

# 准分子激光蒸发 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 靶产生等 离子体的膨胀过程研究\*

焦树良 刘大明 官文杰 李再光

(华中理工大学激光技术国家实验室, 武汉 430074)

## 提 要

对 XeCl 准分子激光蒸发  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  陶瓷靶产生的等离子体进行了实验和理论研究. 利用发射光谱, 分辨出等离子体内的各种粒子. 并对各种粒子进行了飞行时间谱测量. 在实验的基础上, 建立了一个等离子体的膨胀模型. 计算结果与实验符合较好.

关键词 激光等离子体, 飞行时间谱, 超导薄膜.

## 1 引 言

准分子激光淀积高温氧化物超导薄膜近年来取得了很大的成功<sup>[1]</sup>. 其独特的优越性是: 在一定的能量密度阈值以上, 准分子激光蒸发出的等离子体与靶具有相同的成分, 这样使得淀积出的薄膜与靶具有相同的化学配比. 因此, 可以很方便地制备出原位超导薄膜. 同时, 准分子激光淀积法淀积速率高, 实验装置简单, 非常适合于大规模生产. 目前已成功地在各种基片上淀积出高温超导薄膜及多层薄膜.

要弄清激光淀积机理, 提高激光淀积超导薄膜的质量, 就必须对脉冲激光与固体靶材的相互作用及产生的等离子体过程进行研究<sup>[2,3]</sup>. 在本文中, 对准分子激光蒸发块状  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  陶瓷靶产生的等离子体进行了实验和理论研究. 利用光学光谱分析(OSA)对等离子体的发射光谱进行了分析, 分辨出等离子体内的各种粒子成分. 然后利用由光纤构成的采样装置对等离子体产生的荧光进行空间分辨, 经由单色仪分光测得了各种发光粒子在距靶不同位置的飞行时间谱, 得到了粒子运动的最可几速度. 在实验及激光-靶相互作用数值计算的基础上提出了描述等离子体输运过程的理论模型. 该模型与现有模型的不同之处在于考虑了激光产生的靶面爆炸过程. 计算结果与粒子飞行时间谱、等离子体空间特征及激光淀积超导薄膜的厚度分布等实验结果符合得很好.

## 2 实验与分析

实验装置如图1所示. XeCl 准分子激光(308 nm, 脉宽 28 ns)聚焦在块状  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  陶瓷靶上, 靶面能量密度约为  $2\text{J}/\text{cm}^2$ . 用一透镜收集等离子体荧光, 并用 OSA(WP-

收稿日期: 1991年12月31日; 收到修改稿日期: 1992年4月14日

\* 国家教委基金资助的项目.

4, 分辨率为 0.15 nm) 接收和分析. OSA 由准分子激光器输出的同步信号触发. 得到的谱线非常丰富, 包括 YI, YII, CuI, BaI, BaII 及 YO, BaO; CuO 和 OI 的谱线. 所有的谱线都叠加在较强的连续谱背景上. 连续谱主要由等离子体韧致辐射产生. 等离子体内氧原子的存在对原位超导薄膜的形成起着重要的作用.

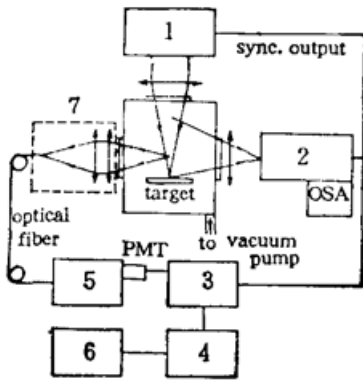


Fig. 1 The experimental setup

1—Excimer laser, 2—Multichromator, 3—Digitizer, 4—computer, 5—monochromator, 6—plotter, 7—movable platform

飞行谱的测量采用由一组透镜和光纤构成的采样装置对等离子体进行空间分辨. 透镜组的放大率为 1:1, 此时光纤充当了光栏的作用, 光纤的芯径就决定了采样装置的空间分辨率. 实验中所用光纤芯径是 10  $\mu\text{m}$ , 因此空间分辨率为 10  $\mu\text{m}$ .

