

ABLACJA POLIKRYSTALÓW Cr_2Te_3 Z WYKORZYSTANIEM LASERA $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$

Grzegorz Wisz, Michał Barwiński, Piotr Sagan, Marian Kuźma

Uniwersytet Rzeszowski, Katedra Fizyki Doświadczalnej

Streszczenie. W pracy badano proces laserowej ablacji Cr_2Te_3 : dla potrzeb nanoszenia cienkich warstw tego materiału metodą impulsowego osadzania laserowego (PLD). Target przygotowano w formie sprasowanej pastylki z proszkowego Cr_2Te_3 domieszkowanego proszkowym Zn. Do odparowania tarczy zastosowano promieniowanie lasera $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ o długości impulsu 20 ns i gęstości energii 16 J/cm^2 oraz 34 J/cm^2 . Metodą EDX zbadano skład powierzchni targetu po ablacji. Stwierdzono nadmiar chromu co wskazuje na jego słabą desorpcję przy zastosowanych parametrach ablacji.

Słowa kluczowe: ablacja laserowa, cienkie warstwy, mikroskopia elektronowa

ABLATION OF Cr_2Te_3 CRYSTAL BY $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ LASER

Abstract. In the paper, the process of laser ablation of Cr_2Te_3 has been studied in the respect of its application to thin solid films deposition of this material in the pulsed laser deposition (PLD) technology. Target has been prepared in the shape of pressed tablet from powder Cr_2Te_3 . The energy density of the $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ laser beam were 16 J/cm^2 and 34 J/cm^2 and the time of laser pulse was 20 ns. The composition of the surface layer of the target after ablation has been measured using EDX method. The excess of chromium in respect to it amount in initial composition has been measured. This result points on the weak desorption of this component at the ablation parameters applied.

Keywords: laser ablation, thin films, electron microscopy

Wstęp

Niestechiometryczne związki Cr_2Te_3 mają ciekawe właściwości magnetyczne (np. wysoka temperatura Curie) [1] i dlatego są perspektywicznym materiałem dla konstrukcji przyszłościowych przyrządów w obszarze spintroniki. Jednakże cienkowarstwowa technika otrzymywania tych materiałów nie jest jeszcze realizowana.

W naszych badaniach proponujemy zastosowanie metody laserowej ablacji do otrzymywania warstw tego materiału.

Osadzanie cienkich warstw półprzewodnikowych z wykorzystaniem metody impulsowego osadzania laserowego (Pulsed Laser Deposition PLD) wymaga generacji jednorodnego strumienia par emitowanego z targetu wykonanego z materiału dla warstw. Rozwiązanie tego problemu polega na dobraniu takich parametrów wiązki laserowej, dla których najbardziej prawdopodobnym mechanizmem oddziaływania wiązka-target jest absorpcja pojedynczych fotonów w obszarze związanym z wiązaniami międzyatomowymi [5]. Mamy wtedy do czynienia z fotochemicznym mechanizmem oddziaływania promieniowania z tarczą dającym w wyniku jednorodnej ablacji wzrost materiału warstwa po warstwie (w skali atomowej). Dlatego najbardziej pożądane są wzbudzenia jednofotonowe zewnętrznych stanów elektronowych pojedynczych układów Cr-Te, Cr-Cr, Te-Te. Ablacja tarczy Cr_2Te_3 wykorzystując wzbudzenie elektronowe wymaga dla absorpcji jednofotonowej zastosowania fali o długości między 340nm a 280 nm [6]. Taka długość fali zapewnia odpowiednią energię fotonom wiązki lasera do wzbudzenia par elektronowych z pierwiastkami chromu.

W niniejszej pracy badamy ablację Cr_2Te_3 polikrystalicznych tabletek otrzymywanych przez wysokociśnieniowe prasowanie. W Pracy stosujemy laser $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ z I harmoniczną (1064 nm). Wyniki wskazują na mieszany (cieplny i fotochemiczny) mechanizm desorpcji cząstek.

1. Eksperyment

Badania przeprowadzono na standardowej aparaturze PLD w Centrum Innowacji i Transferu Wiedzy Techniczno-Przyrodniczej Uniwersytetu Rzeszowskiego.

