

Физика селективного испарения компонентов при лазерной абляции нержавеющей стали

С.М.Першин, В.Н.Леднев, Д.Е.Богаткин, Т.А.Лабутин, А.Ф.Бункин

Предложен и экспериментально обоснован физический механизм нарушения стехиометрии состава плазмы при лазерной абляции многокомпонентных сплавов, который учитывает различие в работах выхода компонентов в цикле нагрев–плавление–испарение, а также позволяет учесть селективное испарение при определении состава четырехкомпонентных бронз и обосновать сохранение стехиометрии при анализе состава нержавеющей стали. Предложенный механизм селективного испарения дает возможность повысить точность определения составов многокомпонентных сплавов без калибровки по стандартным образцам, что повышает практическую значимость безэталонного метода спектроскопии лазерно-индуцированной плазмы.

Ключевые слова: лазерная абляция, лазерная плазма, селективное испарение, анализ состава.

1. Введение

Использование лазерного излучения для анализа состава вещества, обработки материалов и создания низкотемпературной плазмы началось практически с момента появления лазеров [1, 2]. Первые работы по применению лазеров для напыления покрытий показали, что при лазерном испарении многокомпонентной мишени возможно напыление тонких пленок сложного состава [3]. В последующих работах было обнаружено, что при лазерной абляции образцов сложного состава (сверхпроводники, бронзы и т. д.) соотношение компонентов в напыляемом покрытии не всегда соответствует данному соотношению в исходном образце [4]. Это приводит к необходимости подбора условий эксперимента (изменение состава мишени, испарение в атмосфере специально подобранного газа и т. д.) для получения покрытия заданного состава. Лазерное излучение используется также для пробоотбора и создания лазерной плазмы с последующим анализом ее состава или ее продуктов [5, 6]. Для проведения анализа необходимо, чтобы состав лазерной плазмы отражал стехиометрию образца и исключал влияние селективного испарения его компонентов. К сожалению, на практике добиться этого не удается. Для уменьшения влияния состава образца на результаты анализа в методах с применением лазерного пробоотбора (спектроскопия лазерно-индуцированной плазмы, масс-спектрометрия и атомно-эмиссионная спектроскопия индуктивно связанной плазмы с лазерным пробоотбором) для калибровки используют образцы сравнения (стандарты), а иногда – методы коррекции с помощью дополнительно измеренных сигналов, харак-

теризующих лазерную плазму [7]. Однако в ряде случаев при сильном проявлении селективного испарения (бронзы, цветные сплавы) провести анализ состава образца не удастся [8, 9].

Ранее [10, 11] было установлено, что степень изменения соотношения компонентов в плазме определяется как свойствами лазерного излучения, так и природой образца. Селективное испарение было обнаружено для лазерного излучения с длинами волн от 246 нм до 10 мкм, плотностью энергии на поверхности мишени $0.1 - 10^3$ Дж/см² и длительностью импульса от 120 фс до 100 нс [9, 12, 13]. Было показано [14], что уменьшение длительности лазерного импульса и длины волны лазерного излучения, а также увеличение плотности мощности уменьшают проявление нарушения стехиометрии. Оказалось, что при использовании оптимального лазерного источника сохранить стехиометрию для ряда образцов (бронзы, стекла) не удастся, соотношения элементов в плазме и в образце различаются.

В последнее десятилетие широкое распространение получил безэталонный метод спектроскопии лазерно-индуцированной плазмы [15]. Анализ состава образцов, по мнению авторов данного метода [16, 17], можно проводить без образцов сравнения, если выполняются следующие требования: 1) плазма является оптически тонкой; 2) в плазме достигается локальное термодинамическое равновесие; 3) в плазме сохраняется то же соотношение компонентов, что и в образце, т. е. сохраняется стехиометрия. Выполнение первых двух требований можно проверить в эксперименте или выбрать такие условия регистрации (спектральные линии, время задержки регистрации спектра относительно лазерного импульса), при которых они реализуются. Проверку сохранения стехиометрии, как правило, не проводят, считая, что это условие всегда выполняется. В ряде случаев это действительно так (компоненты присадок образца близки по свойствам и содержание основы образца превышает 90%), но для некоторых образцов (бронзы, цветные сплавы) это условие может не выполняться [8, 18]. При анализе газов, для которых стехиометрия не изменяется в случае оптического пробо-

С.М.Першин, В.Н.Леднев, А.Ф.Бункин. Научный центр волновых исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: lednev@kapella.gpi.ru
Д.Е.Богаткин, Т.А.Лабутин. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Россия, 119991 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 30 сентября 2011 г.

[19], метод безэталоного анализа давал правильные результаты.

Впервые модель, описывающая нарушение стехиометрии при лазерном испарении, была предложена в работе [10], где на примере образцов бронзы показано, что коррекция спектров с учетом предлагаемой модели улучшает результаты анализа. В последующих работах [20, 21] предложенный подход был использован при анализе спектров плазмы в различных режимах воздействия, в том числе в одноимпульсном и двухимпульсном, и на сплавах других типов.

Целью настоящей работы является изучение влияния селективного испарения на анализ состава нержавеющей сталей при их лазерной абляции.

2. Нарушение стехиометрии при лазерном испарении вещества

Для определения нарушения стехиометрии при лазерном испарении вещества используются как прямые методы (оптическая эмиссионная спектроскопия, масс-спектроскопия), так и косвенные (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, масс-спектроскопия вторичных ионов, рентгеновская флуоресцентная спектроскопия).