采样装置固定在一可沿等离子体轴线方向移动的平台. 由光纤出射的光经单色仪分光后由光电倍增管接收, 光电倍增管采用的是 RCA31034 (上升时间 1 ns). 用 TSS123 数字存储示波器接收显示光电倍增管输出的电信号, 将示波器记录的波形经过计算机进行数据处理后用绘图机画出. 整个系统用准分子激光器输出的触发信号来同步. 经过单色仪选定不同波长的谱线可以选定不同的粒子进行测量. 实验中对 Y, Ba, Cu 的原子、离子及其氧化物在距靶不同位置处的飞行时间谱进行了测量. 图 2(a), (b), (c) 分别为 YI, BaI 及 CuI 的实验结果, 每一波形为 10 次记录的平均结果. 准分子激光器输出同步信号的脉冲前沿约 20 ns. 根据在不同距离处两飞行时间谱峰值的时间间隔可得出粒子飞行的最可几速度. 从不同距离处的飞行时间谱可以看到, 粒子发光强度最大的位置不是在靶的表面, 而是位于距靶约 1 mm 的地方. 这说明激发态的粒子是等离子体在离开靶面的运动过程中形成的. 激发态粒子可以通过两种途径产生, 一是在等离子体的运输过程中通过电子的碰撞激发. 二是基态的粒子吸收等离子体发射的连续谱而跃迁到高能态. 在本实验中, 由于距靶面的距离大于 5 mm 时谱线强度已变得非常弱, 因此只测量了各种粒子在距靶 5 mm 以内的飞行时间谱. 各种粒子的最可几速度在  $1 \times 10^6$  cm/s 量级. 表 1 中给出了各种粒子的最可几速度及相应的动能.

采样装置固定在一可沿等离子体轴线方向移动的平台. 由光纤出射的光经单色仪分光后由光电倍增管接收, 光电倍增管采用的是 RCA31034 (上升时间 1 ns). 用 TSS123 数字存储示波器接收显示光电倍增管输出的电信号, 将示波器记录的波形经过计算机进行数据处理后用绘图机画出. 整个系统用准分子激光器输出的触发信号来同步. 经过单色仪选定不同波长的谱线可以选定不同的粒子进行测量. 实验中对 Y, Ba, Cu 的原子、离子及其氧化物在距靶不同位置处的飞行时间谱进行了测量. 图 2(a), (b), (c) 分别为 YI, BaI 及 CuI 的实验结果, 每一波形为 10 次记录的平均结果. 准分子激光器输出同步信号的脉冲前沿约 20 ns. 根据在不同距离处两飞行时间谱峰值的时间间隔可得出粒子飞行的最可几速度. 从不同距离处的飞行时间谱可以看到, 粒子发光强度最大的位置不是在靶的表面, 而是位于距靶约 1 mm 的地方. 这说明激发态的粒子是等离子体在离开靶面的运动过程中形成的. 激发态粒子可以通过两种途径产生, 一是在等离子体的运输过程中通过电子的碰撞激发. 二是基态的粒子吸收等离子体发射的连续谱而跃迁到高能态. 在本实验中, 由于距靶面的距离大于 5 mm 时谱线强度已变得非常弱, 因此只测量了各种粒子在距靶 5 mm 以内的飞行时间谱. 各种粒子的最可几速度在  $1 \times 10^6$  cm/s 量级. 表 1 中给出了各种粒子的最可几速度及相应的动能.

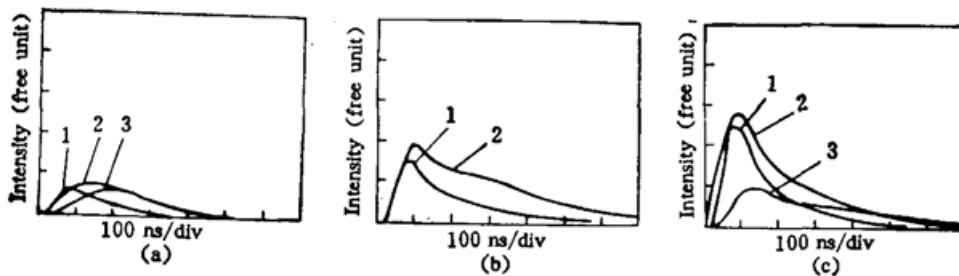


Fig. 2 The time-of-flight spectra

(a) YI, the centre wavelength of monochromator:  $\lambda=6793\text{\AA}$ , (b) BaI,  $\lambda=5519\text{\AA}$ , (c) CuI,  $\lambda=5218\text{\AA}$ , (1) the distance to the target:  $d=0$ , (2)  $d=1$  mm, (3)  $d=1.5$  mm, pressure:  $1 \times 10^{-1}$  Torr

Table 1 Velocity of particles and its energy of motion

	YI	YII	BaI	BaII	CuI
m/s	$6.3 \times 10^3$	$5.0 \times 10^3$	$5.0 \times 10^3$	$1.7 \times 10^4$	$2.5 \times 10^4$
eV	18.3	11.6	17.8	205.5	207.6

