

05:07;11

Нетепловое свечение тонких металлических пластин и пленок, возбуждаемое воздействием лазерных импульсов

© А.Ф. Банишев, В.Я. Панченко, А.В. Шишков

Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН,
140700 Шатура, Московская область, Россия
e-mail: banishev@laser.nictl.msk.su

(Поступило в Редакцию 22 октября 2000 г.)

Представлены результаты исследования нетеплового свечения молибденовых пластин и пленок, возбуждаемого термодформациями, возникающими при воздействии лазерных импульсов. Обнаружена зависимость порога возбуждения свечения от толщины образца. Обсуждается возможный механизм нетеплового свечения.

В работе [1] впервые были представлены результаты наблюдения нетеплового свечения металла (меди) при его механическом разрушении (сколе). В последующем было обнаружено [2–4], что нетепловое свечение меди и ряда других металлов может наблюдаться также и при пластической деформации. Больше внимание уделялось исследованию пластичных металлов, таких как медь, платина, золото, серебро. В ряде последних работ [5,6] для импульсной деформации образца использовались лазерные импульсы. В работах [7–9] был предложен возможный механизм свечения. По мнению авторов работ [1–9], нетепловое свечение в этих металлах обладает признаками люминесценции и вызвано излучательной рекомбинацией электронов с поверхностных электронных уровней и дырок, образовавшихся в d -зоне в результате пересечения электронных термов, лежащих выше уровня Ферми с d -состояниями в области ядра дислокации в момент выхода их на поверхность в процессе разрушения материала. Согласно этому механизму, способность металла люминесцировать при пластической деформации определяется наличием подвижных (слабозакрепленных) дислокаций в образце, вероятностью образования дырок и вероятностью излучательной рекомбинации электронов и дырок.

Если смотреть с позиций этого механизма, то для мелкозернистых, хрупких металлов следовало бы ожидать очень слабую люминесценцию из-за малой концентрации дислокаций в зернах и их низкой подвижности в межзеренной области. В связи с этим представляет интерес исследование возможности возбуждения люминесценции в таких материалах.

В данной работе представлены результаты исследований деформационно-стимулированной люминесценции тонких мелкозернистых молибденовых пластин и пленок при воздействии на них лазерных импульсов. Молибден является относительно хрупким металлом, характеризуется высокими упругими постоянными и низкой подвижностью дислокаций.

Зарегистрировано нетепловое свечение (люминесценция) исследованных материалов. Обнаружена зависимость порога возбуждения люминесценции от толщины

образца. Обсуждаются возможные механизмы возбуждения люминесценции.

Экспериментальная установка и образцы для исследования

На рис. 1 показана схема экспериментальной установки. Исследуемый образец 3 устанавливался в вакуумную камеру 2, давление в которой могло меняться от 10^{-2} Торр до 1 atm. Образцы подвергались воздействию импульсов YAG:Nd лазера 1 с параметрами выходного излучения $\tau_p = 1.4$ ms, $E_{\max} = 3.5$ J (режим свободной генерации). Излучение лазера фокусировалось на поверхность образца в пятно размером 1.2–2 mm. В эксперименте исследовалось свечение тыльной поверхности. Для этого с тыльной стороны образца на расстоянии примерно 0.8 cm соосно лазерному лучу, устанавливался фотоумножитель 4, на который заводилось излучение поверхности. Измерения температуры образцов не проводились, однако с помощью второго фотоумножителя 5, установленного с передней стороны образца под углом 45° к его поверхности, и набора све-

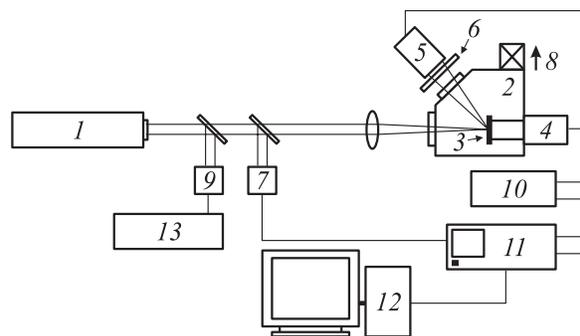


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — YAG:Nd лазер, 2 — вакуумная камера ($P = 10^{-2}$ Торр), 3 — образец, 4 — фотоумножитель ФЭУ-79, 5 — фотоумножитель ФЭУ-79, 6 — набор светофильтров, 7 — фотоприемник, 8 — к вакуумному насосу, 9 — измеритель энергии, 10 — усилитель, 11 — цифровой осциллограф, 12 — персональный компьютер, 13 — импульсный вольтметр.

