

激光诱导的钛酸钡等离子体的时间分辨光谱*

安承武

(华中理工大学激光技术重点实验室, 武汉 430074)

M. Mertin D. Offenberg D. A. Wesner E. W. Kreutz

(Lehrstuhl Fuer Lasertechnik, Rheinisch-Westflisch Technische Hochschule Aachen,
D-52074 Aachen, Germany)

摘 要 利用光学多通道分析仪(OMA II)研究脉冲激光沉积钛酸钡薄膜过程中的激光诱导等离子体的时间分辨发射光谱。利用各种粒子不同时刻发射的谱线强度描绘成该粒子的飞行时间谱,表征了等离子体中该粒子的空间浓度分布。根据飞行时间谱的特征,推算了粒子束脉冲(等离子体)的空间宽度及其与缓冲气体压力的关系。提出了在激光沉积多元氧化物薄膜过程中的合适的缓冲气体压力范围,解释了激光原位沉积高温超导薄膜中所需氧气分压达 30 Pa 的原因。

关键词 激光诱导等离子体, 时间分辨光谱, 空间长度。

随着微电子技术的发展与应用,激光物理气相沉积(LPVD)技术越来越受到人们的重视。特别是在制备一些多元氧化物材料方面,激光物理气相沉积技术较其它方法显示出了很好的优越性^[1]。在激光物理气相沉积过程中,由于强脉冲激光束与靶材相互作用,在靶面法线方向上形成一束喷射等离子体,该等离子体在飞行过程中发出强烈的辐射。因此,通过研究该等离子体的光谱特征,可以获得激光沉积过程中的许多信息,为改善制膜条件提供依据。人们利用光谱分析手段,对激光诱导的等离子体已进行了许多研究^[2~4],对激光沉积高温超导薄膜的技术改善起了积极的作用。本文作者采用光学多通道分析仪(OMA II),对激光沉积钛酸钡薄膜过程中由于激光作用于钛酸钡靶产生的等离子体的发射光谱进行了实时分析,根据等离子体的时间分辨光谱的特征,分析和讨论了喷射等离子体中粒子成分与浓度的空间分布,并讨论了实验参数对它们的影响。

1 实验方法

本研究在激光物理气相沉积制备薄膜的一套系统上进行,所用激光器为 Lumonics 600 型准分子激光器,激光波长为 248 nm,脉冲宽度为 20 ns,激光束经准直后聚焦,以 45 度角入

* 国家自然科学基金部分资助项目。

收稿日期:1995年2月23日;收到修改稿日期:1995年6月19日

射到靶面上, 光斑尺寸约 3 mm^2 ; 靶材为烧结的 BaTiO_3 ; 真空系统的背景真空度可达 10^{-5} Pa 。真空室中充以流动的氧气, 以辅助钛酸钡薄膜的沉积与生长^[5]。实验结构如图 1 所示。

受强激光束的作用, 靶面法向形成的等离子体羽, 实际上是含有大量的原子、离子的飞行粒子束, 并伴随着光谱辐射。根据粒子束中离子、原子的特征谱线, 就可以获得它们各自的喷射行为。

实验中所用的 OMA III 型光学多通道分析仪系统, 配备有快速快门和光栅分光光谱仪, 通过其运行参数的设置, 具有时间分辨采集确定谱线的光信号的功能。光信号的采集是通过透镜将产生的等离子体羽成像到真空室外, 然后在其成像平面上设置通孔直径为 0.15 mm 的光栏, 经此光孔对应采集等离子体上离靶面确定距离的点所发射的信号, 由光纤导经光谱仪至 OMA 探头, 如图 1 所示。信号采集时, 首先设定激光脉冲出射后的某确定时刻开始收集信号和该时刻收集信号的时间长度(设定为 20 ns), 两时刻的时间差也设置为 20 ns 。为了减少偶然因素, 每一时刻的信号采集 100 次, 然后取其统计值。对激光物理气相沉积过程中激光诱导的等离子体光谱分析, 主要是研究从靶面喷射出来的金属元素的发射谱线行为, 所以, 本研究的对象是钡和钛的原子、离子。对钡原子、离子, 选择其强发射谱 553.5 nm 和 455.4 nm 作为研究对象。对于元素钛, 选择的离子、原子强发射谱线分别为 368.5 nm 和 365.3 nm , 这几条谱线与其它谱线在频谱上分得较开, 因此, 受其它谱线发射强度的影响较小。