在图 2(c)中可以看到出现了在距靶 1 mm 处粒子飞行谱前沿超前于在靶面处波形前沿的现象. 这说明在 1 mm 处的激发态粒子与在靶面处的激发态粒子不属于同一部分, 原因是等离子体具有一定的长度, 而等离子体中激发态粒子是在等离子体离开靶面后的运动过程中形成的<sup>[4]</sup>. 因此由在 1 mm 处的飞行时间谱和在靶面处的波形不能确定粒子的真实运动速度. 表 1 中所列数据均是由在 1 mm 以外的飞行时间谱得到的.

### 3 理论与计算

脉冲激光与固体表面作用产生等离子体的实验研究已有很多报道<sup>[5,6]</sup>, 但描述出射等离子体的理论模型目前还不完善. John M. Dawson<sup>[7]</sup>给出了一种等离子体绝热膨胀的理论模型, 对等离子体膨胀产生的空间特征给出了较好的解释. R. K. Singh<sup>[8]</sup>采用等离子体的膨胀模型对激光蒸发淀积超导薄膜的过程进行了描述. 计算的薄膜厚度随距中心距离的变化与实验结果符合较好, 但由其模型计算得到的飞行时间谱明显地比实验波形宽很多, 特别是在距离靶面只有几个毫米的情况.

脉冲激光在一定功率密度以上与靶的作用不同于普通的热蒸发, 这由淀积薄膜厚度的空间变化可以看出. 对于普通的热蒸发, 薄膜厚度呈  $\cos\theta$  分布, 其中  $\theta$  为激光作用点处靶的法线与薄膜上考察点到作用点连线的夹角. 而激光淀积薄膜的厚度呈  $(\cos\theta)^{8\sim 10}$  分布. 即激光产生等离子体的方向性很好. 当激光功率密度高于一定的阈值时, 靶面吸收激光后会熔化并蒸发. 由于蒸发潜热的存在使得靶的表面保持在沸点温度. 通过对激光蒸发过程的数值计算可以得出, 对于紧靠靶面的次表面层, 随着对激光的吸收而温度继续升高<sup>[9]</sup>. 当激光功率密度高于一定的阈值时, 次表面温度会大大高于表面温度, 此时次表面会急剧膨胀而产生爆炸. 在本文的模型中, 将爆炸的结果考虑为离开靶面的等离子体具有一定的初速度  $v_0$ . 在激光脉冲的持续阶段可以认为等离子体经历的是等温过程. 在靶面附近, 由于等离子体粒子密度很高, 碰撞非常频繁, 可用流体模型来描述. Fader<sup>[10]</sup>推导出, 激光作用时间大于 4 ns 时, 等离子体出现高斯形式的密度分布. 取其台劳展开的前两项作为近似; 则在激光的持续阶段, 等离子体粒子密度可表示为:

$$n(x, y, z, t) = \frac{t}{\tau} \cdot n_0(t) \left(1 - \frac{x^2}{X(t)^2}\right) \left(1 - \frac{y^2}{Y(t)^2}\right) \left(1 - \frac{z^2}{Z(t)^2}\right) \text{ m}^{-3} \quad (1)$$

坐标系原点取在等离子体中心, 即坐标系随等离子体一起运动,  $x$  轴方向垂直于靶的表面.  $\tau$  为激光脉冲宽度.  $X, Y, Z$  分别为等离子体在  $x, y, z$  三个方向的前沿坐标. 近似将等离子体视为理想气体, 不考虑其内部反应且认为内部不存在温度梯度, 其压力分布可表示为:

$$P(x, y, z, t) = \frac{t}{\tau} \cdot n_0(t) K T_0 \cdot \left(1 - \frac{x^2}{X(t)^2}\right) \left(1 - \frac{y^2}{Y(t)^2}\right) \left(1 - \frac{z^2}{Z(t)^2}\right) \text{ Pa} \quad (2)$$

其中  $K$  为波耳兹曼常数,  $T_0$  为等温阶段的温度. 等离子体内各点微元相对于靶的速度可表示为:

$$\mathbf{V}(x, y, z, t) = \left( V_0 + \frac{x}{X(t)} \frac{dX}{dt} \right) \mathbf{i} + \frac{y}{Y(t)} \frac{dY}{dt} \mathbf{j} + \frac{z}{Z(t)} \frac{dz}{dt} \mathbf{k} \quad \text{m/s} \quad (3)$$