При использовании метода оптической эмиссионной спектроскопии нарушение стехиометрии определяют по отношениям интенсивностей спектральных линий для разных элементов в плазме. Как правило, элементный состав лазерной плазмы находят безэталоным методом спектроскопии лазерно-индуцированной плазмы [17] и сравнивают его с известным составом образца. В предположении оптически тонкой плазмы и наличия локального термодинамического равновесия справедливо следующее выражение:

$$I_i^{pk} = A_i^{pk} g_p h \nu_i^{pk} n_i F \frac{\exp(-E_i^p/kT)}{Z_i}, \quad (1)$$

где I_i^{pk} – интенсивность линии электронного перехода $p-k$ для i -й частицы (отн. ед.); A_i^{pk} – коэффициент Эйнштейна для этого перехода (с^{-1}); g_p – статистический вес p -го уровня; h – постоянная Планка; ν_i^{pk} – частота перехода $p-k$ (с^{-1}); n_i – количество вещества i -го компонента в плазме (моль); Z_i – сумма по состояниям частицы при температуре T ; E_i^p – энергия p -го уровня (эВ); k – постоянная Больцмана; T – температура (К); F – экспериментальная постоянная (зависит от схемы эксперимента, эффективности сбора излучения плазмы и т. д.), которая определяется при расчете безэталоным методом.

Выполнение условия оптической тонкости плазмы для данной линии можно проверить в опыте или выбрать такие моменты регистрации спектра, когда оно заведомо реализуется. Например, для выполнения этого условия можно выбрать для регистрации нерезонансные линии или такие линии, нижний уровень которых отстоит по энергии от основного уровня на несколько десятых электронвольта [22]. В ряде случаев можно оценить степень самопоглощения линии по ее профилю [23] или по соотношению интенсивностей линий с различными энергиями нижних уровней соответствующих переходов [24]. Для проверки наличия локального термодинамического равновесия сравнивают электронные температуры для частиц разного сорта (атомов и ионов различных элементов) [22]. Совпадение этих температур, определенных по спектру,

свидетельствует о локальном термодинамическом равновесии.

Для оценки нарушения стехиометрии при лазерном испарении многокомпонентного образца используем соотношение (1), выразив количества веществ через массовые доли C_i (%) i -го компонента в исходном образце и массы испаренных веществ m :

$$n_i = C_i m / M_i,$$

где M_i – молярная масса (г/моль). Подставив эти выражения в формулу (1), введя новую постоянную F' ($F' = F m$) и прологарифмировав, получим

$$\ln\left(\frac{I_i^{pk}}{A_i^{pk} g_p \nu_i^{pk}}\right) = \ln\left(F' \frac{C_i}{Z_i M_i}\right) - \frac{E_i^p}{kT}. \quad (2)$$

Для нескольких линий одного атома строят зависимость $I_i^{pk}(E_i^p)$ в координатах $\ln[I_i^{pk}/(A_i^{pk} g_p \nu_i^{pk})]$ и E_i^p и по ее наклону рассчитывают температуру. Для каждой прямой определяют величину свободного члена $b_i = \ln[F' C_i / (Z_i M_i)]$. Далее из условия материального баланса

$$\sum_i C_i = \frac{1}{F'} \sum_i (Z_i M_i \exp b_i) = 1 \quad (3)$$

рассчитывают экспериментальную постоянную F' и затем определяют содержание каждого из компонентов:

$$C_i = \frac{1}{F'} Z_i M_i \exp b_i. \quad (4)$$

Следует отметить, что поскольку температура плазмы обычно достаточно высока (до 10 000 К) и для атомов разных элементов энергии ионизации различны, то для корректного определения состава плазмы нужно учесть состояние ионизационного равновесия, для чего используют уравнение Саха [25]:

$$\frac{N_e n^s}{n^{s-1}} = \frac{2Z^s(T)}{Z^{s-1}(T)} \left(2\pi \frac{m_e kT}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_\infty^{s-1} - \Delta E_\infty^{s-1}}{kT}\right), \quad (5)$$

где N_e – концентрация электронов (см^{-3}); n^s – количество s -кратных ионов (моль); m_e – масса электрона; E_∞^{s-1} – энергия ионизации $s-1$ -кратного иона (эВ); ΔE_∞^{s-1} – поправка к энергии ионизации, учитывающая взаимодействие ионов с плазмой (эВ). Концентрацию электронов определяют разными методами – как правило, по шарковскому уширению линий [22]. Тогда при уже известной температуре рассчитывают отношение количеств атомов и ионов. Для расчета общего количества вещества данного элемента в плазме достаточно учитывать только атомы и однократно заряженные ионы, поскольку доля двукратно заряженных ионов при температурах лазерной плазмы (до 10 000 К) составляет менее 0.01%. Определив долю ионов из (5), вводят поправочный коэффициент $\beta_i = 1 + n_i^s/n_i^{s-1}$ в уравнение (3), заменяя в левой части C_i на $\beta_i C_i$, и находят состав плазмы.

О степени нарушения стехиометрии судят, сравнивая рассчитанный состав плазмы с известным составом образца.

3. Модель нарушения стехиометрии при лазерном испарении сплавов

Предложенный механизм был подробно изложен в работах [10, 21] и здесь будет рассмотрен кратко. При лазерном воздействии на твердое тело происходит плавление, испарение и затем оптический пробой паров, приводящий к образованию лазерной плазмы. Было показано, что при лазерном пробое молекулярных газов составы лазерной плазмы и газа совпадают, следовательно, нарушения стехиометрии следует ожидать на стадиях до оптического пробоя [19]. Предполагалось [10, 21], что нарушение стехиометрии при лазерной абляции твердого тела происходит на стадиях плавления и испарения.