Próżnię 3×10^{-5} Pa uzyskano stosując pompę turbomolekularną. Wykorzystano laser $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ o parametrach: I harmoniczna $\lambda=1064\text{nm}$, czas trwania impulsu 20 ns, czas repetycji 1 s, gęstość energii w impulsie 16 J/cm^2 i 34 J/cm^2 . Tabletki Cr_2Te_3 z domieszką Zn przygotowano metodą prasowania

(26300 kg/cm^3). Jako materiał wyjściowy wykorzystano proszek Cr_2Te_3 (Aesar, mesh 60+100) oraz Zn (Aesar, mesh 140+325).

Wiązkę skoncentrowano na tarczy za pomocą soczewki do wielkości plamki o średnicy 2 mm. Morfologie powierzchni targetu przed i po ablacji badano za pomocą mikroskopu elektronowego (Vega3 TESCAN). Skład chemiczny pierwiastków badano metoda EDX na ww. mikroskopie.

2. Wyniki i ich analiza

Analizę otrzymanych wyników przeprowadzamy w oparciu o dwa modele ablacji: model termiczny i model fotochemiczny.

2.1. Podstawy modelu cieplnego

W metalach i półprzewodnikach energia wiązki laserowej jest pochłaniana głównie poprzez elektrony przewodnictwa, które rozpraszają te energie na drgania sieci krystalicznej. Proces przekazania energii promieniowania przez elektrony jonowi trwa $\tau=10^{-11} - 10^{-10}$ s. W czasie o dwa rzędy dłuższym tzn. $t=10^{-9}-10^{-8}$ s temperatura w objętości metalu określonej średnią wiązką padającej oraz głębokością naskórkową ($\delta = 10^{-6}-10^{-5}$ s) osiąga maksymalną możliwą wartość. Proces nagrzewania wierzchniej warstwy jest więc niezwykle szybki rzędu 106 K/s i można przyjąć, że jest on natychmiastowy dla dłuższych impulsów.

Dla dłuższych impulsów można przyjąć głębokość naskórkowa δ nieskończenie małą, co czyni obszar śladu wiązki powierzchniowym źródłem ciepła w kształcie koła o promieniu r_0 .

Rozchodzenie się ciepła w metalu opisane jest równaniem przewodnictwa cieplnego:

$$c\rho \frac{2r_0}{\tau} \frac{\partial T}{\partial x} = \text{div}\chi\nabla T \quad (1)$$

gdzie c – ciepło właściwe metalu, ρ – gęstość metalu, χ – współczynnik przewodnictwa cieplnego, τ – czas trwania impulsu.

Przyjmując warunki brzegowe

$$\chi \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0} = \alpha(T)q(x, y) \quad (2)$$

gdzie $T(z=\infty)=T_0$ – temperatura próbki, q – gęstość mocy promieniowania, α – współczynnik pochłaniania. Zakładając niezależność stałych c , χ , α od temperatury oraz przyjmując gaussowski rozkład promieniowania w wiązce

$$q = q_0 \exp\left(-\frac{r^2}{r_0^2}\right) \quad (3)$$

Otrzymujemy:

$$T(x, y, z, t) = T_0 + \frac{r_0^2}{\chi\sqrt{\pi\chi}} \int \frac{dt}{\sqrt{tCt + \frac{r_0^2}{4\chi}}} \chi x \exp \left[-\frac{(x + \frac{2r_0}{\tau} + y^2)}{4\chi(t + \frac{r_0}{4\chi})} - \frac{z^2}{4\chi t} \right] \quad (4)$$

gdzie χ jest współczynnikiem przewodnictwa cieplnego.

Zależność (3) stanowi podstawową charakterystykę termiczną materiału naświetlanego promieniowaniem laserowym, zwaną polem termicznym obszaru termicznego oddziaływania. Znajomość tej charakterystyki pozwala obliczyć temperaturę w dowolnym punkcie materiału obrabianego w dowolnym czasie, gradienty temperatury jak i szybkość grzania i chłodzenia, w zależności od parametrów obróbki [4].