若  $N_T$  表示蒸发结束时等离子体的总粒子数, 则有:

$$N_T \cdot \frac{t}{\tau} = \int_{-x}^x \int_{-y}^y \int_{-z}^z n(x, y, z, t) dx dy dz \quad (4)$$

得到:

$$N_T = \frac{64}{27} n_0(t) X(t) Y(t) Z(t) \quad (5)$$

根据气体动力学方程:

$$\frac{d}{dt} \iiint_{\Omega(t)} \rho \mathbf{V} d\Omega = - \iiint_{\Omega(t)} \nabla P d\Omega \quad (6)$$

结合(1)~(5)式可得到:

$$\begin{aligned} X \left( 1/t \frac{dX}{dt} + \frac{d^2 X}{dt^2} \right) &= Y \left( 1/t \frac{dY}{dt} + \frac{d^2 Y}{dt^2} \right) \\ &= Z \left( 1/t \frac{dZ}{dt} + \frac{d^2 Z}{dt^2} \right) = 4R_0 T_0 / M \end{aligned} \quad (7)$$

其中  $M$  为等离子体中粒子的平均摩尔质量.

激光结束后, 可以认为等离子体为绝热膨胀. 根据气体能量方程, 有

$$\frac{de}{dt} = - \frac{P}{\rho} \sigma \cdot \mathbf{V} \quad (8)$$

$e$  为单位质量的内能,  $\rho$  为质量密度,  $e$  可表示为<sup>[11]</sup>.

$$e = R_0 T / M (\gamma - 1) \quad (9)$$

$R_0$  为普适气体常数,  $\gamma$  为气体的比热之比. 可以推导出下面关系式:

$$T [X(t) Y(t) Z(t)]^{\gamma-1} = \text{常数} \quad (10)$$

在绝热膨胀阶段, 等离子体粒子密度可表示为:

$$n(x, y, z, t) = n_0(t) \left( 1 - \frac{x^2}{X(t)^2} \right) \left( 1 - \frac{y^2}{Y(t)^2} \right) \left( 1 - \frac{z^2}{Z(t)^2} \right) \quad \text{m}^{-3} \quad (11)$$

由动量方程(6)及质量守恒关系可得:

$$X \frac{d^2 X}{dt^2} = Y \frac{d^2 Y}{dt^2} = Z \frac{d^2 Z}{dt^2} = \frac{4R_0 T_0}{M} \left[ \frac{X_0 Y_0 Z_0}{X(t) Y(t) Z(t)} \right]^{\gamma-1} \quad (12)$$

由(7)式和(12)式看出, 等离子体在各方向的加速度与其方向上的长度成反比. 在等离子体膨胀的起始时刻, 其在  $x$  方向的线度约为微米量级, 而在  $y$  和  $z$  方向为毫米量级, 因此等离子体的加速主要是在  $x$  方向. 另外, 在实验中激光的光斑在  $y$  方向比  $z$  方向要长, 由于膨胀加速的各向异性, 过一段时间后等离子体会变成  $z$  向长于  $y$  向. 这一结论已为本文的实验所验证.

图3为计算和实验得到的飞行时间谱. 计算中取  $V_c = 2.0 \times 10^8 \text{ m/s}$ , 等离子体温度  $T_0 = 1 \times 10^4 \text{ K}$ <sup>[8]</sup>. 实验中不分光, 记录波形取十次平均. 计算得到等离子体的飞行时间谱随距离出现展宽现象, 这与实验符合得很好. 但计算得到的粒子飞行速度较实验要低一些, 估计调整初速度  $V_0$  与温度  $T_0$  的取值可得到更好的结果.

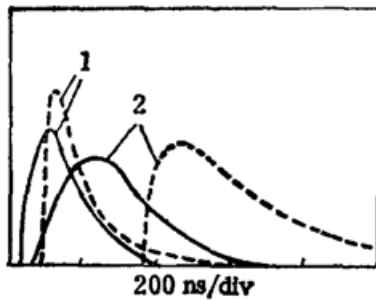


Fig. 3 The time-of-flight spectra

The dotted line: calculation, The real line: experiment, (1) the distance to the target:  $d=0.5$  mm, (2)  $d=2$  mm