Экспериментально установлено, что наибольшее нарушение стехиометрии при лазерном испарении проявляется для образцов, компоненты которых имеют существенно различающиеся температуры и энергии плавления и испарения. На примере образцов бронзы было показано, что в плазме после пробоя больше концентрация того компонента, у которого меньше температуры и теплоты плавления и испарения [9]. Для чистых веществ, как известно, масса испаренного вещества обратно пропорциональна температурам и теплотам плавления и испарения [26].

Физически ясно, что увеличение времени лазерного воздействия на расплав до оптического пробоя будет способствовать селективному испарению. Напротив, следует ожидать, что сокращение этого времени (например, при воздействии короткими, пико- или фемтосекундными, импульсами) будет сглаживать проявление селективного испарения. Следует отметить, что возможность пребывания расплава металла в перегретом состоянии была предсказана Л.Д.Ландау и Я.Б.Зельдовичем [27]. Они показали, что за счет высокого коэффициента поверхностного натяжения металлов возможны сильный перегрев металла (до температур, превышающих температуру кипения) и достижение перехода металл–диэлектрик. Данный эффект был обнаружен для металлической ртути в виде скачка электропроводности при ее непрерывном нагреве до критической температуры перехода [28].

Важно отметить, что этот эффект был обнаружен при лазерно-индуцированном образовании плазмы на поверхности металлов в работе [29], где было показано, что при лазерном нагреве переход металл–диэлектрик сопровождается появлением «волны просветления» в расплаве. При этом режиме нагрева кипение не развивается, а энергия лазерного излучения достигает дна кратера и границы металл–расплав и расходуется на плавление, что способствует увеличению времени существования расплава и увеличению селективного испарения. Образование плазмы в области оптического пробоя сопровождается ее быстрым расширением (во время действия лазерного импульса) с ударным воздействием на расплав, в результате чего он выплескивается из кратера [30]. Таким образом, изменения состава поверхности вследствие застывания расплава с измененным составом не происходит, и каждый новый импульс взаимодействует со свежей поверхностью очищенного кратера.

При лазерном испарении импульсом наносекундной длительности глубина, на которую за время импульса успевает рассеяться энергия (вследствие теплопроводности), мала – менее 1 мкм [2]. Запишем уравнение материального баланса для чистого материала, пренебрегая потерей энергии за счет теплопроводности:

$$n^{\text{gas}} = E_0 A / [c_{\text{sol}}(T_{\text{melt}} - T_{\text{room}}) + \Delta H_{\text{melt}} + c_{\text{liq}}(T_{\text{ev}} - T_{\text{melt}}) + \Delta H_{\text{ev}} + c_{\text{gas}}(T - T_{\text{ev}})], \quad (6)$$

где n^{gas} – количество испаренного материала (моль); E_0 – энергия лазерного импульса (мДж); A – коэффициент, характеризующий эффективность поглощения лазерного излучения веществом; c_{sol} , c_{liq} , c_{gas} – удельные теплоемкости вещества в твердом, жидком и газообразном состояниях соответственно ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$); T_{melt} – температура плавления (К); T_{room} – температура образца до воздействия лазерного излучения (К); ΔH_{melt} – энтальпия плавления ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$); T_{ev} – температура испарения (К); ΔH_{ev} – энтальпия испарения ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$); T – температура, при которой произошел оптический пробой паров (К).

При лазерной абляции испарение материала мишени начинается по достижении температуры плавления T_{melt} и заканчивается при оптическом пробое. Временной профиль лазерного импульса наносекундной длительности, как правило, описывается гауссовым профилем. При достижении плотности мощности, достаточной для плавления, начинается активное испарение расплава, скорость которого повышается с приближением к температуре кипения. Компоненты с более низкими температурами плавления и кипения будут испаряться активнее и в течение большего периода времени. Для учета влияния этого процесса на селективное испарение преобразуем выражение (6), введя феноменологически множитель T/T_{melt} :

$$n^{\text{pl}} = (T/T_{\text{melt}}) E_0 A / [c_{\text{sol}}(T_{\text{melt}} - T_{\text{room}}) + \Delta H_{\text{melt}} + c_{\text{liq}}(T_{\text{ev}} - T_{\text{melt}}) + \Delta H_{\text{ev}} + c_{\text{gas}}(T - T_{\text{ev}})], \quad (7)$$

где n^{pl} – количество испаренного материала в плазме.

Температура, при которой происходит оптический пробой, зависит от свойств материала мишени (энергия ионизации атомов в паровой фазе и т. д.), внешних факторов (тип и давление буферного газа и т. д.) и от параметров лазерного излучения (длина волны, плотность мощности на поверхности мишени).

Введенный множитель T/T_{melt} пропорционален времени активного испарения каждого компонента сплава от момента достижения температуры расплава T_{melt} и до температуры T , когда селективное испарение прерывается (например, при оптическом пробое).

Для сплава, содержащего несколько компонентов, предыдущее выражение запишем для i -го компонента:

$$n_i^{\text{pl}} = (n_i^{\text{sol}}/n)(T/T_{\text{melt}}) E_0 A / [c_{i\text{sol}}(T_{i\text{melt}} - T_{\text{room}}) + \Delta H_{i\text{melt}} + c_{i\text{liq}}(T_{i\text{ev}} - T_{i\text{melt}}) + \Delta H_{i\text{ev}} + c_{i\text{gas}}(T - T_{i\text{ev}})], \quad (8)$$

где n_i^{sol} – количество i -го вещества в твердой фазе (моль); $n = \sum n_i^{\text{sol}}$.