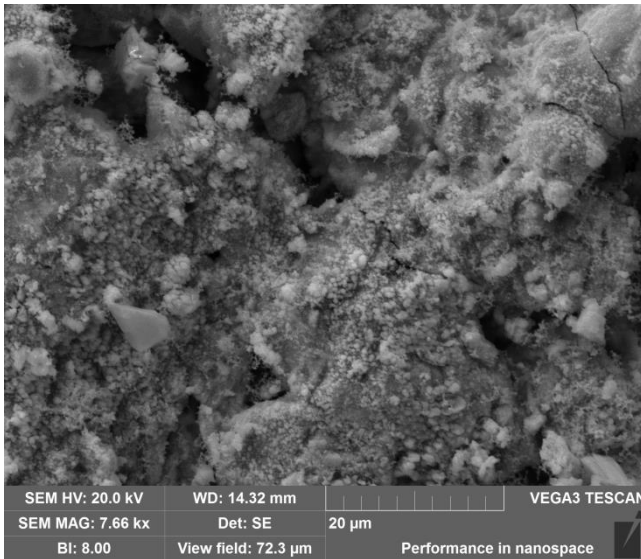
Model cieplny pozwala określić szereg ważnych wielkości, których znajomość jest konieczna w projektowaniu i interpretacji laserowej obróbki. Najważniejsze z tych wielkości w przypadku $r \gg 2(\chi\tau)^{1/2}$ to:

1. Temperatura w punkcie $z = 0$ (na powierzchni)

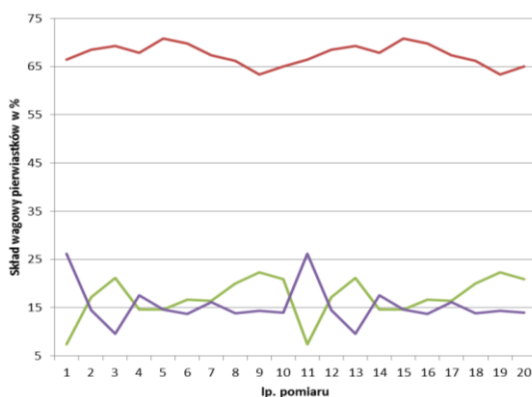
$$T(0, r) = \frac{2\alpha q\sqrt{\chi\tau}}{x} \quad (5)$$

2. Prędkość nagrzewania powierzchni w czasie trwania impulsu

$$\frac{\delta T}{\delta \tau} = \frac{q\sqrt{\chi}}{x\sqrt{\tau}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{z^2}{4\alpha\tau}\right) \quad (6)$$



Rys. 1. Powierzchnia tarczy $\text{Cr}_2\text{Te}_3:\text{Zn}$ przed laserową ablacją



Rys. 2. Mapa składu masowego pierwiastków wykonana w linii poziomej o szerokości $14\mu\text{m}$

2.2. Model fotochemiczny

W tym modelu zakładamy, że proces ablacji zachodzi jeśli są spełnione dwa warunki[8]:

1. Ilość zaabsorbowanych fotonów n_{phot} jest większa od gęstości atomów w materiale targetu n_{at} ,
2. energia fotonów $h\nu$ jest większa od energii wiązania atomów w materiale targetu E_b .

Te dwa warunki możemy zapisać:

$$n_{phot} \geq n_{at} \wedge h\nu \geq E_b \quad (7)$$

gdzie h to stała Plancka a ν to częstotliwość fotonów. Z równania (7) otrzymujemy:

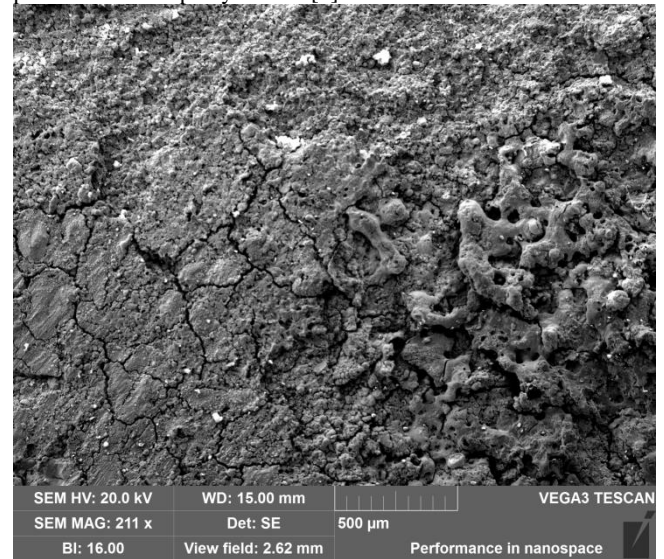
$$\frac{E}{V} = h\nu n_{phot} \geq h\nu n_{at} \quad (8)$$

gdzie E to całość zaabsorbowanej energii przez materiał tarczy na impuls lasera a V to objętość jaka absorbowała fotony. Ponieważ $V=S/\alpha$ gdzie α to współczynnik absorpcji materiału, nierówność (8) określa wartość minimalnej fluencji niezbędnej do przekroczenia progu ablacji fotochemicznej:

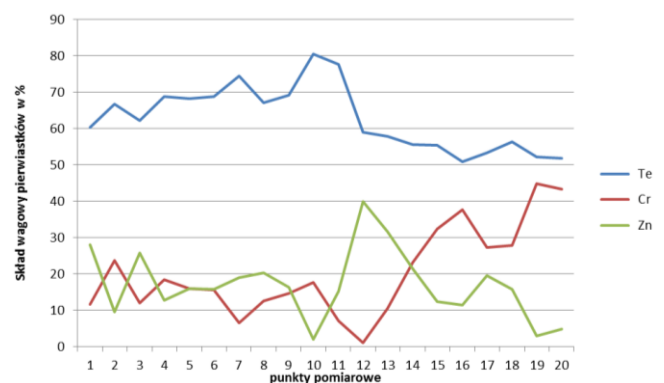
$$F_{thr} = \left(\frac{E}{S}\right)_{min} = \frac{h\nu n_{at}}{\alpha} \quad (9)$$

gdzie E może być uważany za energię impulsu laserowego, zakładając niewielką wartość współczynnika odbicia powierzchniowego R .

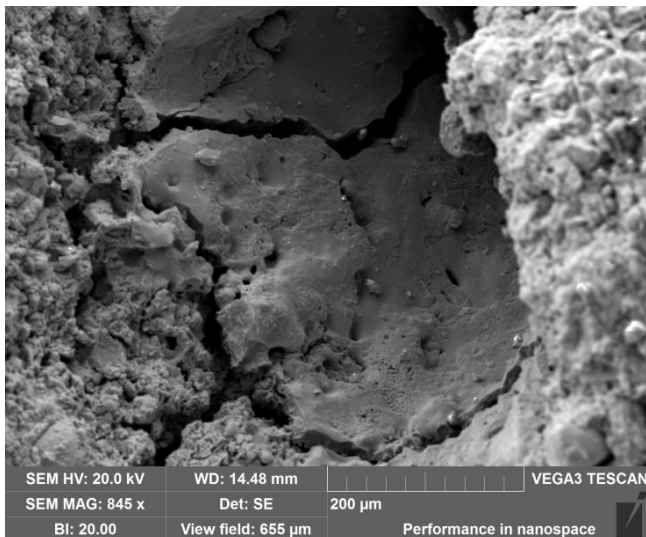
Zwiększenie współczynnika absorpcji promieniowania laserowego powoduje przekazywanie energii lasera do mniejszej objętości, obniżając wymaganą energię progową. Zależność między współczynnikiem absorpcji a długością fali została przedstawiana w pracy Torrisi [8].



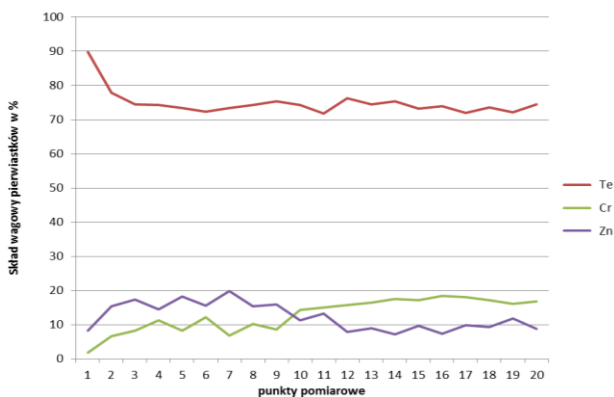
Rys. 3. Powierzchnia targetu $\text{Cr}_2\text{Te}_3:\text{Zn}$ (40% Cr) po naświetleniu wiązka lasera o gęstości $\epsilon_l = 16 \text{ J/cm}^2$



Rys. 4. Skład masowy pierwiastków w punktach ułożonych w linii poziomej wzdłuż całej długości zdjęcia



