

04;07;12

Пространственное изменение характеристик эрозионной плазмы свинца при распространении лазерного факела от мишени

© А.К. Шуайбов, М.П. Чучман

Ужгородский национальный университет,
88000 Ужгород, Украина
e-mail: ishev@univ.uzhgorod.ua

(Поступило в Редакцию 7 марта 2006 г.)

С помощью метода эмиссионной спектроскопии исследованы фундаментальные характеристики лазерной эрозионной плазмы свинца на расстоянии от мишени 1 и 7 mm: концентрации атомов, одно- и двузарядных ионов, электронов, давление, длина свободного пробега, степень ионизации плазмы. Плазма была сформирована излучением импульсно-периодического неодимового лазера: $(3-5) \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$; $1.06 \mu\text{m}$; 20 ns; 12 Hz.

PACS: 41.75.Jv, 52.38.-r

Введение

Метод эмиссионной спектроскопии с пространственным разрешением широко используется для диагностики и оптимизации многих лазерных технологий, включая лазерное осаждение тонких пленок, лазерные источники ионов, источники рентгеновского излучения лазерной плазмы [1–3]. Этот метод позволяет избежать непосредственного контакта с вредной и химически агрессивной средой, дает фундаментальную информацию относительно температуры и концентрации электронов в лазерном факеле, скорости движения плазмы, динамики фундаментальных характеристик плазмы при одновременном движении, расширении и перемешивании частиц разного рода в факеле. Таким образом возможно определить главные критерии контроля свойств внесенной на подложку пленки, а также энергетического и зарядового состояния ионов в лазерной плазме.

Свинец широко используется в микроэлектронике, так как входит в состав многокомпонентных соединений, например, таких как PbS, PbGa₂S₄, и керамики [2,4,5]. Для упрощения диагностики и контроля лазерной эрозионной плазмы свинца или содержащих его соединений в различных технологических процессах исследовались эмиссионные характеристики лазерного факела чистого свинца, что позволяет определить фундаментальные характеристики лазерной плазмы при ее распространении.

Техника и методика эксперимента

Лазерная плазма формировалась посредством действия импульсно-периодического излучения неодимового лазера ($(3-5) \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$; $1.06 \mu\text{m}$; 20 ns; 12 Hz). В качестве мишени использовался образец особо чистого свинца. Мишень располагалась в вакуумной камере с остаточным давлением воздуха $p = 8 \text{ Pa}$. Фокусировка лазерного излучения на поверхность мишени осуществлялась длиннофокусной линзой $F = 50 \text{ cm}$. Отбор излучения из областей лазерного факела, удаленных

на 1 и 7 mm от поверхности мишени, был выполнен линзой с фокальным расстоянием $F = 11 \text{ cm}$. Таким образом, были исследованы усредненные по времени на определенном расстоянии от мишени эмиссионные спектры излучения лазерной плазмы. Система регистрации излучения состояла из монохроматора МДР-2 (1200 lines/mm), фотоумножителя ФЭУ-106 и потенциометра КСП 4. Точность измерения интенсивности излучения была не хуже 10%.

С использованием интенсивности излучения спектральных линий лазерной плазмы в области длин волн 200–600 nm, с учетом относительной спектральной чувствительности экспериментальной установки, а также данных о времени распада возбужденных состояний по различным радиационным каналам [6] были рассчитаны относительные заселенности возбужденных состояний атомов и однозарядных ионов:

$$\frac{N_j}{g_j} = \sum_k \frac{\lambda_{jk} I_{jk}}{A_{jk} g_j}, \quad (1)$$

где λ — длина волны излучения, A — вероятность перехода, I — интенсивность спектральной линии, g — статистический вес, индексы j, k обозначают верхние и нижние уровни излучательного перехода.

Распределение заселенностей возбужденных состояний атомов и ионов по энергиям дает возможность анализировать особенности образования возбужденных состояний, оценивать соотношение концентраций атомов, одно- и двузарядных ионов, определять электронную температуру плазмы, делать выводы относительно термодинамического и ионизационного равновесия. При исследовании лазерной эрозионной плазмы свинца был получен достаточно четкий вид распределения заселенностей возбужденных состояний атомов и однозарядных ионов в относительно широком диапазоне энергий. Распределение характеризуется линейным видом в логарифмическом масштабе (хотя таких линейных участков несколько) и может быть использовано для определения абсолютных значений концентраций атомов и ионов.

