

УДК 533.9.082.5; 621.373.826; 621.793.79

А.Р. ФАДАИЯН (ИРАН), ЧИНЬ НГОК ХОАНГ (ВЬЕТНАМ), А.П. ЗАЖОГИН

ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ МНОГОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ АЛЮМИНИЯ И РАДИКАЛОВ А1О В ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ПЛАЗМЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА АЛЮМИНИЕВЫЕ СПЛАВЫ СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

To establish the conditions for the optimal effect of an additional laser pulse on the desired formation of the elemental and charge composition of the surface laser plasma, it has been studied using laser spark spectrometry (LSS). The possibilities to increase a fraction of differently charged aluminum ions in the surface laser plasma on ablation of the surface of aluminum alloys (АД1) by double laser pulses and also of AlO radicals under the sequential effects of a series of double pulses on the target have been demonstrated. The influence of the laser parameters as well of the processes proceeding on the alloy surface or within the plasma on the plasma formation with a specific ionic and molecular composition has been determined.

Лазерная абляция твердых тел наносекундными импульсами умеренной интенсивности используется во многих научных и практических приложениях. Импульсное лазерное напыление широко применяется для формирования тонкопленочных структур и покрытий из самых различных материалов [1]. Физические процессы, связанные с образованием приповерхностной лазерной плазмы, ее разлетом и осаждением на подложке, настолько многофакторны, что не удается получить достаточно

простых закономерностей, описывающих эти процессы [1–4]. Методу импульсного лазерного напыления присущи и некоторые недостатки, одним из которых является образование микрокапель ($0,1 \div 1$ мкм) при абляции мишеней [1, 5–8]. Анализ и целенаправленное изменение компонентного, зарядового и энергетического распределения состава лазерного факела возможны на основе дополнительного воздействия на первичную плазму лазером. При использовании схем и методов двухимпульсного лазерного воздействия при различных углах падения на мишень и плазму возможно одновременное проведение высокочувствительного спектрального анализа [2], контроля концентрации возбужденных и заряженных частиц плазмы и управления составом плазмы, направляемой на подложку.

Известно, что абсолютное большинство существующих методик лазерного напыления тонких пленок предполагает использование вакуумной камеры [1] во избежание торможения испаряемых частиц молекулами воздуха, а также с целью жесткого контроля состава и давления газовой смеси, участвующей в процессе осаждения. Разрабатываемый нами альтернативный подход основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) исходной мишени непосредственно в воздухе. Возникающий в этом случае относительно небольшой (порядка нескольких миллиметров) плазменный факел характеризуется высокой температурой, давлением, большой степенью ионизации элементов, поэтому он вполне способен обеспечить интенсивный поток частиц желаемой (высокой) энергии на близко расположенную подложку при минимальном влиянии окружающей атмосферы. Заметим, что с технологической точки зрения отказ от вакуумного оборудования представляется весьма желательным, поскольку позволяет не только упростить и удешевить процесс, но и существенно расширить возможности нанесения покрытий на изделия большого размера и/или сложной геометрии.

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия получения методом абляции сериями сдвоенных лазерных импульсов алюминиевых мишеней в воздушной атмосфере нанокластеров алюминия и (или) соединений алюминия типа АЮ для использования в технологиях напыления тонких пленок.

Эксперимент

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Источником возбуждения плазмы в спектрометре являлся двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM). Лазер обладает широкими возможностями для регулировки как энергии импульсов (от 10 до 80 мДж), так и временного интервала между ними (от 0 до 100 мкс). Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц и максимальной энергией излучения каждого из сдвоенных импульсов до 80 мДж на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов ≈ 15 нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться с шагом 1 мкс. Лазерное излучение фокусировалось на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 100 мм. Размер пятна фокусировки примерно 50 мкм. Свечение плазмы собиралось с помощью аналогичного конденсора на переднюю поверхность двух кварцевых волокон диаметром 200 мкм и направлялось на входную щель двух спектрометров типа SDH-1. Регистрация спектра проводилась с помощью ПЗС-линейки TCD 1304 AP (3648 пикселей). Запуск системы регистрации спектров осуществлялся синхронно с приходом второго импульса. Все эксперименты проводились в атмосфере воздуха при нормальном атмосферном давлении.

Динамика изменения атомного и ионного состава приповерхностной плазмы и образования радикалов АЮ в глубине кратера исследована методом многоканальной атомно-эмиссионной спектроскопии при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на пластинку алюминиевого сплава АД1 (1013) толщиной 1 мм от их энергии ($15 \div 60$ мДж), изменения временного интервала между ними ($1 \div 20$ мкс), а также плотности мощности путем расфокусировки воздействующего излучения. Зависимости энергии импульсов излучения от энергии накачки и задержки приведены в таблице.