Введем обозначение W_i для части выражения (8), в которой все термодинамические параметры относятся к i -му компоненту, и назовем его «работа выхода»:

$$W_i = T_{i\text{melt}} [c_{i\text{sol}}(T_{i\text{melt}} - T_{\text{room}}) + \Delta H_{i\text{melt}} + c_{i\text{liq}}(T_{i\text{ev}} - T_{i\text{melt}}) + \Delta H_{i\text{ev}} + c_{i\text{gas}}(T - T_{i\text{ev}})]. \quad (9)$$

Следовательно, количество вещества для i -го компонента в плазме перед оптическим пробоем можно выразить так:

$$n_i^{\text{pl}} = \frac{n_i^{\text{sol}} E_0 A T}{n W_i} = \frac{C_i m E_0 A T}{M_i n W_i}, \quad (10)$$

где m – испаренная масса образца; C_i – концентрация i -го компонента; M_i – молярная масса.

Соответственно отношение количеств компонентов i, j, h в твердом образце таково:

$$n_i^{\text{sol}} : n_j^{\text{sol}} : n_h^{\text{sol}} = \frac{m_i^{\text{sol}}}{M_i} : \frac{m_j^{\text{sol}}}{M_j} : \frac{m_h^{\text{sol}}}{M_h} = \frac{C_i}{M_i} : \frac{C_j}{M_j} : \frac{C_h}{M_h}. \quad (11)$$

Согласно (10) отношение количеств компонентов в плазме определяется отличным от (11) уравнением

$$n_i^{\text{pl}} : n_j^{\text{pl}} : n_h^{\text{pl}} = \frac{C_i}{M_i W_i} : \frac{C_j}{M_j W_j} : \frac{C_h}{M_h W_h}. \quad (12)$$

Таким образом, отношения количеств компонентов в плазме отличаются от аналогичных отношений в образце множителями $W_{i,j,h}$ (работами выхода). В случае многокомпонентных образцов, для которых наблюдается нарушение стехиометрии при лазерном испарении, учет работы выхода должен приводить к совпадению результатов анализа с известными данными для твердого образца.

Следовательно, при расчете состава образца с учетом селективного испарения вместо (1) следует использовать выражение

$$I_i^{\text{pk}} = A_i^{\text{pk}} g_p h \nu_i^{\text{pk}} F \frac{C_i}{M_i W_i} \frac{\exp(-E_i^{\text{p}}/kT)}{Z_i}. \quad (13)$$

Ранее предлагаемая модель была проверена на образцах, для которых характерно нарушение стехиометрии при лазерном испарении (бронзы и сплавы на основе алюминия), и ее применение позволило увеличить точность анализа. Перед авторами настоящей работы стояли две задачи: исследование нарушения стехиометрии для образцов стали с высоким содержанием цветных металлов (в литературе встречаются предположения, что для такого типа образцов нарушение стехиометрии не должно сильно проявляться, но экспериментальные данные, подтверждающие это предположение, отсутствуют) и проверка правильности предлагаемой модели в случае слабого нарушения стехиометрии при лазерном испарении.

4. Эксперимент

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Импульсный твердотельный лазер Nd:YAG-лазер (1064 нм, 10 нс, 6 мДж/имп, 1 Гц) был использован для лазерного испарения мишени. При помощи линзы ($f = 80$ мм) лазерный пучок фокусировался на поверхности образца. Для улучшения воспроизводимости и уменьшения влияния формирования кратера на процесс абляции перетяжка пучка при фокусировке располагалась на глубине 1 мм от поверхности образца. Диаметр пятна на поверхности образца определялся по диаметру кратера, измеренному за один импульс, и составлял 120 мкм, что обеспечивало среднюю плотность мощности 5.5×10^9 Вт/см². Изображение лазерной плазмы в масштабе 1:1 проецировалось с помощью кварцевой линзы на входную щель спектро-

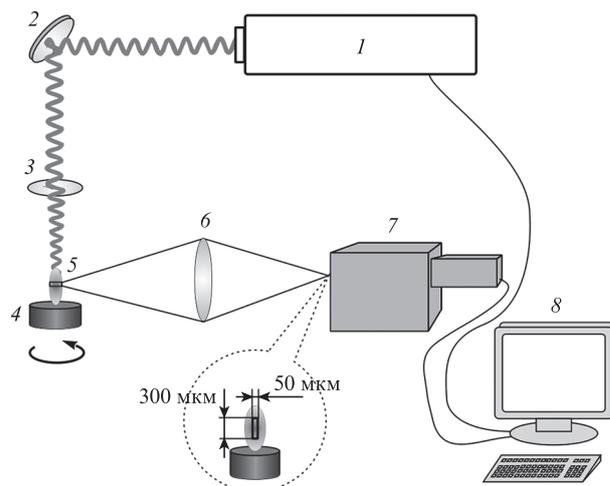


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 – Nd:YAG-лазер (1064 нм, 10 нс, 6 мДж/имп, 1 Гц); 2 – зеркало; 3 – фокусирующая линза ($f = 80$ мм); 4 – образец; 5 – плазма; 6 – проецирующая линза (кварц, $f = 80$ мм); 7 – спектрограф, оборудованный ПЗС с усилителем яркости; 8 – управляющий ПК; на вставке – проекция изображения лазерной плазмы на входную щель спектрографа.

графа. При этом факел плазмы был ориентирован вдоль щели, ширина которой составляла 50 мкм, высота – 4 мм. Спектрограф Shamrock Andor оборудован детектором на основе ПЗС-матрицы с усилителем яркости (Andor iStar). Спектральное разрешение всей системы составляло 0.1 нм, временное – 10 нс, спектральный диапазон был равен 200–800 нм, спектральное окно регистрации составляло 18 нм. Для проверки выполнения условия локального термодинамического равновесия регистрировался спектр небольшого центрального участка плазмы, выбранного по максимальной интенсивности линий железа в первые 2 мкс свечения плазмы. Размер изображения исследуемой области по горизонтали определялся шириной щели спектрографа (50 мкм). По вертикали размер щели составлял 4 мм, и из полученного изображения на ПЗС-матрице выбирали несколько строк пикселей, задавая таким образом размер детектируемой области по вертикали (300 мкм).