тофильтров контролировалось тепловое свечение облучаемого участка поверхности в спектральном интервале $0.5-0.7 \mu\text{m}$ и порог плазмообразования. Сигналы с обоих фотоумножителей подавались на цифровой осциллограф и далее на персональный компьютер. В работе исследовалось свечение тонких пластин (тонких фольг) из молибдена толщиной 100, 200, 300, 400 и 500 μm . Образцы были получены методом прокатки при температуре $\approx 300^\circ\text{C}$ и представляли собой текстурированные материалы. Исследовались также пленки ряда металлов (Mo, Cu, Al, Ti) толщиной $\approx 1-2 \mu\text{m}$, напыленные на кварцевые подложки. Перед проведением измерений поверхности пластин очищались путем полировки алмазным порошком, а затем протирались этиловым спиртом. Для определения размеров зерен и выявления дислокационных структур проводилась обработка исследуемых пластин в травителе $5\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ и осветление в растворе $10\text{NaOH} + 250\text{H}_2\text{O}_2 + 750\text{H}_2\text{O}$. Структура поверхности образцов исследовалась с помощью оптического и атомно-силового микроскопов.

Экспериментальные результаты

Исследовалась зависимость интенсивности I_{ML} сигнала люминесценции от плотности мощности воздействующего лазерного импульса I_{las} . Построены зависимости порогового значения термонапряжения, необходимого для возбуждения люминесценции, от толщины образца.

На рис. 2 показаны сигналы люминесценции молибденовых пластин разной толщины и тонкой молибденовой пленки, полученные при воздействии лазерных импульсов с пороговой плотностью мощности $I_{las,th}(h)$

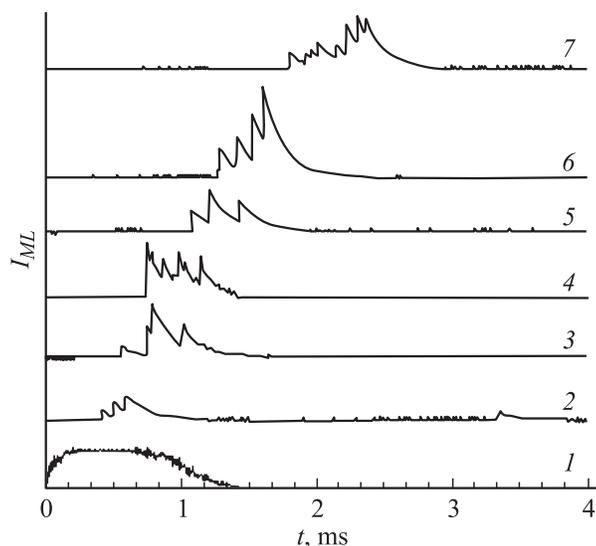


Рис. 2. Оциллограммы сигналов механолюминесценции образцов из молибдена. 1 — лазерный импульс; 2 — $h = 2 \mu\text{m}$, $I_{las} = 2.3 \cdot 10^3 \text{ W/cm}^2$; 3 — $h = 0.1 \text{ mm}$, $I_{las} = 1.3 \cdot 10^4 \text{ W/cm}^2$; 4 — $h = 0.2 \text{ mm}$, $I_{las} = 3.4 \cdot 10^4 \text{ W/cm}^2$; 5 — $h = 0.3 \text{ mm}$, $I_{las} = 7.6 \cdot 10^4 \text{ W/cm}^2$; 6 — $h = 0.4 \text{ mm}$, $I_{las} = 11.0 \cdot 10^4 \text{ W/cm}^2$; 7 — $h = 0.5 \text{ mm}$, $I_{las} = 21.4 \cdot 10^4 \text{ W/cm}^2$.

