

Перколяция при расширении в газ лазерной плазмы, создаваемой наносекундным импульсом

Н.Е.Каск, С.В.Мичурин, Г.М.Федоров

Проведены спектральные исследования плазмы, разлетающейся в окружающий газ при абляции различных мишеней наносекундными лазерными импульсами с умеренной интенсивностью. Обнаружено, что зависимости интенсивностей спектральных линий от давления буферного газа и состава мишени имеют пороговый вид, характерный для перколяции. Установлено, что трехмерная перколяция реализуется в плазме, а ее порог определяется атомной плотностью металлического компонента в составе мишени. Показано, что перколяционные кластеры, существующие при температурах, больших температуры кипения материала мишени, влияют на поглощательную способность, температуру и спектральный континуум излучения плазмы.

Ключевые слова: лазерная абляция, лазерная плазма, перколяция.

1. Введение

Согласно [1, 2] при миллисекундных длительностях воздействия главную роль в поглощении лазерного излучения низкотемпературной плазмой факела играет мелкодисперсная конденсированная фаза: компактные кластеры, фрактальные агрегаты, мелкие капли расплава. Яркая температура излучения конденсированных частиц не может превышать температуру кипения материала мишени. Вместе с тем, если плазма расширяется в газ, давление которого больше некоторого критического значения, характерного для вещества мишени, эффективные температуры световой вспышки заметно превышают температуру кипения конденсата [3]. При этом меняется форма и размеры плазменной области. С ростом плотности числа частиц конденсата в плазме взаимодействие между ними увеличивается настолько, что реализуется переход газовой плазмы в плазменную каплю. В случае плазмы, возникающей при испарении мишеней лазерными импульсами миллисекундной длительности, в ее периферийных слоях формируется макроскопическая фрактальная оболочка [4].

Как показано в [5], соотношение между магнитодипольным и электродипольным поглощением микроволнового излучения в плазме лазерного факела наиболее адекватно соответствует модели фрактального (в частности, перколяционного) кластера. Фрактальная размерность последнего зависит от размерности эвклидова пространства, а размер кластера определяется размерами исследуемой области. Если реализуется модель микроскопической перколяции или фрактальный кластер собран из виртуальных цепей (газоподобных структур с минимальным числом связей между атомами [6]), то в отличие от компактных кластеров такие структуры не исчезают

при превышении температуры кипения материала. Условие их существования сводится к тому, чтобы плотность среды была выше некоторого критического значения. Перколяция должна иметь место и при абляции мишеней короткими лазерными импульсами, т. к. чем больше интенсивность потока, тем большую плотность имеет приповерхностная плазма. Экспериментальные исследования плазмы в наносекундном диапазоне длительностей осложняются процессами деградации плазмы и требованиями высокого временного разрешения к регистрирующей аппаратуре. Альтернативный путь для изучения процесса кластеризации открывают методики, разработанные для изучения перколяции в плазме лазерного факела у поверхности композитных мишеней [7] и спектральных особенностей в континууме ее излучения [3].

Динамика разлета плазмы в окружающий газ, ее компонентный состав и различные процессы, протекающие в ней, такие как поглощение лазерного излучения, нагрев, ионизация, рекомбинация, конденсация и кластеризация зависят, в частности, от внешнего давления, создаваемого окружающим газом. Согласно [8] при давлениях, меньших 10^{-5} атм, имеет место свободное адиабатическое расширение плазмы. Столкновение плазменных частиц с атомами окружающего (буферного) газа начинает сказываться при давлениях $\sim 10^{-4}$ атм, при этом наблюдается заметный рост интенсивности свечения факела через 1–2 мкс после окончания лазерного моноимпульса. В случае разлета плазмы в вакуум при абляции алюминиевой [8] и кремниевой [9] мишеней из соотношения интенсивностей ионных линий следует, что температура плазмы достигает максимума ($\sim 10^4$ К) к концу действия моноимпульса и затем убывает с характерным временем $\sim 10^{-7}$ с. Очевидно, что последующий рост интенсивности вспышки, наблюдаемый через микросекундные времена при разлете плазмы в окружающий газ, является следствием изменения ее излучательной (и поглощательной) способности в результате процессов конденсации и кластеризации. Согласно [10] при абляции в буферном газе при атмосферном давлении вблизи мишени образуется сферический плазмод, свечение которого затухает с