В качестве исследуемых образцов были выбраны сплавы нержавеющей стали с высоким содержанием никеля и хрома. Образцы были приготовлены и аттестованы в Институте стандартных образцов (Берлин, Германия). Выбор данного типа образцов связан с тем, что для так называемых черных сплавов (с содержанием железа более 95%) при лазерном испарении не наблюдается нарушения стехиометрии. В то же время для нержавеющей сталей с высоким (более 20%) содержанием других компонентов информация о степени нарушения стехиометрии при лазерном испарении образцов отсутствует. Перед проведением измерений образцы полировались шлифовальной бумагой для уменьшения шероховатостей поверхности с целью улучшения воспроизводимости условий абляции. Состав образцов представлен в табл. 1.

Табл. 1. Состав образцов нержавеющей стали (масс.%).

Образец	Si	Mn	Cr	Ni	Fe
1	0.46	0.74	12.35	12.55	73.90
2	0.57	0.791	25.39	20.05	53.20
3	0.21	0.89	14.14	5.66	79.10

5. Результаты и их обсуждение

На рис.2 представлен обзорный спектр лазерной плазмы. Спектральное окно регистрации системы составляло 18 нм, а для проведения расчета необходимо регистрировать линии всех элементов, входящих в состав образца. Было выбрано несколько спектральных диапазонов, каждый из которых содержал по несколько спектральных ли-

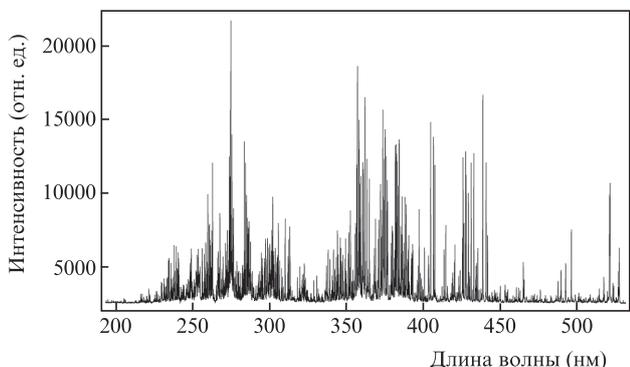


Рис.2. Обзорный спектр лазерной плазмы образца стали, зарегистрированный с экспозицией 5 мкс через 2 мкс после окончания лазерного импульса.

Табл.2. Спектральные данные для использованных переходов (см. (1)).

Частица	Длина волны (нм)	$A_{pk} (c^{-1})$	$E_k (эВ)$	$E_p (эВ)$	g_p
Cr I	396.368	1.3×10^8	2.54	5.67	15
	396.974	1.2×10^8	2.54	5.67	13
	398.390	1.05×10^8	2.54	5.65	9
	399.110	1.07×10^8	2.54	5.65	7
	433.755	5.48×10^6	0.96	3.83	5
	433.943	6.92×10^6	0.98	3.83	7
	434.450	1.1×10^7	1.00	3.85	9
	435.174	1.2×10^7	1.03	3.88	11
	435.962	5.4×10^6	0.98	3.83	5
	437.126	4.1×10^6	1.00	3.84	7
Fe I	370.556	3.22×10^6	0.052	3.39	7
	370.925	1.56×10^7	0.91	4.25	7
	371.994	1.62×10^7	0	3.33	11
	372.762	2.25×10^7	0.96	4.28	5
	373.486	9.02×10^7	0.85	4.17	11
	373.713	1.41×10^7	0.052	3.36	9
	374.556	1.15×10^7	0.087	3.39	7
	374.589	7.33×10^6	0.12	3.43	3
	374.826	9.15×10^6	0.11	3.41	5
	382.782	1.05×10^8	1.55	4.79	5
376.554	9.8×10^7	3.23	6.52	15	
Fe II	272.754	8.5×10^7	1.04	5.58	4
	273.073	2.5×10^7	1.07	5.61	4
	273.954	1.9×10^8	0.98	5.51	8
	274.638	1.9×10^8	1.07	5.58	6
	276.181	1.1×10^7	1.09	5.58	4
Mn I	279.482	3.7×10^8	0.0	4.43	8
	279.827	3.6×10^8	0.0	4.43	6
	280.108	3.7×10^8	0.0	4.42	4
Ni I	344.625	4.4×10^7	0.11	3.71	5
	345.289	9.8×10^6	0.10	3.69	7
	345.846	6.1×10^7	0.21	3.79	5
	347.254	1.2×10^7	0.11	3.68	7
	349.295	9.8×10^7	0.10	3.65	3
	351.034	1.2×10^8	0.21	3.74	1
471.441	4.6×10^7	3.38	6.01	11	
Si I	288.158	1.89×10^8	0.78	5.08	3

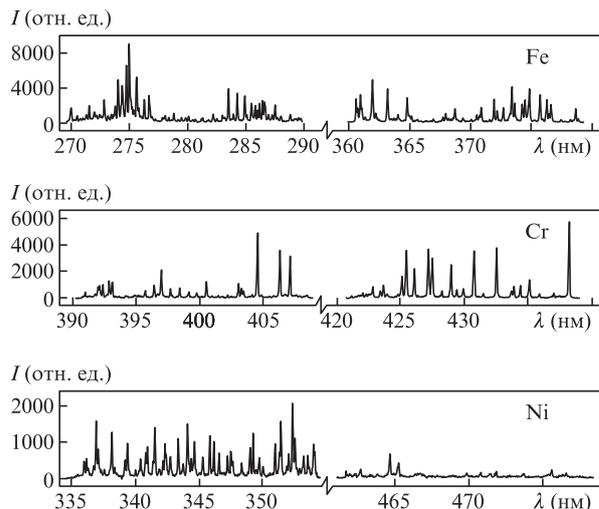


Рис.3. Спектры элементов Fe, Cr, Ni в лазерной плазме (см. табл.2), использованные для расчета ее состава.