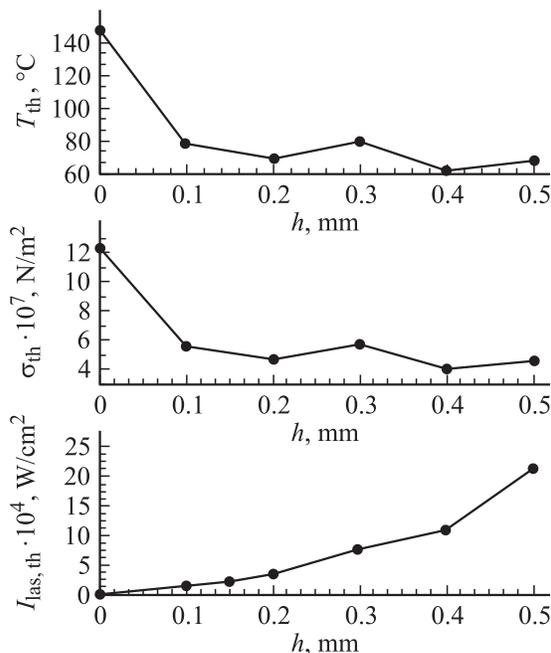


Рис. 3. Зависимость $I_{las,th}(h)$ и рассчитанные зависимости $T_{th}[I_{las,th}(h)]$ и $\sigma_{th}[I_{las,th}(h)]$ для молибденовых пластин.

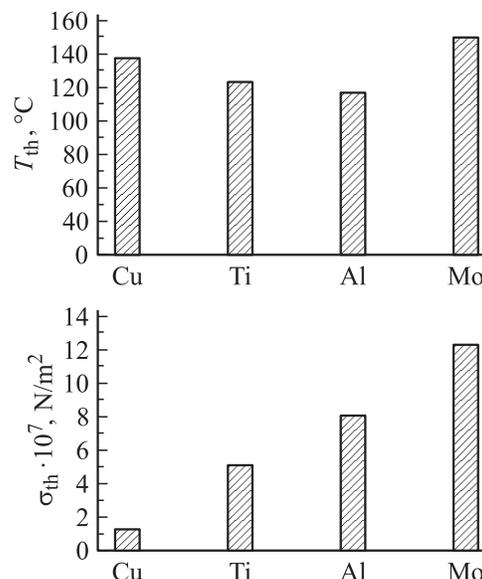


Рис. 4. Значения $T_{th}[I_{las,th}(h)]$ и $\sigma_{th}[I_{las,th}(h)]$ для тонких металлических пленок Cu, Ti, Al, Mo.

($I_{las,th}(h)$ — минимально необходимая (пороговая) для данной толщины пластины плотность мощности лазерного импульса, при которой начинает регистрироваться сигнал люминесценции). Видно, что сигналы представляют собой набор пичков, имеют почти одинаковую амплитуду и в целом подобны друг другу по форме. На рис. 3 показаны зависимости $I_{las,th}(h)$ и рассчитанные зависимости $T_{th}(I_{las,th}(h))$ и $\sigma_{th}(T_{th})$, где T_{th} и σ_{th} — соответственно температура и термонапряжения на тыльной