Н.Е.Каск, С.В.Мичурин, Г.М.Федоров. НИИ ядерной физики им. Д.В.Скобельцына МГУ им. М.В.Ломоносова, Россия, 119992 Москва, Воробьевы горы; e-mail: nek@srd.sinp.msu.ru

характерным временем в десятки микросекунд. Столь медленная релаксация плазмы является результатом выделения энергии в процессе трехчастичной рекомбинации. Из экспериментов [9, 11] известно также, что интенсивность дискретных спектральных линий и молекулярных полос, принадлежащих соответственно ионам и димерам испаренного вещества, коррелирует с эффективностью образования наночастиц конденсата. Ионы, поляризуя своим полем атомы пара и притягивая их к себе, являются центрами для гетерогенной нуклеации [9]. Тогда как димеры согласно [6] – это основное звено в газоподобных кластерах.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования свечения короткоживущей плазмы, возникающей при абляции различных веществ импульсами наносекундной длительности, в зависимости от состава мишени и внешнего давления, создаваемого окружающим газом. Компонентный состав лазерной плазмы определялся исходя из интенсивности атомарных и ионных дискретных спектров, молекулярных полос и континуума. Интенсивность излучения со сплошным спектром, как показывают наши предыдущие исследования [3, 4, 7], коррелирует с характерным для перколяции пороговым поведением высокочастотной проводимости лазерной плазмы в зависимости от состава мишени и появлением микроструктур фрактальной природы.

2. Экспериментальная установка и методики измерений

Абляция мишеней осуществлялась моноимпульсным излучением Nd:YAG-лазера с $\lambda = 1.06$ мкм, длительностью импульса ~ 10 нс, энергией ~ 10 мДж и плотностью мощности в пятне облучения $\sim 10^8$ Вт/см². Спектральный блок установки описан в работе [3]. Изучались спектры лазерной плазмы, возникающей у поверхности как металлов, так и бинарных мишеней (смеси порошков и сплавов). Плавление порошковой смеси осуществлялось в электрической дуге между вольфрамовыми электродами в атмосфере аргона при нормальном давлении. Мишень располагалась в герметичной камере, позволяющей проводить исследования лазерного факела в диапазоне давлений буферного газа 0.001 – 100 атм.

Контрольные эксперименты с повторным облучением позволили выбрать оптимальные режимы облучения поверхности, исходя из повторяемости изучаемого сигнала для двух последовательных импульсов. В случае металлов и сплавов это были первый и второй импульсы, а в случае порошковой смеси – второй и третий, после которых мишень перемещалась. Геометрия облучения и параметры лазерного импульса не изменялись в процессе измерений. Свечение из области плазмы, удаленной от поверхности мишени на расстояние ~ 200 мкм, регистрировалось в направлении, перпендикулярном оси факела. Следует отметить, что размеры и форма факела, зависящие в основном от интенсивности лазерного импульса и давления, создаваемого окружающим газом [8], оставались неизменными при изучении их зависимостей от состава мишени. Исследование влияния состава мишени на эффективные температуры лазерной вспышки являлось одной из задач настоящей работы. Установленное в экспериментах заметное превышение эффективной цветовой температуры ($T_{\text{col}} \geq 5000$ К) над яркостной ($T_{\text{br}} \leq 3000$

К) в видимом диапазоне длин волн свидетельствует о том, что слой плазмы являлся оптически тонким. Поглощением излучения на частотах дискретного спектра также пренебрегалось, поскольку для исследования, как правило, выбирались спектральные линии со слабой интенсивностью, соответствующие переходам побочных серий.