Rys.5. powierzchnia tarczy $Cr_2Te_3:Zn$ oraz powstały krater po naświetleniu wiązki lasera o gęstości $\epsilon_2=34 J/cm^2$



Rys. 6. Skład masowy pierwiastków w punktach ułożonych na linii od lewego dolnego rogu do centrum krateru

Na rysunku 1 przedstawiono mikrofotografie powierzchni prasowanego targetu. Widać wyraźnie duże ziarna Zn i małe ziarna Cr_2Te_3 . Na rysunkach 3 i 5 przedstawiono morfologie powierzchni targetu po oddziaływaniu promieniowania laserowego o gęstości energii $\epsilon_1=16 J/cm^2$ oraz $\epsilon_2=34 J/cm^2$ odpowiednio. Na rysunku 5 widać głęboki krater i oznaki przetopienia obrzeży krateru o czym świadczą wyraźne pęknięcia wywołane stresem termicznym.

Dwukrotne zmniejszenie gęstości energii ϵ zmienia charakter przetopienia powierzchni tarczy co widać na rysunku 3. W tym przypadku obserwowany krater ma znacznie mniejszą głębokość oraz wyraźne ślady przetopionego materiału – w większości chromu, którego koncentracja na powierzchni tarczy wyraźnie wzrasta rysunek 4.

W obu przypadkach dominującym procesem jest proces termiczny, przy czym po przekroczeniu progu gęstości energii [8] obserwujemy pojawienie się obrazu świadczącego o równoczesnym występowaniu modelu fotochemicznego i termicznego.

W przypadku zastosowania wiązki laserowej o długości fali 1064 nm dominującym mechanizmem ablacji jest proces termiczny. Fotony pierwszej harmonicznej lasera YAG o długości 1064 nm (bliska podczerwień) mają energię 1,16 eV i prowadzą głównie do niskich wzbudzeń elektronów, które nabytą energię zwracają do sieci wracając do stanu podstawowego co przekłada się na wzrost temperatury fragmentu tarczy poddanego oddziaływaniu wiązki [2]. W tabeli 1 podano siły kohezji pierwiastków składowych targetu (Cr, Te, Zn) oraz związków Cr_2Te_3 i ZnTe. Dla porównania zamieszczono również inne pierwiastki ważne dla związków półprzewodnikowych. W tabeli

tej zamieszczono też temperaturę topnienia T_{melt} [K] oraz długość fali λ [nm] promieniowania elektromagnetycznego przy której może zajść zjawisko ablacji fotochemicznej. Energie kohezji obliczono z temperatury topnienia wykorzystując zależność [3]

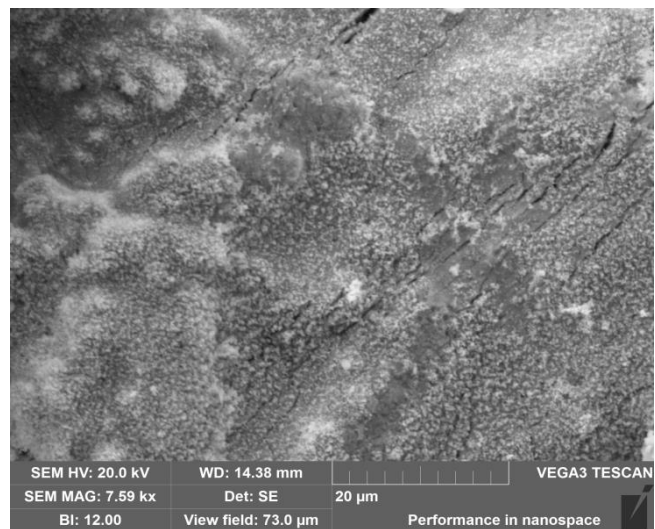
$$U_{koh} = -\frac{T_{melt}}{4,04} \quad (9)$$

W oparciu o dane z tabeli 1 możemy wnioskować, że energia fotonu (1,16 eV) pozwoli co najwyżej na zerwanie wiązań metalicznego Zn w ziarnach cynku. W tym wypadku procesy ablacji zachodzące na powierzchni materiału zostały ograniczone jedynie do procesów termicznych gdyż nie został spełniony warunek (6) z założeń teoretycznych procesu ablacji fotochemicznej.