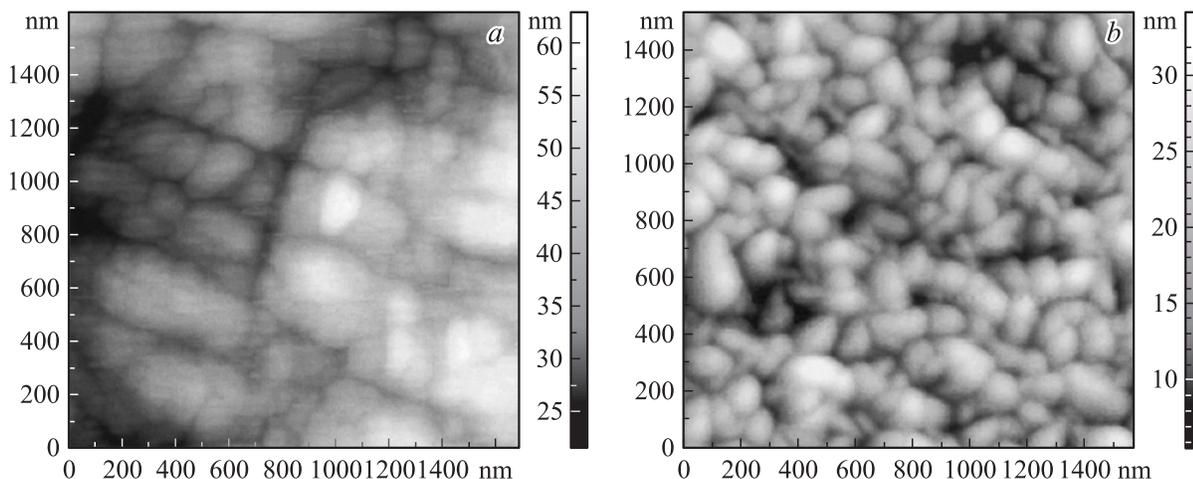


Рис. 5. Топограммы рельефа поверхности исследованных образцов, сделанные с помощью атомно-силового микроскопа. *a* — молибденовая пластина толщиной $h = 0.2$ mm, *b* — молибденовая пленка толщиной $h = 2$ μm.

стороне пластин и пленки, которые достигаются при $I_{\text{las}} = I_{\text{las,th}}(h)$. Как следует из рисунка T_{th} и σ_{th} практически не зависят от толщины пластин и составляют $T_{\text{th}} \approx 50\text{--}70^\circ\text{C}$, $\sigma_{\text{th}} \approx 4.0\text{--}5.5 \cdot 10^7$ N/m², однако для тонкой молибденовой пленки наблюдается (рис. 4) заметное увеличение соответствующих величин: $T_{\text{th}} \approx 150^\circ\text{C}$, $\sigma_{\text{th}} \approx 12.3 \cdot 10^7$ N/m². На рис. 4 для сравнения приведены значения T_{th} , σ_{th} для других пленок.

На рис. 5 показаны рельефы поверхностей исследованных образцов, полученные с помощью сканирующего атомно-силового микроскопа SMENA-B. Известно, что низкотемпературное (при $T < 0.5T_{\text{fus}}$, где T_{fus} — температура плавления) деформирование (прокатка) молибдена приводит к образованию в нем мелкозернистой структуры с малой концентрацией дислокаций в объеме зерен. Дислокации при этом концентрируются в межзеренной области, образуя дислокационные ячеистые структуры [10]. Как видно, размеры ячеек составляют в основном 0.1–0.5 μm. Специфической особенностью полученных таким путем образцов из молибдена является отсутствие дислокаций внутри ячеек (в теле ячеек) и локализация их по границам ячеек [10]. На рис. 5 показан рельеф поверхности молибденовой пленки. Из рисунка видно, что пленка также имеет мелкозернистую структуру с размерами зерен $\approx 0.05\text{--}0.20$ μm.

Обсуждение экспериментальных результатов

К настоящему времени нет четких представлений о механизмах возбуждения люминесценции (механолюминесценции (МЛ)) металлов в результате пластической деформации, поэтому основной вопрос: какие электронные переходы ответственны за МЛ в конкретном металле и каков механизм их возбуждения остается открытым? К настоящему времени, вероятно, можно только утверждать, что способность металлов

люминесцировать определяется наличием подвижных дислокаций [1–9]. Так, если исходить из дислокационной модели МЛ, то пороговые значения термонапряжений $\sigma_{\text{th}}(T_{\text{th}})$, соответствующие появлению сигнала МЛ при $I_{\text{las}} = I_{\text{las,th}}(h)$, должны определяться степенью закрепленности дислокаций. Можно ожидать, что с уменьшением толщины образца до микронных и субмикронных размеров число подвижных (слабозакрепленных) дислокаций в объеме образца уменьшается.

Например, известно, что в тонких образцах (усы, тонкие пленки [11]) и наноматериалах (ультрадисперсные материалы с размерами зерен $d < 100$ nm) [12–15] дислокации практически отсутствуют. Поэтому для возбуждения МЛ в таких материалах, согласно дислокационной модели, потребуются большие значения $\sigma_{\text{th}}(T_{\text{th}})$, что полностью согласуется с экспериментальными результатами, полученными нами на тонких мелкозернистых пленках, на которых наблюдается увеличение σ_{th} (рис. 4). В то же время с помощью предложенного в работах [1–9] механизма возбуждения МЛ трудно объяснить тот факт, что свечение вольфрама и молибдена [16,17] наблюдается во всем видимом спектральном диапазоне 0.4–0.8 μm без каких-либо максимумов, характерных для переходов между конкретными электронными уровнями.