При анализе экспериментальных зависимостей предполагалось, что компоненты мишени равномерно распределены по объему факела, а их относительные плотности в испаренном веществе не меняются по сравнению с их содержанием в мишени. Доля свободных атомов в лазерной плазме определялась исходя из интенсивности атомарных дискретных спектров.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Влияние давления на спектр световой вспышки

На рис. 1 и 2 показано поведение интенсивностей спектральных линий металлов при изменении давления аргона для медной и алюминиевой мишеней соответственно. Измерения проводились для спектральных линий, принадлежащих атомам Cu ($\lambda = 0.5105$ мкм), Al ($\lambda = 0.3961$ мкм) и ионам Al⁺ ($\lambda = 0.4666$ мкм).

Как следует из рис. 1, линейный рост интенсивности спектральной линии атома меди (кривая 1) сменяется на-

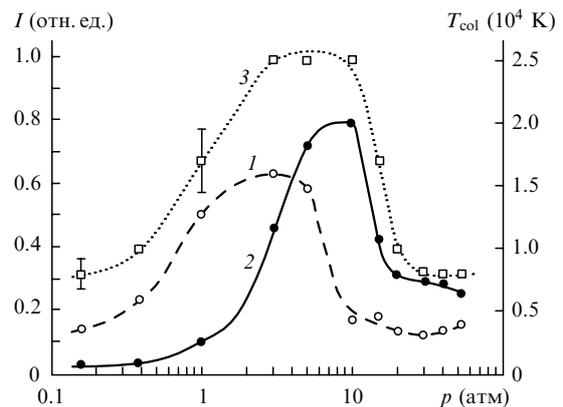


Рис. 1. Влияние давления окружающего газа p на интенсивности I излучения атомарного спектра меди (кривая 1) и континуума излучения (2) в лазерной плазме у поверхности Cu-мишени, а также на эффективную цветовую температуру T_{col} (3).

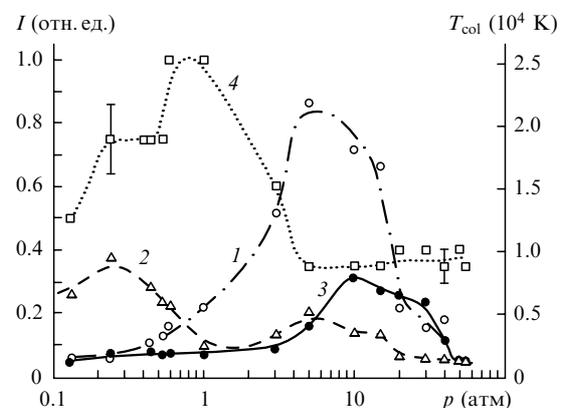


Рис. 2. Влияние давления окружающего газа p на интенсивности I излучения атомарного (кривая 1) и ионного (2) спектров алюминия и континуума излучения (3) в лазерной плазме у поверхности Al-мишени, а также на эффективную цветовую температуру T_{col} (4).

сыщением при давлении $p_a \sim 5$ атм. Другое поведение интенсивности наблюдается для континуума излучения: отчетливо выражены пороговый характер (при перколяционном давлении $p_{\text{per}} \sim 4 \times 10^{-1}$ атм) и степенной рост интенсивности с показателем, близким к 1.75 (кривая 2). Отметим, что резкий спад интенсивности, наблюдаемый для всех спектров при давлениях, больших 10 атм, является, как показывает фотосъемка, результатом прижатия плазмы к поверхности мишени [3, 8], свечение которой не попадает на щель спектрометра.