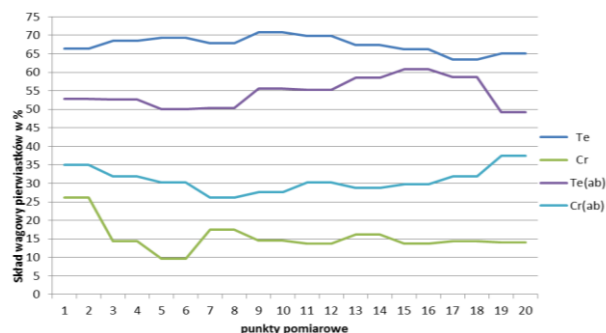
Rysunek 5 przedstawia zupełnie inną morfologię targetu naświetlonego wiązką lasera $Nd^{3+}:YAG$ o gęstości energii światła lasera ($\epsilon_2 = 34 J/cm^2$). Doszło w tym przypadku do gwałtownych procesów termicznych (powstał krater o średnicy 400 μm). Dzięki uzyskaniu odpowiedniej gęstości fotonów (spełnieniu warunku (6) z procesu ablacji fotochemicznej) możemy przypuszczać iż doszło tutaj również do ablacji fotochemicznej atomów Zn. Jednak dalej procesem głównie kształtującym powierzchnie tarczy oraz głównym procesem ablacji jest proces termiczny.

Tabela 1. Siły kohezji $-U_{koh}$ wybranych pierwiastków w raz z temperatura topnienia T_{melt} i długością fali λ potrzebnej do uzyskania ablacji fotochemicznej

Pierwiastek	$-U_{koh}$ [eV]	T_{melt}	λ [nm]
Cd	1,16	594	1064
Te	2,19	722	566
Cr	4,10	2130	302
S	2,85	388	435
Zn	1,35	693	918
Au	3,81	1337	325
Ga	2,81	303	441
Cr_2Te_3	4,03	1573	308
ZnTe	3,87	1511	320



Rys.7. Zbliżenie powierzchni tarczy $Cr_2Te_3:Zn$ po ablacji laserowej. Gęstość energii $\epsilon_1=16 J/cm^2$



Rys. 8. Porównanie składu masowego pierwiastków w warstwie targetu przed ablacją (rys. 1) i po ablacji (rys. 7)

3. Wnioski

Ablacja laserowa charakteryzuje się skomplikowanym niestechiometrycznym mechanizmem odrywania atomów lub cząstek z powierzchni tarczy [7]. W analizowanych przypadkach ablacji targetu proszkowego $\text{Cr}_2\text{Te}_3:\text{Zn}$ zaobserwowano niejednorodne odparowanie atomów Cr, Te, Zn z powierzchni (rys. 4, 6, 8), spowodowaną zbyt niską energią fotonów (I harmoniczna lasera $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$). Pomiaru składu powierzchni ujawniły większą dynamikę odparowania atomów Te i Zn. Natomiast obserwuje się znikomą szybkość parowania chromu (rys. 8). Jest to zgodne z wyliczonymi energiami kohezji tych pierwiastków.

Podziękowania

Praca została częściowo sfinansowana przez grant Polskiego Narodowego Centrum Nauki (grant nr NN507264740). Praca została wykonana na aparaturze Centrum Innowacji i Transferu Wiedzy Techniczno-Przyrodniczej Uniwersytetu Rzeszowskiego zakupionej dzięki Funduszom Unijnym.

Literatura

- [1] Dijkstra J., Weitering H., van Bruggen C. F., Haas C., de Groot R. A.: Band-structure calculations, and magnetic and transport properties of ferromagnetic chromium tellurides (CrTe, Cr_3Te_4 , Cr₂Te). *J. Phys.: Condens. Matter* 1, 1989, pp. 9141-9161.
- [2] Hastrup N., O'Connor G.M.: Impact of laser wavelength on the emission of electrons and ions from thin gold films during femtosecond laser ablation. *Applied Surface Science* 302, 2014, pp. 1-5.
- [3] Kaptay G., Csicsivszki G., Yaghmae M. S.: An Absolute scale for the cohesive energy of pure metals. *Material Science Forum* Vols. 414-415, 2003, pp. 235-240.
- [4] Kuźma M.: Fizyczne podstawy laserowego hartowania stali. IV Sympozjum Naukowe, Rzeszów 1989.
- [5] Major B.: Ablacja i osadzanie laserem impulsowym. Wydawnictwo Naukowe Akapit, Kraków 2002.
- [6] Mayer T. M., Fisanick G. J., Eichelberger T. S.: Deposition of chromium films by multiphoton dissociation of chromium hexacarbonyl. *J. Appl. Phys.* 53, 1982, p. 8462.
- [7] Schou J.: Physical aspects of the pulsed laser deposition technique: The stoichiometric transfer of material from target to film. *Applied Surface Science* 255, 2009, pp. 5191-5198.
- [8] Torrisi L., Borrielli A., Margarone D.: Study on the ablation threshold induced by pulsed lasers at different wavelengths. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 255, 2007, pp. 373-379.