ний, выбранных для расчета состава лазерной плазмы (рис.3). Спектральные параметры переходов представлены в табл.2.

Для расчета состава лазерной плазмы безэталоным методом необходимо, чтобы плазма была оптически тонкой и выполнялось условие локального термодинамического равновесия. Для проверки выполнения этих требований выбирались атомные нерезонансные линии основных элементов Fe, Ni и Cr с энергиями нижних уровней переходов, превышающими 0.1 эВ (табл.2). Наибольшего самопоглощения следует ожидать для такого атомного перехода, нижний уровень которого близок к основному уровню. Как правило, температура лазерной плазмы через 0.5 мкс после воздействия лазерного импульса составляет 10000 К, при этом доля атомов с энергией уровня 3 эВ будет равна ~3%, для уровня с энергией 1 эВ – более 20%. Таким образом, самопоглощения излучения для переходов с энергией нижнего уровня 3 эВ и более даже для основных элементов мало, и можно предположить, что плазма оптически тонкая. Выразив количество a -го компонента (n_a) из уравнения (1) для каждой исследуемой линии (переход $p-k$) и разделив на такое же выражение, полученное для перехода с наиболее высоким нижним уровнем энергии ($q-w$), можем оценить степень самопоглощения:

$$\alpha = \left[\frac{I_a^{pk} \lambda_a^{pk}}{A_a^{pk} g_a^{pk}} \exp\left(-\frac{E_a^p}{kT}\right) \right] \left[\frac{I_a^{qw} \lambda_a^{qw}}{A_a^{qw} g_a^{qw}} \exp\left(-\frac{E_a^q}{kT}\right) \right]^{-1}. \quad (14)$$

Если линия перехода $p-k$ не самопоглощается в плазме, то величина α должна быть близка к 1. В качестве перехода, для которого самопоглощением можно пренебречь, был выбран переход Fe I с $\lambda = 376.55$ нм, для которого энергия нижнего уровня (3.23 эВ) максимальна. Как видно из (14), для оценки степени самопоглощения необходимо определить температуру плазмы. Она рассчитывалась по линиям переходов с энергиями нижних уровней свыше 1.4 эВ. Оценки степени самопоглощения для линий переходов с разными энергиями нижних уровней в различные моменты времени представлены на рис.4. Видно, что для линии Fe I с $\lambda = 376.56$ нм и энергией нижнего уровня 0.05 эВ в первые 3 мкс наблюдается самопоглощение, в то время как для линии Fe I с $\lambda = 370.9$ нм самопо-

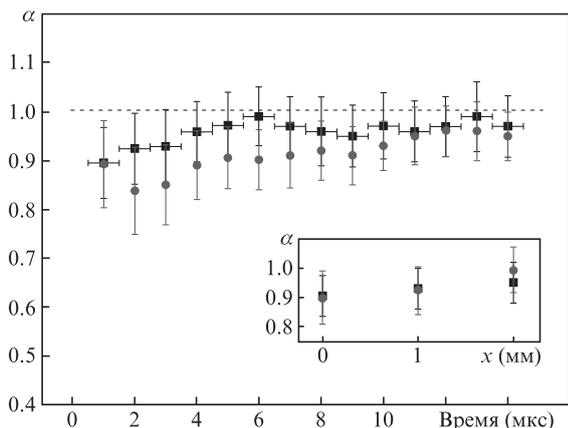


Рис.4. Степени самопоглощения α (определенные относительно линии FeI ($\lambda = 376.6$ nm) в плазме для линий FeI 370.6 (нижний уровень 0.05 эВ, (●)) и FeI 370.9 (нижний уровень 0.9 эВ, (■)) в течение времени свечения плазмы. На вставке – степени самопоглощения в центре плазмы ($x = 0$) и на периферии.

глощение незначительно. Следовательно, для линий FeI с энергией нижнего уровня более 0.1 эВ плазма является оптически тонкой. Поскольку лазерная плазма характеризуется большим градиентом температуры и плотности, то наибольшего самопоглощения следует ожидать в ее центральной части. Для разных областей лазерной плазмы на различном расстоянии от центра было определена степень самопоглощения для разных линий. Согласно данным рис.4, для линий с энергией нижнего уровня более 0.1 эВ самопоглощение слабо зависит от положения локальной области, т. е. плазма является оптически тонкой. Для линий элементов Cr и Ni были выполнены аналогичные расчеты и выбраны переходы, для которых не наблюдается заметного самопоглощения. Самопоглощением линий микропримесей (Mn и Si) можно пренебречь вследствие низкой концентрации атомов и ионов этих элементов в плазме. В табл.2 данные для линий, которые не испытывали самопоглощения и были выбраны для расчета температур, отмечены жирным шрифтом.