Для этого проводилось нормирование относительных значений концентраций атомов и ионов на полученную ранее по времени рекомбинации концентрацию электронов методом решения системы уравнений соотношения концентраций частиц плазмы (n_a, n_i^+, n_i^{2+}), определенных экспериментально, и уравнения сохранения заряда, в которое входят концентрации ионов и электронов:

$$n_i^+ + 2n_i^{2+} = n_e. \quad (2)$$

Для более полного описания плазмы также были вычислены давление (p), длина свободного пробега (L), степень ионизации плазмы (χ) с помощью базовых соотношений из молекулярной физики и физики плазмы:

$$p = n_a k T_e, \quad (3)$$

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n_a}, \quad (4)$$

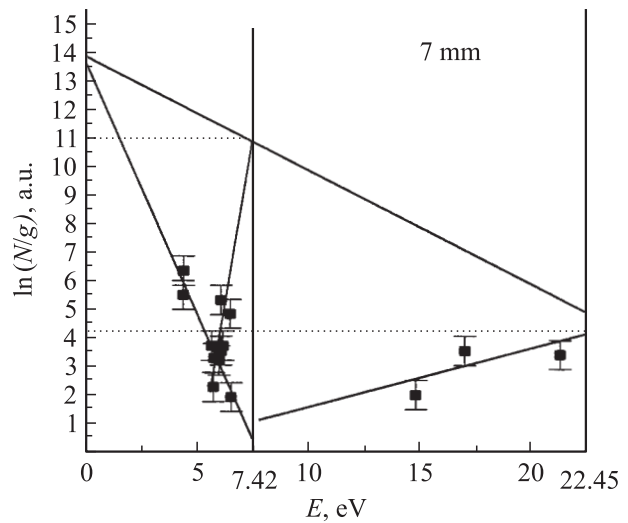
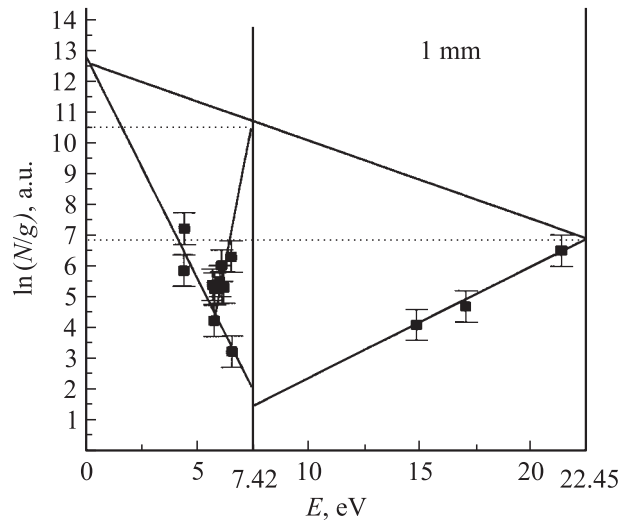
$$\chi = \frac{100n_e}{n_a + n_i^+ + n_i^{2+}}, \quad (5)$$

где k — постоянная Больцмана, d — диаметр атома свинца.

Ранее мы исследовали временную динамику излучения плазмы лазерного факела свинца при его расширении и усредненное во времени излучение на расстоянии 1 и 7 мм от мишени. Эти эксперименты выявили некоторые отличия в эмиссионных характеристиках, вызванные особенностями энергоданса плазмы и ее пространственной эволюцией при образовании и распространении от мишени. Были определены такие параметры плазмы, как время рекомбинации ионов (t_r), электронная концентрация и температура (T_e) [7–9]. Таким образом, мы имеем все необходимые данные для вычисления характеристик плазмы лазерного факела согласно формулам (1)–(5).