Dr Grzegorz Wisz

e-mail: gwisz@ur.edu.pl

Nauczyciel akademicki i pracownik naukowy Uniwersytetu Rzeszowskiego. Od 1994 absolwent Wydziału Matematyczno – Fizycznego Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Rzeszowie. W 2003 obronił pracę doktorską w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Rzeszowskiego. W roku 1998 ukończył studia podyplomowe w zakresie Informatyka, a w 2013 w zakresie Menadżer Innowacji i Transferu Wiedzy. Ekspert zewnętrzny Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, członek Komisji ds. Jakości Polskiego Towarzystwa Informatycznego, kierownik Pracowni Technologii Pokryć Ochronnych Uniwersyteckiego Centrum Innowacji i Transferu Wiedzy Techniczno-Przyrodniczej oraz Pracowni Systemów Pomiarowych i Ekofizyki, Prezes Zarządu Podkarpackiego Klastra Energii Odnawialnej.



Mgr inż. Michał Barwiński

e-mail: barwinski.mi@gmail.com

Członek Podkarpackiego Klastra Energii Odnawialnej. Od 2012 roku absolwent Fizyki Technicznej Wydziału Matematyczno – Przyrodniczego Uniwersytetu Rzeszowskiego. W 2013 ukończył studia podyplomowe w zakresie Odnawialnych Źródeł Energii. W 2012 współpracował ze Stowarzyszeniem na rzecz Innowacyjności i Transferu Technologii Horyzonty przy projekcie „Z patentem na ty”. Od 2013 roku współpracujący z CiTiWMP w ramach współpracy Uniwersytetu Rzeszowskiego z Podkarpackim Klastrem Energii Odnawialnej.



Dr Piotr Sagan

e-mail: psagan@ur.edu.pl

Adiunkt w Katedrze Fizyki Doświadczalnej UR. W 2013 roku obronił rozprawę doktorską w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Rzeszowskiego. W 2009 ukończył studia podyplomowe Termomodernizacja i odnawialne źródła energii na Politechnice Rzeszowskiej. Specjalizuje się w zastosowaniu skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej oraz dyfrakcji elektronów w badaniach cienkich warstw i obiektów nanoskopowych.



Prof. Marian Kuźma

e-mail: kuzma@ur.edu.pl

Fizyk, profesor Uniwersytetu Rzeszowskiego, kierownik Laboratorium Badań i Kontroli Środowiska w Centrum Innowacji i Transferu Wiedzy Techniczno-Przyrodniczej UR. Główna tematyka badawcza to zastosowanie laserów dużej mocy w modyfikacji własności metali i półprzewodników. Wiele prac wykonał na temat laserowego otrzymywania cienkich warstw półprzewodników CdTe i CdHgTe. W zakresie prac teoretycznych bada jednowymiarowe, skończone magnetyki Heisenberga z zastosowaniem podstawienia Bethego. Obecnie pracuje nad materiałami (półprzewodniki, półmetale) które miałyby zastosowanie w spintronice.



otrzymano/received: 13.05.2014

przyjęto do druku/accepted: 08.07.2014

INFORMACJA

XVI SCIENTIFIC CONFERENCE and IV SCHOOL

OPTICAL FIBRES AND THEIR APPLICATIONS

TAL 2015

September 22 - 25, Lublin and Naleczow

Under the auspices of

Committee of Electronics and Telecommunication, Polish Academy of Science
Polish Committee of Optoelectronics SEP
Photonics Society of Poland

Organizers

Department of Optical Fibres Technology Maria Curie-Skłodowska University, Lublin

Institute of Electronics and Information Technology, Lublin University of Technology, Lublin