В случае спектральной линии, принадлежащей однократному иону алюминия, максимум интенсивности приходится на давление $p_i \sim 3 \times 10^{-1}$ атм, на порядок более низкое, чем у атомного спектра (см. рис.2). Интересно, что в диапазоне давлений $10^{-3} - 3 \times 10^{-1}$ атм ширины спектральных линий, принадлежащих Al^+ , увеличиваются приблизительно в три раза. Известно, что ионизация насыщенного пара увеличивает скорость нуклеации на несколько порядков. Окружая себя поляризованными атомами пара, ионы образуют связанные структуры. При низких давлениях это комплексные ионы, связь в которых осуществляется за счет дальнего взаимодействия, при более высоких давлениях – кластерные ионы (Al_n^+) с валентной связью между ионом и атомами [12]. Образование комплексных ионов, происходящее при давлениях $p < p_i$, является возможным объяснением уширения ионных линий, а образование кластерных ионов – объяснением спада интенсивности ионного спектра при $p > p_i$.

На рис.3 приведены зависимости, полученные для плазмы у поверхности бинарной мишени $\text{Cu}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$. Отметим следующую особенность, характерную для сплава: присутствующие в плазме атомы меди, не влияя на концентрацию комплексных ионов алюминия при малых давлениях, препятствуют образованию его кластерных ионов. В результате участок спада интенсивности ионного спектра смещается в область давлений $p > 10p_i$.

В отсутствие поглощения излучения интенсивность спектральной линии должна быть пропорциональна плотности соответствующего компонента в объеме факела, если при этом существенно не изменяются ее ширина и контур. Ширины линий атомного спектра исследованных

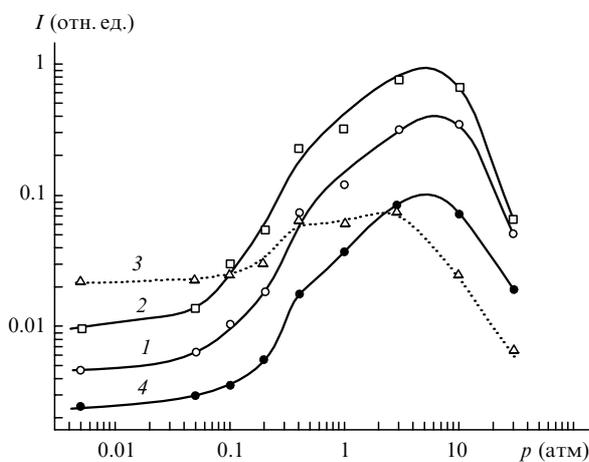


Рис.3. Влияние давления окружающего газа p на интенсивности I спектральных линий различных компонентов лазерной плазмы у поверхности бинарной мишени: атомов Cu ($\lambda = 0.5105$ мкм; кривая 1), атомов Al ($\lambda = 0.3961$ мкм; 2) и однократных ионов алюминия Al^+ ($\lambda = 0.4666$ мкм; 3), а также на континуум излучения ($\lambda = 0.6$ мкм; 4).

металлов действительно не зависят ни от состава мишени, ни от давления буферного газа и составляют на полувысоте линий 1.3 ± 0.2 и 0.5 ± 0.05 нм для алюминия и меди соответственно. Естественно предположить, что насыщение атомарных спектров в момент действия лазерного импульса, когда излучение спектральных линий наиболее интенсивно, является следствием ограничения плотности числа свободных атомов в плазме факела в результате образования связанных структур – кластеров. Поскольку модель компактных кластеров не соответствует довольно высокой газовой температуре плазмы (~ 1 эВ [8]), то на роль «горячих» связанных структур больше подходят газоподобные [6] и перколяционные кластеры.

3.2. Эффективные температуры свечения

На рис.1, 2 приведены также зависимости эффективной цветовой температуры T_{col} свечения плазмы, которая определялась путем сопоставления частотных зависимостей континуума, наблюдаемого в эксперименте, и излучения черного тела. Интенсивность свечения на частотах видимого диапазона не может быть описана единой яркостной температурой T_{br} , если $T_{\text{br}} \neq T_{\text{col}}$. Обратная пропорциональная зависимость между T_{br} и длиной волны, имеющая место в эксперименте для всех исследованных мишеней, хорошо согласуется с моделью планковского излучения оптически тонкого слоя плазмы, излучательная способность которого не зависит от частоты.