Результаты и их обсуждение

Из рисунка были рассчитаны температура электронов и относительные концентрации атомов, одно- и двузарядных ионов лазерной плазмы. В случае свинца распределение заселенностей возбужденных состояний достаточно четко указывает на присутствие нескольких избирательных механизмов образования возбужденных состояний атомов и ионов. Для однозарядных ионов на рисунке приведены инверсные прямые, указывающие на преобладание рекомбинационного механизма образования возбужденных состояний. При этом наибольшее количество как дву-, так и однозарядных ионов находится в основном состоянии. Такой вид распределения заселенностей атомов и ионов свинца указывает также на закалку степени ионизации плазмы на ранних этапах ее эволюции. Таким образом, ионизационное равновесие можно рассматривать лишь для частиц конкретной степени ионизации и основного состояния ионов на



Распределение возбужденных состояний атомов и ионов свинца по энергиям на расстоянии от мишени 1 и 7 мм.

единицу большей степени ионизации. В этом случае термодинамическое равновесие возбужденных частиц соответствует ионизационному. Соотношение же концентраций атомов и ионов в основных состояниях указывает на температуру, при которой произошла закалка степени ионизации ≥ 3.7 eV. Для нижних возбужденных состояний атомов характерно возбуждение вследствие многочисленных соударений со свободными электронами. В целом, несмотря на дополнительные каналы внесения энергии хаотического движения за счет диссипации потенциальной энергии ионов, термодинамическое равновесие всегда успевает установиться. Лучшим доказательством этому является прямолинейность сформированных различными механизмами участков распределения заселенностей возбужденных состояний по энергиям. После закалки степени ионизации скорость направленного движения частиц плазмы осталась высокой: приблизительно 30 и 12 km/s для центра масс плазмы на расстоянии 1 и 7 мм от мишени. Эквивалент

Пространственное изменение характеристик и параметров лазерной плазмы свинца

r , mm	n_e , cm^{-3}	$T_{i.eq.}$, eV	T_e , eV	n^{2+} , cm^{-3}	n^+ , cm^{-3}	n_a , cm^{-3}	t_r , ns	P , Pa	L , mm	χ , %
1	$2.4 \cdot 10^{16}$	3.7	0.86	$5.7 \cdot 10^{14}$	$2.3 \cdot 10^{16}$	$1.5 \cdot 10^{17}$	55 (Pb ¹⁺) 14 (Pb ²⁺)	21055	0.05	14
7	$1.3 \cdot 10^{15}$	2.9	0.48	$1.6 \cdot 10^{12}$	$1.3 \cdot 10^{15}$	$3.5 \cdot 10^{16}$	1085 (Pb ¹⁺) 1139 (Pb ²⁺)	2702	0.2	4

кинетической энергии атомов (исходя из скорости их движения) составляет десятки и может достигать сотен электронвольт. Поэтому одной из причин закалки степени ионизации плазмы можно назвать ее быстрое расширение. Пространственная неоднородность состава лазерной плазмы, выраженная в преобладании ионизированных частиц на переднем фронте и нейтральных на заднем, также может быть причиной наличия нескольких направлений прямых на рисунке. Таким образом, до изменения характера движения плазмы от мишени и ее перемешивания, которое начинает проявляться на расстоянии 7 мм от мишени [9], вместо проявления неравновесности на распределении заселенностей по энергии, наблюдается четкий вклад определенных механизмов возбуждения. Этому способствует также высокая степень ионизации плазмы свинца совместно с низкой температурой.

Результаты вычисления характеристик лазерной плазмы представлены в таблице. По изменению параметров плазмы при ее движении с 1 до 7 мм от мишени можно сделать вывод, что плазма находится в состоянии одномерного расширения (концентрация обратно пропорциональна расстоянию). А по изменению скорости движения с увеличением расстояния от мишени можно говорить об одномерной ударной волне паров материала мишени, что соответствует зависимости скорости движения (V) от расстояния (r): $V \sim 1/r^2$. Таким образом, пары, или плазма материала мишени, достигая расстояния 1 мм от мишени, перестает находиться в состоянии адиабатического расширения, которое на ранних этапах эволюции плазмы поддерживается как за счет значительного преобладания давления в плазме над давлением окружающего газа в вакуумной камере, так и за счет продолжения поглощения в плазме лазерного излучения и компенсации потери энергии на собственное расширение и действие на внешний газ. Поглощение в парах материала мишени, как указывает одномерное расширение, осуществляется при незначительном отдалении плазмы от мишени. Ее поперечный размер во много раз превосходит продольный. Сама же скорость расширения на начальном этапе эволюции, которая может быть и больше 30 км/с, позволяет внешним слоям плазмы расширяться настолько, что поглощение переходит к внутренним слоям, это является дополнительной (к перечисленным в работе [9]) причиной неоднородного концентрационного профиля ионов плазмы. Таким обра-

зом, продольный размер плазмы к окончанию действия лазера достигает сотен микрометров. На расстоянии же, большем чем 1 мм, проявляется уже изентропийная стадия расширения, предшествующая полностью выраженной одномерной ударной волне.