Проверка выполнения условия локального термодинамического равновесия проводилась посредством сравнения рассчитанных значений электронной температуры плазмы по интенсивностям спектральных линий различных элементов. Равенство температур в определенные моменты эволюции плазмы свидетельствует о вероятной реализации локального термодинамического равновесия. Результаты расчетов температур для трех элементов для выбранного момента эволюции представлены на рис.5, а на рис.6 – для всего времени эмиссии лазерной плазмы. Температуры, рассчитанные по спектрам атомов Fe, Cr и Ni, совпадают, что может свидетельствовать о наличии локального термодинамического равновесия, которое устанавливается спустя 2 мкс после момента образования плазмы. Раз-

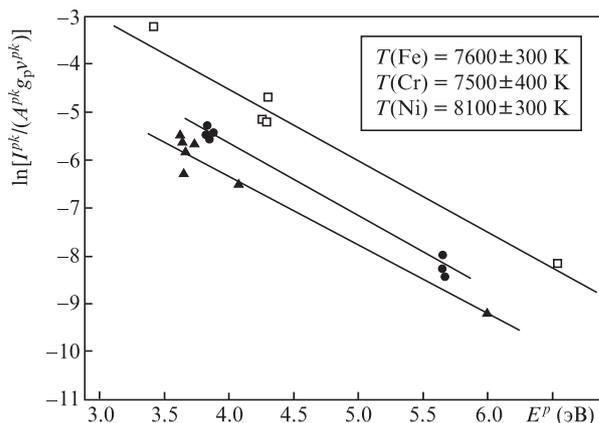


Рис.5. Результаты расчетов температуры для FeI (□), CrI (●) и NiI (▲) с использованием спектров излучения плазмы, зарегистрированных с экспозицией 1 мкс через 2 мкс после окончания лазерного импульса.

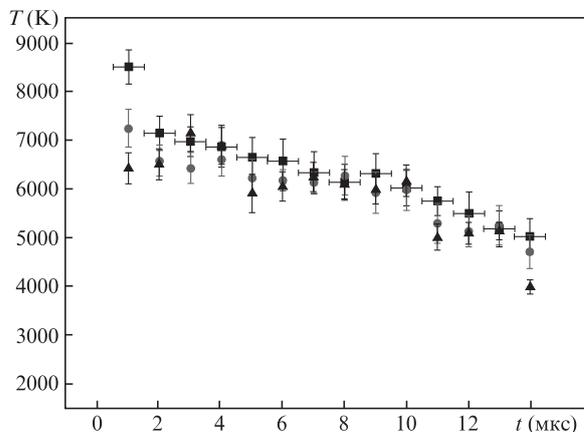


Рис.6. Температуры плазмы, рассчитанные по линиям FeI (■), CrI (●) и NiI (▲), в различные моменты времени расширения плазмы.

личие в температурах после 14 мкс, вероятно, связано с тем, что при остывании плазмы ее плотность уменьшается и число соударений частиц сокращается.

Расчет степени нарушения стехиометрии при лазерной абляции мы проводили, определяя состав лазерной плазмы. Поскольку интенсивность линий излучения быстро уменьшается за время расширения плазмы, то для регистрации спектров был выбран момент времени установления локального термодинамического равновесия (2 мкс после лазерного импульса, экспозиция 2 мкс).

Далее безэталонным методом был рассчитан состав плазмы для разных образцов; полученные данные сравнивали с известными составами исходных сплавов. В отсутствие нарушения стехиометрии эти составы должны совпадать. Результаты представлены в табл.3, там же приведен состав, рассчитанный с учетом работы выхода. Зна-

Табл.3. Составы исходных твердых образцов и составы плазмы, рассчитанные без учета и с учетом работы выхода W_i .

Компонент	Образец 1			Образец 2			Образец 3		
	Данные табл.1	Расчет без учета W_i	Расчет с учетом W_i	Данные табл.1	Расчет без учета W_i	Расчет с учетом W_i	Данные табл.1	Расчет без учета W_i	Расчет с учетом W_i
Fe	73.9	71.95±6.1	70.38±6.1	53.1	55.45±9.1	53.76±9.1	79.09	79.5±4.3	78.1±4.3
Cr	12.35	12.76±5.22	13.74±5.22	25.39	22.96±5.9	25.59±5.9	14.14	12.76±2.9	15.01±2.9
Ni	12.55	14.19±6.0	14.85±6.0	20.05	20.09±8.1	19.45±8.1	5.66	6.59±3.1	6.18±3.1
Si	0.46	0.50±0.39	0.50±0.39	0.57	0.80±0.39	0.80±0.39	0.23	0.22±0.10	0.22±0.10
Mn	0.74	0.60±0.50	0.51±0.50	0.79	0.70±0.50	0.37±0.50	0.89	0.90±0.30	0.50±0.30

Табл.4. Теплофизические параметры для компонентов образцов нержавеющей стали и значения W_i , рассчитанные с их использованием.

Компонент	C_{sol} (Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹)	T_{melt} (К)	ΔH_{melt} (кДж/моль)	C_{fluid} (Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹)	T_{boil} (К)	ΔH_{ev} (кДж/моль)	W_i (10 ⁻⁵ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹)
Fe	25.1	1811	13.81	46.01	3134	340	8.208
Cr	23.3	2180	21	39.3	2944	339.5	9.482
Ni	26.07	1728	17.48	38.9	3186	377.5	8.460
C	8.5	3773	104.6	8.23	5100	716	32.495
Si	19.8	1687	50.2	27.2	3538	359	8.225
Mn	26.32	1519	12.91	46.01	2173	221	8.631

чения W_i , использованные в расчетах, представлены в табл.4. Как видно из результатов расчета состава, селективное испарение для никеля не проявляется, что соответствует предложенной модели, поскольку W_i для железа и никеля совпадают. В то же время селективное испарение должно проявиться (в слабой степени) лишь для хрома, т.к. W_i для хрома на 15% больше, чем для железа. При концентрации хрома в образце более 25% проявляется селективное испарение и составы исходного образца и плазмы различаются. При снижении концентрации хрома до 12% селективное испарение отсутствует и корректировки на работу выхода не требуется. Результаты расчета состава с применением модели селективного испарения не хуже результатов анализа в случае хрома, следовательно, учет селективного испарения и работы выхода позволяет получать правильные результаты анализа для образцов любого состава. Предлагаемая модель применима как в случае образцов со слабовыраженной тенденцией нарушения стехиометрии (стали), так и при сильном селективном испарении (бронзы), что свидетельствует об универсальности подхода и позволяет проводить анализ без использования стандартов.