Из рис.1 и 2 следует, что эффективная цветочная температура световой вспышки достигает максимума при разных давлениях, составляющих ~ 7 и ~ 1 атм для Cu - и Al -мишеней соответственно. В [3] установлено, что в случае миллисекундного импульса характеристики излучения лазерного факела зависят от электронной конфигурации внешней оболочки атомов мишени: при изменении давления имеет место подобие в поведении температуры плазмы у поверхности мишеней, атомы которых принадлежат одной и той же подгруппе Периодической системы элементов Д.И.Менделеева. На рис.4 приведены зависимости эффективных цветочной и яркостной ($\lambda = 0.6$ мкм) температур от давления буферного газа, полученные при абляции различных металлов лазерным излучением наносекундной длительности. Зависимости представлены для пар металлов, входящих в одну подгруппу. Сопоставление кривых подтверждает вывод работы [3] о том, что электронная структура атомов мишени определяет эффективную цветочную температуру и ее зависимость от давления. Например, для редкоземельных элементов максимальная температура T_{col} оказывается в несколько раз больше, чем для элементов группы железа. Отметим, что спад эффективных температур при давлениях, больших 10 атм, соответствует прохождению переднего фронта плазмы через область, свечение которой регистрируется спектрометром.

3.3. Влияние состава мишени на спектр световой вспышки

При абляции бинарных сплавов меди с алюминием изучалось поведение интенсивности тех же спектральных линий, о которых говорилось выше. На рис.5 представлены зависимости интенсивностей атомарного и ионного спектров от состава мишени $\text{Cu}_x\text{Al}_{1-x}$. Экспериментальные результаты получены при нормальном давлении аргона. Как уже упоминалось, при анализе экспери-

