 [15, 16]. Опираясь на данные EDX и исходя из принципа электронейтральности, можно предполагать, что валентность ионов рутения в приповерхностном слое образцов Sr_2RuO_4 , подвергнутых воздействию излучения лазера YAG: Nd, достигает +7. Возможно, это является причиной возникновения ВТСП-подобных аномалий проводимости кристаллов Sr_2RuO_4 при температурах выше 200 K [11, 12].

Расчеты, проведенные согласно [14], показывают, что для кристалла $SrTiO_3$ с $R_a = 1000$ нм отношения $[O]/[Ti]$ и $[O]/[Sr]$ могут возрасти соответственно в 1.2 и 1.3 раза. Как видно из рис.6, отличия отношений $[O]/[Ti]$ и $[O]/[Sr]$ для механически обработанных образцов не выходят за рамки поправки, обусловленной шероховатостью. Между тем, для образцов группы L1 увеличение отношения концентраций кислорода и металла превышает увеличение, обусловленное шероховатостью образца. Особенно сильно это проявляется для отношения $[O]/[Sr]$. Если увеличение отношения $[O]/[Ti]$ сопоставимо с суммарной поправкой, определяемой точностью измерений и шероховатостью образца, то для отношения $[O]/[Sr]$ этого не наблюдается. Наиболее вероятной причиной имеющего место большого отношения $[O]/[Sr]$ в образцах группы L1 может являться уменьшение концентрации атомов Sr в приповерхностном слое образцов, т. е. нарушение стехиометрии $SrTiO_3$ в результате более интенсивного испарения стронция под действием лазерного излучения.

4. Заключение

Поставленные в работе цели достигнуты анализом экспериментальных данных, полученных методами EDX и профилометрии, с применением теоретической модели, описывающей пилообразную форму поверхности. Это позволило предложить метод определения химического состава шероховатых поверхностей, к которым относятся и поверхности, подвергнутые лазерной абляции. Именно в этом и состоит практическая значимость данной работы.

Обобщим полученные результаты.

– Определена взаимосвязь между плотностью энергии излучения эксимерного лазера ($\lambda = 248$ нм) и возникающей шероховатостью поверхности. Наблюдается очевидное возрастание среднеарифметической амплитуды шероховатости R_a до 100 нм с увеличением плотности энергии лазерного пучка до 8 Дж/см².

– Предложен способ учета влияния шероховатости поверхности на результаты рентгеновского микроанализа с использованием точных значений параметров, характеризующих поверхность образца.

– Доказано, что данные рентгеновского микроанализа образцов Sr₂RuO₄ после лазерной обработки нельзя объяснить изменением шероховатости поверхности. В этих образцах наблюдается значительное увеличение содержания кислорода.

– Показано, что обработка поверхности кристалла SrTiO₃ излучением третьей гармоникой YAG: Nd³⁺-лазера с плотностью энергии 10³ Дж/см² приводит к изменению стехиометрии в приповерхностном слое, тогда как в образцах, подвергнутых воздействию излучения эксимерного лазера, такие изменения не возникают. Очевидной причиной подобного результата являются значительные различия в плотностях энергии излучения двух лазеров.

– Изменение состава образцов PbMoO₄, LiNbO₃, Y₃Al₅O₁₂, Al₂O₃ после их обработки излучением как эксимерного, так и YAG: Nd³⁺-лазера находится в пределах абсолютной ошибки эксперимента.

Полученные результаты могут быть использованы как при исследованиях влияния воздействия лазерного излучения на различные материалы (оксиды, полупроводники, сплавы и т. д.), в частности при направленном поиске материалов с новыми физическими свойствами, так и для решения технологических задач, например при создании микродифракционных элементов и нелинейных фотонных кристаллов.

Авторы выражают глубокую благодарность А.З. Грасюку за внимание к работе и полезные обсуждения.

Авторы выражают глубокую благодарность А.З. Грасюку за внимание к работе и полезные обсуждения.

1. Ready J.F. *Appl. Phys. Lett.*, **3**, 11 (1963).
2. White R.M. *J. Appl. Phys.*, **34**, 3559 (1963).
3. Аскарьян Г.А. Прохоров А.М., Чантурия Г.Ф., Шипуло Г.П. *ЖЭТФ*, **17**, 2180 (1963).
4. Meyerand R.G., Haught A.F. *Phys. Rev. Lett.*, **9**, 403 (1963).
5. Capmany J., Fernández-Pousa C.R., Diéguez E., Bermúdez V. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 5145 (2003).
6. Wu B., Chu P.L., et al. *Z. IEEE J. Quantum Electron.*, **35**, 1369 (1999).
7. Chen K., Ihlemann J., Simon P., Baumann I., Sohler W. *Appl. Phys. A*, **65**, 517 (1997).
8. Rodenas A., Jaque D., Molpeceres C., Lauzurica S., Ocana J.L., Torchia G.A., Agullo-Rueda F. *Appl. Phys. A*, **87**, 87 (2007).
9. Khan E., Langford S., Dickinson J.T. *SPIE Newsroom*, 10.1117/2.1200906.1660 (2009).
10. Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **24**, 1137 (1997).
11. Gulian A.M., Wood K.S., Van Vechten D., Claassen J., Soulen R.J., Qadri S., Osofsky M., Lucarelli A., Luepke G., Badalyan G.R., Kuzanyan V.S., Kuzanyan A.S., Nikoghosyan V.R. *Cond-mat./0509313*(2005).
12. Gulian A.M., Nikoghosyan V R., Van Vechten D., Wood K.S. *J. Contemporary Phys. (Armen. Acad. Sci.)*, **42**, 298 (2007).
13. Badalyan G.R., Petrosyan V.A., Nikoghosyan V.R., Petrosyan S.I., Kuzanyan A.S., Kuzanyan V.S., Gulian A.M. *J. Contemporary Phys. (Armen. Acad. Sci.)*, **46**, 40 (2011).
14. Yamada A., Fons P.J., Sakurai K., Matsubara K., Iwata K., Niki Sh. *J. Appl. Phys.*, **42**, 5811 (2003).
15. Chmielowski R., Madigou V., Blicharski M., Leroux Ch. *J. Cryst. Growth*, **310**, 3854 (2008).
16. Griffith W.P. *Found Chem.*, **12**, 17 (2010).яф