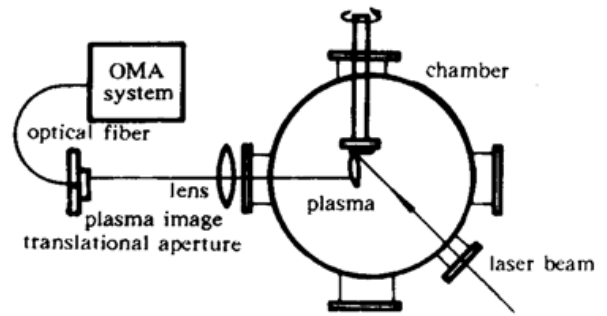


Fig. 1 The schematic of the experimental setup

2 实验结果与讨论

图2为激光能量密度 1.8 J/cm^2 、氧气分压约 10 Pa 的条件下所测试的一组典型的时间分辨光谱图。

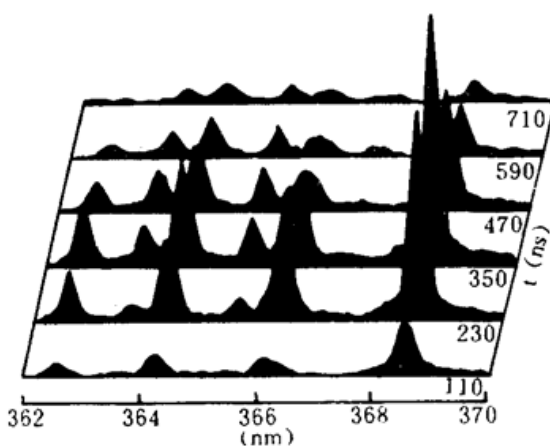


Fig. 2 The emission spectra of laser induced plasma from BaTiO_3 at different time after laser pulse

该光谱是在离靶面 4 mm 处等离子体羽在不同时刻所发射的光谱, 其上所标出的 I、II 对应的谱线就是来自钛原子(Ti I)的 365.3 nm 和钛离子(Ti II)的 368.5 nm 的发射谱线。其结果表明, 构成等离子体羽的粒子束中, 无论是离子还是原子, 在空间飞行中, 都存在一个发射强度最大的时刻, 但离子与原子所对应发射最强的时刻是不一致的; 而且, 在粒子束脉冲的后半部, 原子辐射强度的衰减速度要比离子辐射强度的衰减速度慢得多。

设飞行粒子束具有线度 L (该粒子束的脉冲宽度), 它在飞行过程中发射的光被透镜成像(物像比例设定为 $1:1$), 经像平面上的微孔光栏采集的光信号, 是对应粒子束飞经空间某确定的点时发射的光谱。由于粒子束是向前飞行的, 上述不同时刻摄取的光谱, 实际上就是由粒子束 L 上不同部位所发射出的信号, 全部时间点所采集的信号记载了整个粒子束上各个部位发射的谱线行为。如果把各个时刻所测得的光谱中的特定谱线按强度分布描绘成一条曲线, 如图 3 所示, 就是该粒子束的飞行时间谱。由于光栏孔

径为 0.15 mm, 利用飞行时间谱测得粒子的飞行速度约为 1.5×10^4 m/s, 所以粒子飞越光阑孔的时间约 10 ns。结合图 2 的特征, 不难看出, 飞行粒子束中各个部位的发光强度是不相同的。实际上, 图 3 所示的粒子飞行时间谱定性描述了离子和原子的浓度相对分布。若将各个不同时刻的离子和原子的发射强度分别相加, 得到一条总强度分布曲线, 如图 3 右上角所示, 它描述的是飞行粒子束中钛元素的相对浓度分布。同理, 可以得到钡元素相对浓度分布的类似结果, 如图 4 所示。