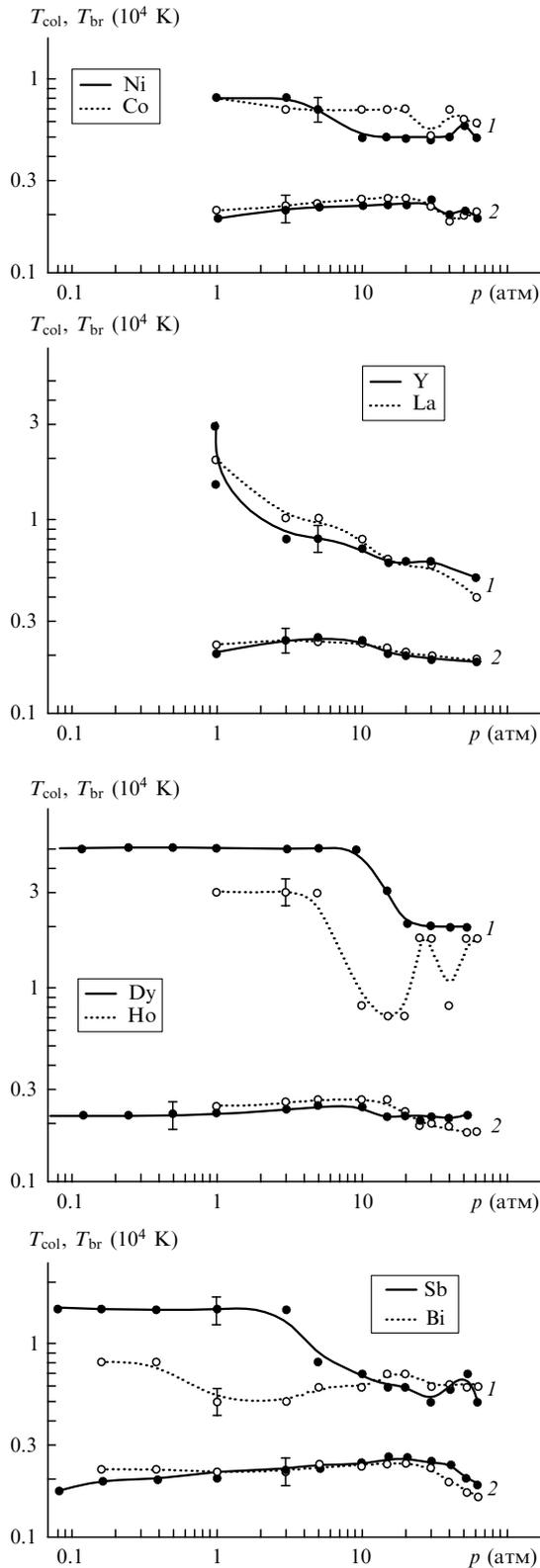


Рис.4. Зависимости от давления эффективных цветовой (кривая 1) и яркостной (2) температур лазерной плазмы у поверхности металлов, принадлежащих различным подгруппам Периодической системы.

ментальных результатов можно пренебречь изменением ширины спектральных линий. Из рис.5 следует, что пропорциональность между интенсивностью спектральной линии и плотностью соответствующего компонента плазмы нарушается, когда относительная атомарная плотность начинает превышать $n_a = 0.1 \pm 0.02$ и 0.23 ± 0.04 для Cu и

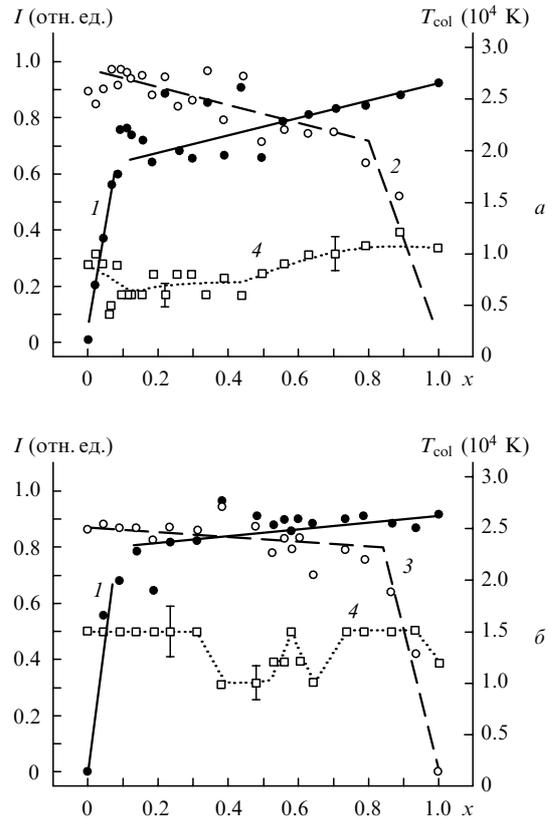


Рис.5. Поведение интенсивностей спектральных линий I (кривые 1–3) и эффективной цветовой температуры вспышки T_{col} (4) в зависимости от состава мишени при нормальном давлении буферного газа (сплав Cu_xAl_{1-x} в аргоне (а) и сплав Cu_xNi_{1-x} в воздухе (б)); атомы Cu ($\lambda = 0.5105$ мкм; 1), атомы Al ($\lambda = 0.3964$ мкм; 2) и атомы Ni ($\lambda = 0.5477$ мкм; 3).

Al соответственно. Отметим, что эти значения близки к значению ~ 0.15 для порога перколяции в трехмерном случае [13]. Аналогичные зависимости интенсивности спектров от состава получены для Cu : Ni-мишени с порогом перколяции для никеля $n_a = 0.16 \pm 0.02$. Наблюдаемые особенности в поведении интенсивности атомарных спектров (см. рис.5) являются следствием ограничения плотности числа свободных атомов в плазме факела в результате образования перколяционных кластеров, состоящих из атомов одного металла.