Нужно отметить, что несмотря на неоднородности концентрационного профиля плазмы при ее образовании замедление переднего ее фронта и почти постоянная скорость заднего приведут к постепенному перемешиванию плазмы материала мишени без значительного вклада в данный процесс внешнего газа. Перемешиванию также будет способствовать турбулентность, сопровождающая выравнивание плотности плазмы на переднем фронте с плотностью внешнего газа. Оба этих эффекта хорошо наблюдаются на практике [9–11], а спектры плазмы лазерного факела не содержат излучения остаточного газа, находящегося в вакуумной камере [11], концентрация которого в наших условиях достаточно велика ($1.8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Такое поведение позволяет спрогнозировать дальнейший переход от одномерного к трехмерному расширению в форме ударной волны и постепенное перемешивание с внешним газом вследствие наличия турбулентности. При этом скорость движения плазмы начнет снижаться еще быстрее, и окончательное выравнивание плотности, а вскоре после этого также давления плазмы и остаточного газа, возможно из-за взаимодиффузии плазма–внешний газ.

Исследование поведения плазмы при пониженных давлениях внешнего газа на последних стадиях эволюции особенно актуально вследствие возможного управления конденсацией нанопорошков как очень перспективных материалов современной электроники [12]. К сожалению, все тонкости поведения плазмы после ее движения до расстояния больше чем 7 мм, от мишени остаются не исследованными нами, мы можем говорить только о том, что расширение плазмы после ее достижения 7 мм постепенно прекращается. Дальше концентрация ее частиц снова будет увеличиваться, так как проходит характерное для ударной волны перераспределение плотности, когда частицы собираются около границы раздела плазма–газ или, другими словами, на фронте ударной волны. Такое поведение особенно хорошо проявляется для серебра и галлия [9,11]. Каков будет дальнейший ход событий и как будут соотноситься ударные процессы с турбулентными, мы планируем экспериментально исследовать в будущем. Полученные

же данные уже дают некоторые ключи к управлению и дальнейшей оптимизации работы лазерных источников плазмы и ионов, рекомбинационных коротковолновых источников излучения.

Как следует из таблицы, концентрация однозарядных ионов не меняется вследствие рекомбинации. Изменение концентрации однозарядных ионов, так же как и концентрации нейтральных атомов, обусловлено в основном расширением. Изменение же концентрации двузарядных ионов не согласуется с одним расширением, поэтому можно говорить о непрекращающейся рекомбинации двузарядных ионов. Такая особенность указывает на наиболее приемлемое использование лазерных источников однозарядных ионов, как наименее поддающихся влиянию рекомбинации. Отметим также несостоятельность времени рекомбинации быстро установить соответствие ионизационного и термодинамического равновесия, из-за чего имеет место закалка ионизационного состояния ионов, что совместно с контролируемой начальной степенью ионизации плазмы перспективно при использовании в коротковолновых источниках излучения.

Без анализа всех причин такого поведения плазмы можно заметить, что непосредственное получение полностью ионизированной плазмы при лазерном воздействии на мишень может и не привести к отсутствию рекомбинационных процессов для однозарядных ионов. Приняв основным механизмом закалки степени ионизации плазмы ее быстрое расширение, мы не можем утверждать о причинах такой высокой скорости отдаления плазмы от мишени. Вкладываемая в плазму энергия, без учета отражения, не превышает 25–30 eV на атом. В связи с этим мы можем привести еще две возможные причины увеличения скорости разлета плазмы. Во-первых, это влияние взаимодействия заряженных частиц на расширение, а во-вторых — ничтожно малые времена рекомбинации ионов возле мишени, что способствует переходу потенциальной энергии плазмы, запасенной в виде энергии ионизации, в кинетическую энергию.