6. Выводы

В работе установлено, что селективное испарение при лазерной абляции сплавов обусловлено различием теплофизических параметров компонентов образца. Экспериментальная проверка степени нарушения стехиометрии при лазерном испарении образцов нержавеющей стали с высоким содержанием цветных металлов показала, что данный эффект проявляется слабо. Обнаружено, что селективное испарение проявляется только для хрома при его концентрации в образце ~25%, при меньшей концентрации селективное испарение хрома отсутствует. Показано, что предлагаемая модель нестехиометричного испарения позволяет проводить более точный анализ образцов стали с высоким содержанием цветных металлов. Предложенный авторами подход корректно описывает селективное испарение при лазерной абляции сплавов разного типа (бронзы, нержавеющей стали), что свидетельствует об универсальности разработанной модели.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №09-02-01173-а и 11-02-01202-а).

1. Cremers D.A., Radziemski L.J. *Handbook of Laser Induced Breakdown Spectroscopy* (England: Wiley, 2006).
2. Прохоров А.М., Конов В.И., Урсу И., Михэилеску И.Н. *Взаимодействие лазерного излучения с металлами* (М.: Наука, 1988).
3. Chrisey D.B., Hubler G.K. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films* (New York: Wiley, 1994).
4. Phipps C. *Laser Ablation and its Applications* (New York: Springer, 2007).
5. Hahn D., Omenetto N. *Appl. Spectrosc.*, **64**, 335A (2010).
6. Pisonero J., Gunther D. *Mass Spectrom. Rev.*, **27**, 609 (2008).
7. Zorov N.B., Gorbatenko A.A., Labutin T.A., Popov A.M. *Spectrochim. Acta, Part B*, **65**, 642 (2010).
8. Nouvellon C., Chaleard C., Lacour J.L., Mauchien P. *Appl. Surf. Sci.*, **138–139**, 306 (1999).
9. Poitrasson F., Mao X., Mao S.S., Freyrier R., Russo R.E. *Anal. Chem.*, **75**, 6184 (2003).
10. Pershin S.M., Colao F. *Techn. Phys. Lett.*, **31**, 741 (2005).
11. Liu C., Mao X.L., Mao S.S., Zeng X., Greif R., Russo R.E. *Anal. Chem.*, **76**, 379 (2004).
12. Borisov O.V., Mao X.L., Russo R.E. *Spectrochim. Acta, Part B*, **55**, 1693 (2000).
13. Chan W.T., Russo R.E. *Spectrochim. Acta, Part B*, **46**, 1471 (1991).
14. Russo R.E., Mao X.L., Chan W.T., Bryant M.F., Kinard W.F. *J. Anal. At. Spectrom.*, **10**, 295 (1995).
15. Ciussi A., Corsi M., Palleschi V., Rastelli S., Salvetti A., Tognoni E. *Appl. Spectrosc.*, **53** (8), 960 (1999).
16. Tognoni E., Cristoforetti G., Legnaioli S., Palleschi V. *Spectrochim. Acta, Part B*, **64** (1), 1 (2010).
17. Ciucci A., Palleschi V., Rastelli S., Salvetti A., Singh D.P., Tognoni E. *Laser Part. Beams*, **17**, 793 (1999).
18. Fornarini L., Colao F., Fantoni R., Lazic V., Spizzichino V. *Spectrochim. Acta, Part B*, **60**, 1186 (2005).
19. Dudragne L., Adam Ph., Amouroux J. *Appl. Spectrosc.*, **52** (10), 1321 (1998).
20. Lednev V.N., Pershin S.M. *Laser Phys.*, **18**, 850 (2008).
21. Pershin S.M., Colao F., Spizzichino V. *Laser Phys.*, **16**, 455 (2006).
22. Aragon C., Aguilera J.A. *Spectrochim. Acta, Part B*, **63**, 893 (2008).
23. Moon H.-Y., Herrera K.K., Omenetto N., Smith B.W., Winefordner J.D. *Spectrochim. Acta, Part B*, **64**, 702 (2009).
24. El Sherbini M., El Sherbini Th.M., Hegazy H., Cristoforetti G., Legnaioli S., Palleschi V., Pardini L., Salvetti A., Tognoni E. *Spectrochim. Acta, Part B*, **60**, 1573 (2005).
25. Griem H.R. *Plasma Spectroscopy* (London: McGraw-Hill, 1964).
26. Cabalin L.M., Laserna J.J. *Spectrochim. Acta, Part B*, **53**, 723 (1998).
27. Зельдович Я.Б., Ландау Л.Д. *ЖЭТФ*, **14**, 32 (1944).
28. Кикоин И.К., Сенченков А.П. *Физика металлов и металловедение*, **24**, 843 (1967).
29. Prohorov A.M., Batanov V.A., Bunkin F.V., Fedorov V.B. *IEEE J. Quantum Electron.*, **9** (5), 503 (1973).
30. Fishburn J.M., Withford M.J., Coutts D.W., Piper J.A. *Appl. Opt.*, **43**, 6473 (2004).