Представляет интерес сопоставление зависимостей, полученных для атомарного и ионного спектров алюминия. Соотношение интенсивностей для этих спектров определено зависит от атомной плотности алюминия в плазме факела. Оценки на основе выражения Саха для ионизационного равновесия не описывают поведения указанного соотношения, если в качестве температуры плазмы использовать эффективную цветовую температуру вспышки, соответствующая зависимости которой также представлена на рис.5. Мы предполагаем, что ионы Al^+ с большей вероятностью, чем атомы Al, захватываются медным перколяционным кластером. В результате плотность ионов, находящихся в свободном состоянии, по мере увеличения плотности атомов меди уменьшается.

При абляции бинарных металлических мишеней (как сплавов, так и порошковых смесей) перколяционный порог существует для каждого компонента отдельно и практически не влияет на другой компонент. В случае смеси металла с солью в спектре вспышки помимо дискретных

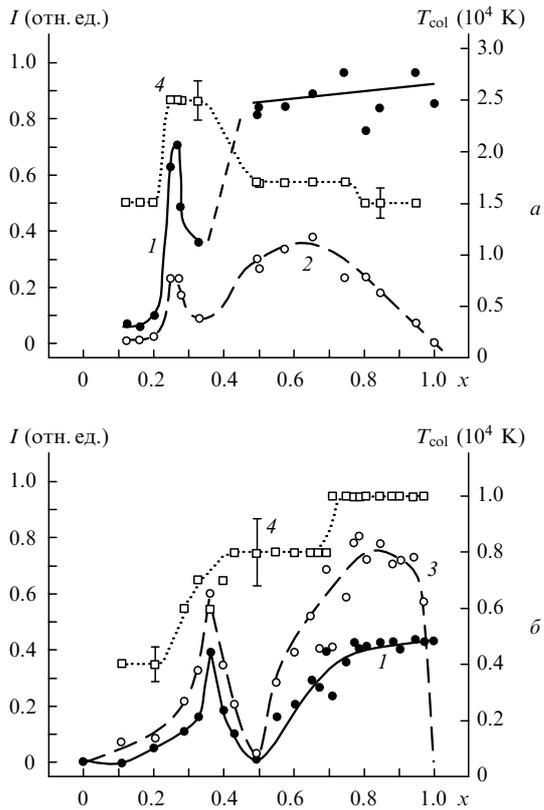


Рис. 6. Поведение интенсивностей спектральных линий I (кривые 1–3) и эффективной цветовой температуры вспышки T_{col} (4) в зависимости от состава бинарной мишени при давлении воздуха 1 атм (порошковые смеси $Al_x(LiF)_{1-x}$ (а) и $Al_x(MgF_2)_{1-x}$ (б)): атомы Al ($\lambda = 0.3964$ мкм; 1), атомы Li ($\lambda = 0.4273$ мкм; 2) и атомы Mg ($\lambda = 0.3838$ мкм; 3).

линий металлического компонента и континуума наблюдается также атомарный спектр металла, входящего в молекулу соли. Максимум интенсивности линий в спектрах алюминия и металла соли приходится на относительную атомную плотность $n_a \sim 0.3$ (рис. 6). Это значение приблизительно в полтора раза превышает порог перколяции n_a для алюминия в случае бинарной смеси металлов. Возможной причиной такого различия является уменьшение свободных атомов алюминия в результате их участия в химических реакциях с образованием фтористых соединений AlF_n ($n \leq 3$) и освобождением металла, входящего в молекулу соли. В отличие от результатов, представленных на рис. 5, интенсивность спектров при превышении перколяционного порога заметно уменьшается; это может быть интерпретировано как следствие того обстоятельства, что атомы алюминия, уже вошедшие в состав перколяционного кластера, не принимают участия в химических реакциях.