Как отмечалось выше, исследованные материалы имеют мелкодисперсную ячеистую структуру и в объеме ячеек дислокации отсутствуют. Поэтому выход дислокаций из объема зерен (ячеек) на поверхность маловероятен и, следовательно, пластическая деформация этих материалов в основном осуществляется за счет зернограничного проскальзывания (зернограничных дислокаций). Согласно [11,18], наличие зернограничных дислокаций и большеугловых границ действительно способствует межзеренному проскальзыванию и образованию межзеренных микротрещин в процессе пластической деформации образца.

С учетом вышеизложенных экспериментальных результатов и особенностей строения исследованных образцов можно предложить следующий механизм деформационного возбуждения нетеплового свечения мелкозернистых металлов: действие термонапряжений приводит к зернограничному проскальзыванию, в результате чего активируются реакции взаимодействия зернограничных дислокаций с примесными атомами, которые, как правило, всегда имеются в материале и скапливаются в основном на дислокациях и на границах зерен. Например, чистота используемых в работе образцов соответствовала $\sim 99.9\%$, поэтому концентрация примесей составляла $\sim 10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Это в основном кислород, азот, углерод, водород, а также множество других элементов. Механизм возбуждения люминесценции при этом, вероятно, связан с туннельными переходами, происходящими в примесных атомах в поле заряженной дислокации. Так как имеется множество разных примесных атомов, находящихся в различных координационных окружениях, следует ожидать, что и люминесценция имеет широкий спектр, что и наблюдается в эксперименте. Поэтому подобное свечение должно наблюдаться практически на всех металлах, где имеются примеси и подвижные дислокации.

Авторы выражают благодарность К.Б. Абрамовой за предоставление программы расчета термонапряжений в металлических пластинах при лазерном воздействии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 02-02-17028.

Список литературы

- [1] Абрамова К.Б., Валицкий В.П., Златин Н.А. и др. // ЖЭТФ. 1976. Т. 71. Вып. 5. С. 1873–1879.
- [2] Абрамова К.Б., Пахомов А.Б., Перегуд Б.П. и др. // ЖТФ. 1988. Т. 58. Вып. 4. С. 817–822.
- [3] Абрамова К.Б., Пахомов А.Б., Перегуд Б.П. и др. // ЖТФ. 1990. Т. 60. Вып. 6. С. 186–191.
- [4] Абрамова К.Б., Щербаков И.П. // ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 9. С. 75–88.
- [5] Абрамова К.Б., Щербаков И.П., Пухонто И.Я. и др. // ЖТФ. 1996. Т. 66. Вып. 5. С. 190–196.
- [6] Абрамова К.Б., Русаков А.И., Семенов А.А. и др. // ФТТ. 1998. Т. 40. Вып. 6. С. 957–965.
- [7] Молоцкий М.И. // ФТТ. 1978. Т. 20. Вып. 6. С. 1651–1655.
- [8] Молоцкий М.И. // ФТТ. 1981. Т. 23. Вып. 7. С. 2171–2176.
- [9] Молоцкий М.И. // ФММ. 1983. Т. 55. № 1. С. 43–47.
- [10] Трефилов В.И., Милман Ю.В., Иващенко Р.К. и др. Структура, текстура и механические свойства деформированных сплавов молибдена. Киев: Наукова думка, 1983. 232 с.
- [11] Кайбышев О.А., Валиев Р.З. Границы зерен и свойства металлов. М.: Металлургия, 1987. 320 с.
- [12] Андриевский Р.А., Глазер А.М. // ФММ. 1999. Т. 88. № 1. С. 50–73.
- [13] Андриевский Р.А., Глазер А.М. // ФММ. 2000. Т. 89. № 1. С. 91–112.

- [14] Поздняков В.А., Глазер А.М. // ФТТ. 2002. Т. 44. Вып. 4. С. 705–710.
- [15] Поздняков В.А., Глазер А.М. // Докл. Академии наук. 2002. Т. 384. № 2. С. 177–180.
- [16] Банишев А.Ф., Панченко В.Я., Шишков А.В. // Поверхность. 2002. № 6. С. 48–52.
- [17] Banishev A.F., Panchenko V.Ya., Shishkov A.V. // Тез. докл. LAT-2002. Conf. on Lasers, Applications and Technologies / Technical Digest. Moscow, 2002. P. 261.
- [18] Новиков Н.И., Ермишкин В.А. Микромеханизмы разрушения металлов. М.: Наука, 1991. 212 с.