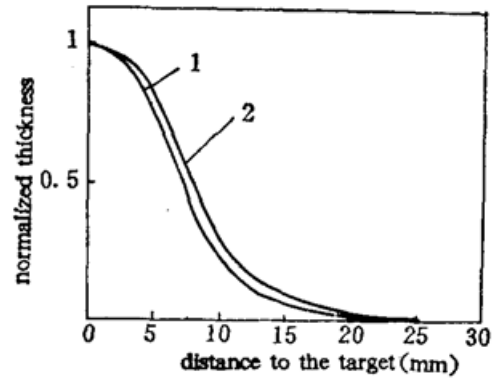


Fig. 4 The film thickness vs. the distance to the substrate centre

(1) calculation, (2) experiment, the distance between the substrate and the target:  $d=4$  cm

图 4 为计算和实验得到的淀积薄膜厚度的空间变化曲线。基片距靶的距离为 4 cm, 其它条件同飞行谱的计算相同。粒子的平均摩尔质量  $M \approx 0.089$  kg。计算中假设粒子的粘着系数均为 1。

## 4 结 论

对激光蒸发  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  陶瓷靶产生的等离子体进行了实验和理论研究。建立了等离子体膨胀模型。其特色之处是考虑了激光引起的表面爆炸对等离子体的影响。将爆炸对等离子体的影响考虑为使等离子体具有一初速度。对等离子体的飞行时间谱及由等离子体淀积得到的薄膜厚度的空间变化进行了计算, 结果与实验符合较好。计算中数据的选取还没有达到最佳, 若能适当的选择计算参数估计会与实验符合得更好。因此本模型在描述较高功率激光与固体作用产生的等离子体方面是较成功的, 对激光淀积薄膜具有一定的指导作用。但模型没有考虑等离子体内发生的反应, 这是以后研究需完善的地方。

## 参 考 文 献

- [1] C. Girault, D. Damiani, J. Aubreton *et al.*, Influence of oxygen pressure on the characteristics of the KrF-laser-induced plasma plume created above an YBaCuO superconducting target. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **54** (20): 2035~2037
- [2] J. P. Zhen, Z. Q. Huang, D. T. Shaw *et al.*, Generation of high-energy atomic beams in laser-superconducting target interaction. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **54** (3): 280~282
- [3] J. P. Zhen, Q. Y. Ying, S. Witanachchi *et al.*, Role of the oxygen atomic beam in low-temperature growth of superconducting films by laser deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **54** (10): 954~956
- [4] 范永昌, 安承武, 宁波等. 准分子激光轰击 Y-Ba-Cu-O 高温超导靶的空间分辨光谱研究. *光学学报*, 1991, **11** (2): 189~191
- [5] P. E. Dyer, A. Issa, P. H. Key, Dynamics of excimer laser ablation of superconductors in an oxygen environment. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57** (2): 186~188
- [6] W. A. Weimer, Plasma emission from laser ablation of the high-temperature superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **52** (25): 2171~2173
- [7] John M. Dawson, edited by H. J. Schwarz, H. Hora, *Laser Interaction and Related Plasma Phenomena.*, New York-london: Plenum Press, 1971. 355

- [8] R. K. Singh, O. W. Holland, J. Narayan, Theoretical model for deposition of superconducting thin films using pulsed laser evaporation technique. *J. Appl. Phys.*, 1990, **68** (1): 233~247
- [9] R. K. Singh, D. Bhattacharyy, J. Narayan, Subsurface heating effects during pulsed laser evaporation of materials. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57** (19): 2022~2024
- [10] W. J. Fader, Hydrodynamic model of a spherical plasma produced by Q-spoiled laser irradiation of a solid particle. *Phys. Fluids*, 1968, **11** (10): 2200~2208
- [11] 童秉纲, 孔祥言, 邓国华, 气体动力学, 北京: 高等教育出版社, 1990: 30~53

## Plasma expansion produced by excimer laser evaporation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ target

JIAO SHUOLIANG    LIU DAMING    GUAN WENJIE    LI ZAIGUANG

(National Laboratory of Laser Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

(Received 31 December 1991; revised 14 April 1992)

### Abstract

The experimental and theoretical investigations of the plasma produced by XeCl excimer laser evaporation of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  target are presented in this paper. The plasma emission spectrum was analysed with the Optical Spectrum Analyser (OSA) and a series of species in the plasma plume were resolved. Then the time-of-flight spectra of the species were measured using a monochromator with an optical fibre sampling system. An expansion model of the plasma plume was suggested on the basis of the experiment. By using the model, the time-of-flight spectra, the spatial characteristics of the plasma plume and the distribution of the superconducting thin film thickness deposited by the plasma were simulated. The calculation results are in good agreement with the deposition experiments.

**Key words** laser plasma, time-of-flight spectrum, superconducting thin film.