Следует отметить, что мишень, если она представляет собой порошковую смесь, можно также рассматривать как среду для трехмерной перколяции. Однако в таком объекте порог определяется не атомарной плотностью, а соотношением объемов смешиваемых веществ [13]. Представление экспериментальных результатов, приведенных на рис. 5 и 6, в зависимости от объемной доли компонентов в мишени приводит к значительно большему рассогласованию порогов (например, для меди) при переходе от сплава с алюминием к сплаву с никелем. Кроме того, на перколяцию в мишени не оказывает

влияния давление буферного газа. Альтернативной моделью «горячих» структур в плотном паре является модель газоподобного кластера с минимальным числом связей между атомами [6]. При достаточно высоких температурах такая структура приобретает вид самопроизвольно возникающих цепей атомов (виртуальных цепей). Поскольку критическая плотность для образования одномерных структур – перколяционный порог – приближается к единице, то такая модель не согласуется с экспериментальными результатами настоящей работы. Подобный аргумент противоречит и модели двухфазного кластера [14], в которой внешний монослой компактного кластера состоит из частиц с малым числом связей. Перколяция в двумерном слое характеризуется порогом, который равен 0.5. В [15] предложена обобщенная модель виртуальных цепей, в рамках которой кластер в виде фракталоподобной системы связанных цепей атомов очень близок по своей топологии к перколяционному кластеру.

4. Заключение

Проведенные в настоящей работе исследования показали, что в плазме, возникающей при абляции мишеней в окружающий газ лазерными импульсами наносекундной длительности, существуют трехмерные перколяционные кластеры. Порогом перколяции является критическая атомная плотность испаренного компонента мишени. «Горячие» перколяционные кластеры определяют поглощательную способность, температуру и спектральный континуум излучения плазмы. Зависимость интенсивности континуума и перколяционного порога от электронной структуры атомов мишени указывает на наличие химической связи между структурными элементами перколяционного кластера. Вопрос о характерном масштабе области в лазерном факеле, для которой применима модель микроскопической перколяции [16], требует дополнительного изучения.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 03-02-17026) и Программы «Научные школы» (НШ-1771.2003.2).

1. Гончаров В.К., Концевой В.Л., Пузырев М.В. *Квантовая электроника*, **22**, 249 (1995).
2. Гончаров В.К., Пузырев М.В. *Квантовая электроника*, **24**, 329 (1997).
3. Каск Н.Е., Мичурин С.В., Федоров Г.М. *Квантовая электроника*, **34**, 524 (2004).
4. Каск Н.Е., Лексина Е.Г., Мичурин С.В., Федоров Г.М., Чопорняк Д.В. *Квантовая электроника*, **32**, 437 (2002).
5. Каск Н.Е., Мичурин С.В., Федоров Г.М. *ЖЭТФ*, **116**, 1979 (1999).
6. Жуховицкий Д.И. *ЖЭТФ*, **113**, 181 (1998).
7. Каск Н.Е. *Письма в ЖЭТФ*, **60**, 204 (1994).
8. Harilal S.S., Bindhu C.V., Tillack M.S., et al. *J. Appl. Phys.*, **93**, 2380 (2003).
9. Tillack M.S., Blair D.W., Harilal S.S. *Nanotechnology*, **15**, 390 (2004).
10. Panchenko A.N., Tarasenko V.F., Tkachev A.N., Yakovlenko S.I. *Laser Phys.*, **3**, 844 (1993).
11. Arepalli S., Nicolaev P., Holmes W., Scott C.D. *Appl. Phys. A*, **70**, 125 (1999).
12. Смирнов Б.М. *УФН*, **121**, 231 (1977).
13. Шкловский Б.И., Эфрос А.А. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М.: Наука, 1979).
14. Жуховицкий Д.И. *ЖЭТФ*, **121**, 396 (2002).
15. Жуховицкий Д.И. *ЖФХ*, **75**, 1157 (2001).
16. Ликальтер А.А. *УФН*, **162**, 119 (1992).