По изменению времени рекомбинации ионов различной степени ионизации и концентрации электронов, как представлено в таблице, мы можем утверждать, что большинство механизмов перехода запасенной в плазме различного рода энергии перестает проявляться после достижения плазмой расстояния 1 mm от мишени. Выделение энергии при рекомбинации двузарядных ионов ничтожно мало из-за отношения концентраций нейтральных атомов и двузарядных ионов, которое составляет $n_a/n_i^{2+} = 10^3$. На расстоянии 7 mm от мишени время рекомбинации для ионов различной степени ионизации почти одинаково. Хотя, согласно теории, из-за различной степени ионизации частиц плазмы $t_r(2^+) = t_r(1^+)/8$. Такую особенность, на наш взгляд, обуславливает зависимость времени рекомбинации от скорости расширения посредством концентрации электронов ($n_e \sim 1/r$, $t_r \sim r^2$). За время, намного меньшее времени рекомбинации, вследствие расширения плазмы концентрация

изменяется настолько, что рекомбинация практически прекращается. Зависимость времени рекомбинации от времени расширения в этом случае можно выразить как $t_r \sim t^2$. Как следует из таблицы, время рекомбинации ионов начинает увеличиваться вследствие расширения плазмы на расстоянии меньше 1 mm, из-за чего на расстоянии 1 mm время рекомбинации однозарядных ионов больше времени рекомбинации двузарядных ионов только в 4 раза. Постепенное прекращение рекомбинации двузарядных ионов в данном случае проявляется уже тогда, когда их концентрация становится сравнительно низкой, да и то на небольшое время, так как дальнейший переход к режиму разлета ударной волны снова начнет увеличивать концентрацию частиц плазмы и тем самым спровоцирует некоторое увеличение температуры, выделение оставшейся потенциальной энергии плазмы, и даст возможность наблюдать второй пространственный максимум интенсивности излучения плазмы лазерного факела.

Изменение „температуры“ ионизационного равновесия ($T_{i.eq.}$) в сравнении с температурой электронов, как и пересечение прямых, нанесенных на распределение заселенностей атомов и ионов на рисунке, подтверждает наши рассуждения. Инверсия для прямой в рамках верхних возбужденных состояний атомов при движении плазмы от 1 к 7 mm от мишени несколько усиливается. Это указывает на высокую концентрацию однозарядных ионов в плазме и весомый вклад в образование верхних возбужденных состояний атомов рекомбинационных процессов при уменьшающейся электронной температуре. Инверсия для ионов ослабляется вместе с уменьшением концентрации двузарядных ионов. Кроме того, видно, что имеет место перераспределение заселенностей возбужденных состояний излучающих ионов, и максимум заселенностей смещается в сторону меньших энергий возбуждения. Очевидно, концентрация двузарядных ионов наиболее быстро стремится к равновесной, которая определяется термодинамическим равновесием и становится намного меньше концентрации однозарядных ионов и тем более концентрации атомов. Поэтому если сравним время рекомбинации ионов различной кратности ионизации с временем движения плазмы от 1 до 7 mm, приняв скорость 30 km/s, которое составляет 200 ns, без учета уменьшения скорости при возникновении ударной волны, то увидим, что изменение концентрации электронов при распространении плазмы изменяется лишь в 3.5 раза. Время рекомбинации однозарядных ионов на расстоянии 1 mm от мишени почти в 4 раза меньше времени распространения плазмы от мишени. Степень ионизации плазмы составляет 14% на расстоянии 1 mm и уменьшается до 4% на расстоянии 7 mm, указывая тем самым на часть однозарядных ионов, которые прорекомбинировали при движении плазмы.

Давление плазмы при ее распространении от мишени с 1 до 7 mm изменяется с 21 055 до 2702 Pa, что составляет изменение приблизительно в 7–8 раз.

Давление плазмы намного превышает давление внешнего газа (8 Па), находящегося в вакуумной камере, что способствует непрекращающемуся расширению плазмы лазерного факела. Так как давление плазмы высокое, то перемешивание плазмы с внешним газом будет определяться плотностью плазмы и внешнего газа. Судя по концентрации плазмы на расстоянии 1 и 7 мм от мишени, которая составляет $1.52 \cdot 10^{17}$ и $3.51 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ соответственно, концентрация внешнего газа $1.8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ тоже намного меньше концентрации плазмы. Таким образом, значительной взаимодиффузии внешний газ-плазма нет. В то время как длина свободного пробега в плазме увеличивается с 0.05 до 0.2 мм, длина свободного пробега молекул внешнего газа составляет несколько миллиметров.