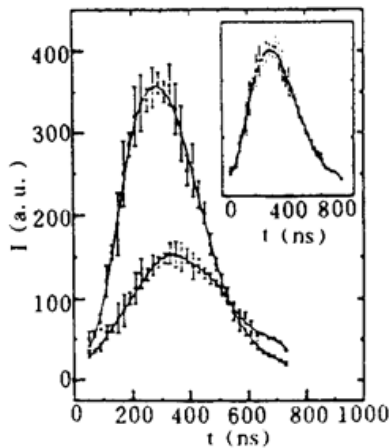


Fig. 3 The time-of-flight spectra of Ti I and Ti II in the plasma

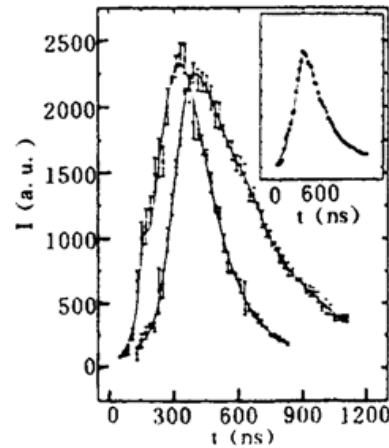


Fig. 4 The time-of-flight spectra of Ba I and Ba II in the plasma

讨 论 上述分析得知, 所测的等离子体时间分辨谱是来自等离子体羽本身不同位置所发射光谱, 其飞行时间谱的轮廓就反映了粒子浓度的分布规律。图 3、图 4 清楚地表明, 粒子束在飞行过程中, 其脉冲前部以离子占多数, 而脉冲尾部则以原子占有多数。这是由于粒子束脉冲前部的粒子实际上是飞行速度较快的粒子, 它们在飞行中受缓冲气体分子碰撞电离的几率较大; 加上其中部分粒子在从靶面形成与出射时吸收了部分激光脉冲尾部的能量而增加了内能^[6], 致使其粒子在飞行中易于电离, 所以它们之中离子浓度高。但对于脉冲尾部的粒子, 在与缓冲气体碰撞方面实际上受到前部粒子的屏蔽影响, 而且在从靶面出射时很少能吸收到激光脉冲尾部的能量, 因而它们的电离几率不大, 故它们中原子浓度较高。

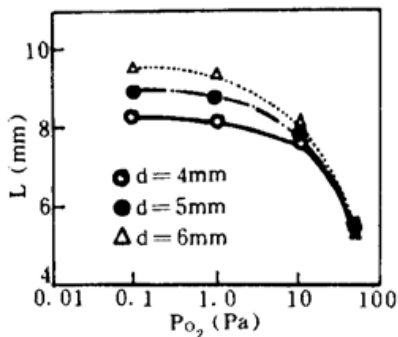


Fig. 5 The oxygen partial pressure dependence of the spatial length of the plasma

如果规定谱线强度下降到 $1/e$ 峰值的时间区域为粒子束脉冲宽度, 则可以由粒子的飞行速度求该粒子束的空间长度。由于粒子束在飞行过程中与缓冲气体碰撞以及它们之间的相互作用, 粒子束的尺寸在飞行途中的不同位置时, 其空间线度将发生变化, 而且这种变化与环境条件相关联。图 5 是离靶面分别为 4、5、6 mm 处测得的粒子束脉冲宽度 L 与缓冲气体压力的关系。不难看出, 在缓冲气体的压力高于 10 Pa 时, 粒子束在飞行过程中空间线度的变化不大; 而在气压低于 10 Pa 时, 空间线度 L 随粒子束的飞行而增加; 而当缓冲气体压力继续减少到低于 1 Pa 时, 粒子束线度的增加速率趋于饱和。这是由于当气压高时, 粒子碰撞使脉冲前部较快粒子的速度减慢, 起到抑制粒子束线度膨胀的作用, 故此情况下在不同点测得的粒子束线度差别不大; 另一方面, 若气压低到一定程度, 碰撞阻尼已没有多大效果, 则其

继续减少到低于 1 Pa 时, 粒子束线度的增加速率趋于饱和。这是由于当气压高时, 粒子碰撞使脉冲前部较快粒子的速度减慢, 起到抑制粒子束线度膨胀的作用, 故此情况下在不同点测得的粒子束线度差别不大; 另一方面, 若气压低到一定程度, 碰撞阻尼已没有多大效果, 则其

线度增加的幅度受气压的影响变小, 所以粒子束线度的增长速率有一饱和趋势。

另一个值得注意的现象是当气压很高时, 由于碰撞几率很大, 前部粒子的飞行不断受阻, 从而粒子束线度有被压缩的趋势, 它表明粒子的飞行速度受到较大的影响。由于粒子飞行速度的降低不利于生长优质的薄膜, 所以缓冲气体的压力不宜太高。特别是在多元材料的情况下, 若飞抵基片时粒子束中各种粒子的飞行速度相差不大, 则有益于生长出优质薄膜, 因此, 在激光物理气相沉积过程中, 需要在沉积室中加入合适压力的缓冲气体。根据图 5 所示的结果, 合适的缓冲气体气压应该是在 20~40 Pa 之间。在原位沉积 Y-Ba-Cu-O 超导薄膜时, 通常加以 30 Pa 氧气分压才能获得优质的超导薄膜^[7], 就是对上述分析的支持。

参 考 文 献

- [1] K. L. Saenger, Pulsed laser deposition part I: A review of process characteristics and capabilities. *Processing of Advanced Materials*, 1993, 2(1): 1~24
- [2] T. J. Geyerand, W. A. Weimer, Spectral characteristics of plasma emission during ArF excimer laser ablation of YBa₂Cu₃O₇. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, 54(5): 469~471
- [3] Q. Y. Ying, D. T. Shaw, H. S. Kwok, Spectroscopic study of plasma-assisted laser deposition of Y-Ba-Cu-O. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, 53(18): 1762~1764
- [4] 范永昌, 安承武, 宁波等, 激光沉积超导薄膜过程中出射粒子速度的飞行时间谱分析. *光学学报*, 1991, 11(7): 598~601
- [5] M. Mertin, D. Offenber, C. W. An *et al.*, Pulsed laser deposition and patterning of electroceramic thin films. *Proceedings of the 4th International Conference on Electronic Ceramics and Applications*, 1994, I: 1361~1364
- [6] O. Eryu, K. Murakami, K. Masuda, Dynamics of laser ablated particles from high Tc superconductor YBa₂Cu₃O₇. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, 54(26): 2716~2718
- [7] C. W. An, Y. C. Fan, D. S. Lu *et al.*, *In situ* laser deposition of high Tc superconducting thin films. *Prog. in Natu. Sci.*, 1991, 1(6): 515~519

Time-Resolved Spectroscopy of Laser Induced Plasma from BaTiO₃

An Chengwu

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

M. Mertin D. Offenber D. A. Wesner E. W. Kreutz

(Lehrstuhl fuer Lasertechnik, Rheinisch-Westflich Technische Hochschule Aachen, Steinbachstrasse 15, D-52074 Aachen, Germany)

(Received 23 February 1995; revised 19 June 1995)

Abstract The time-resolved luminescence spectra of laser induced plasma from BaTiO₃ were studied with a optical multichannel analyzer (OMA III). The time-of-flight spectra of various particles, by which the concentration distribution of the responded particles was represented, were built by the emissive intensity of the same particles at different time. The spatial length of the ejected pulsed particle beam (i. e. plasma) was evaluated by the time-of-flight spectra, and the dependance of its dimension on the partial pressure of the buffer gas was deduced. Furthermore, a optimun partial pressure range of buffer gas for laser deposition of oxides films with multielement was suggested, and the necessity of about 30 Pa oxygen partial pressure during laser deposition of high Tc superconducting films is explained.

Key words laser induced plasma, time-resolved spectra, spatial length.