Отдельно остановимся на обсуждении точности проведенных расчетов характеристик плазмы лазерного факела. Из-за достаточно большого разброса точек на распределении заселенностей возбужденных состояний атомов и ионов свинца точность расчетов находится в рамках 10–50%. Фактически для каждого отдельного участка распределения, который аппроксимирован отдельной прямой, имеем свою точность не прямых измерений концентраций атомов и ионов различной степени ионизации. Так как наибольшее и наименьшее значения погрешности соответствуют определению концентрации двузарядных ионов на расстоянии 7 и 1 мм соответственно, то точность всех других измерений составляет 25–30%. Учитывая, что при определении всех параметров плазмы основой служила концентрация атомов, данное значение погрешности можно принять за неточность проведенных нами расчетов.

Заключение

Среди выявленных особенностей эволюции лазерной плазмы можно отметить одномерное расширение с постепенным формированием ударной волны, отсутствие существенного перемешивания лазерной плазмы с внешним газом, закалку степени ионизации плазмы, которая проявляется в значительном уменьшении влияния рекомбинационных процессов на концентрацию однозарядных ионов, четкое проявление отдельных механизмов образования возбужденных состояний атомов и ионов на расстояниях от мишени до 7 мм, несоответствие ионизационного равновесия термодинамическому для частиц, степень ионизации которых отличается больше чем на единицу.

При отдалении плазмы лазерного факела от мишени с 1 до 7 мм характеристические параметры лазерной плазмы изменяются следующим образом: $n_i^{2+} — 5.7 \cdot 10^{14} — 1.6 \cdot 10^{12}$; $n_i^{1+} — 2.3 \cdot 10^{16} — 1.3 \cdot 10^{15}$; $n_a — 1.5 \cdot 10^{17} — 3.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$; $p — 21\,055 — 2702 \text{ Па}$; $L — 0.05 — 0.2 \text{ мм}$; $\chi — 14 — 4\%$.

Проведено исследование лазерной эрозионной плазмы свинца при ее распространении с 1 до 7 мм от мишени,

позволяющее понять основные процессы, которые определяют начальные этапы эволюции плазмы лазерного факела. Полученные результаты будут полезны для оптимизации лазерного спектрального анализа, лазерных источников плазмы и ионов, лазерных источников излучения, лазерного осаждения тонких пленок и синтеза новых материалов.

Список литературы

- [1] Kloock J.P., Mourzina Y.G., Ermolenko Y et al. // Sensors. 2004. N 4. P. 156–162.
- [2] Mahdieh M.H., Gavili A. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. Vol. 39. P. 135–147.
- [3] Cummings A., O'Sullivan G., Dunne P. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. Vol. 38. P. 604–616.
- [4] Nemeč P., Frumar M. // J. of Optoelectronics and Advanced Materials. 2003. Vol. 5. N 5. P. 1047–1058.
- [5] Шуайбов А.К., Чучман М.П. // Химия высоких энергий. 2005. Т. 39. № 5. С. 396–400.
- [6] Smith P.L., Heise C., Esmond J.R., Kurucz R.L. Atomic spectral line database from CD-ROM 23 of R.L. Kurucz. Cambridge: Smithsonian astrophysical observatory, 1995. <http://cfawww.harvard.edu/amp>.
- [7] Шуайбов А.К., Чучман М.П., Шимон Л.Л. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 24. С. 49–55.
- [8] Шуайбов А.К., Чучман М.П., Шимон Л.Л. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 2. С. 133–135.
- [9] Шуайбов А.К., Чучман М.П. // Оптич. журн. 2005. Т. 72. № 10. С. 19–24.
- [10] Осипов В.В., Волков Н.Б., Платонов В.В., Иванов М.Г. // Оптика атмосферы и океана. 2004. Т. 17. № 2–3. С. 108–111.
- [11] Шуайбов О.К., Чучман М.П., Шимон Л.Л. // Український фізичний журнал. 2004. Т. 49. № 9. С. 866–870.
- [12] Binns C. // Surface science reports. 2001. Vol. 44. P. 1–49.