Зависимость энергии импульсов излучения (в мДж) первого и второго канала от энергии накачки и задержки

Задержка, мкс	Энергия накачки, Дж							
	10	11	12	13	14	15	16	17
Первый канал 130	16,8	24,6	32,0	39,1	45,7	51,9	57,7	63,1
Второй канал 130	8,2	14,8	21	26,7	32,1	37,1	41,7	45,9
140	8,6	15,2	21,3	27,1	32,4	37,4	41,9	46,1
150	8,6	15,1	21,1	26,6	31,8	36,6	41,0	45,1
160	8,4	14,7	20,6	26,1	31,2	35,9	40,2	44,1
170	8,4	14,5	20,2	25,5	30,4	34,9	39,1	42,9

Результаты и их обсуждение

Для изучения эффекта действия второго импульса на процессы в приповерхностной плазме исследована динамика свечения атомных и ионных линий алюминия при различных временных интервалах между лазерными импульсами. В качестве типичного примера на рис. 1 а приведены зависимости интенсивности атомных и ионных линий Al от величины временного интервала между импульсами. Задержка первого импульса постоянна и равна 130 мкс, и при энергии импульсов накачки 15 Дж энергия импульсов излучения для первого канала составила 51,9 и для второго – 37,1 мДж (см. таблицу). Размер пятна повреждения ≈ 50 мкм. Как видно из приведенных данных, интенсивность линий двухзарядных ионов Al III достигает максимума при временных интервалах между двоекратными импульсами порядка 10–15 мкс, в то время как для однозарядных – в интервале 5–10 мкс.

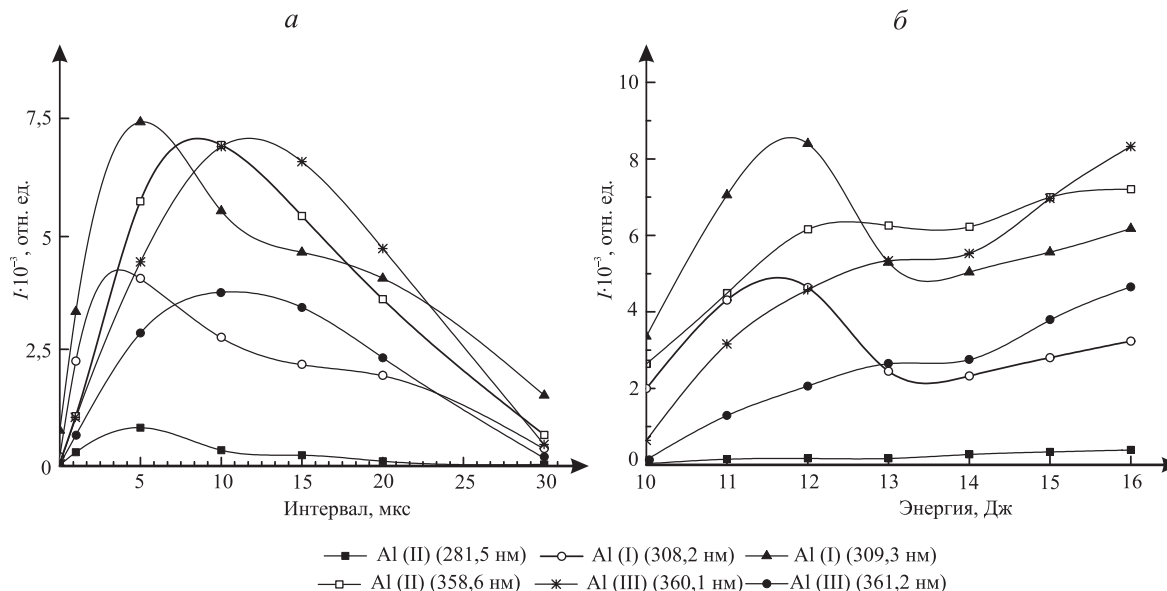


Рис. 1. Зависимости интенсивности линий алюминия: а – от временного интервала между импульсами, б – от энергии накачки

Зависимости интенсивности тех же линий от энергии накачки при постоянном временном интервале между импульсами 10 мкс приведены на рис. 1 б. Интенсивности линий двухзарядных ионов Al III монотонно увеличиваются с ростом энергии лазерного излучения и при энергии накачки 14 Дж становятся более интенсивными, чем линии однозарядных ионов.

Как известно [9, 10], наиболее важную роль в образовании ионов и нанокластеров в составе лазерной плазмы играют процессы ионизации и рекомбинации ионов. Процессы ионизации определяются как плотностью потока лазерного излучения и потенциалом ионизации атомов, составляющих лазерную мишень, так и диаметром пятна фокусировки [2].

Для изучения влияния размера пятна облучения на процессы плазмообразования и состав плазмы исследованы зависимости интенсивности тех же линий от параметра расфокусировки. Расфокусировка осуществлялась смещением образца на ± 8 мм от точного расстояния фокусировки с шагом через 1 мм. Теоретически рассчитанная площадь пятна фокусировки при этом изменяется от 0,003 до 1,85 мм², экспериментальная площадь пятна поражения – от 0,02 до 0,7 мм². Измерения проводились с помощью микроинтерферометра МИИ-4. Из результатов, представленных на рис. 2, видно, что интенсив-

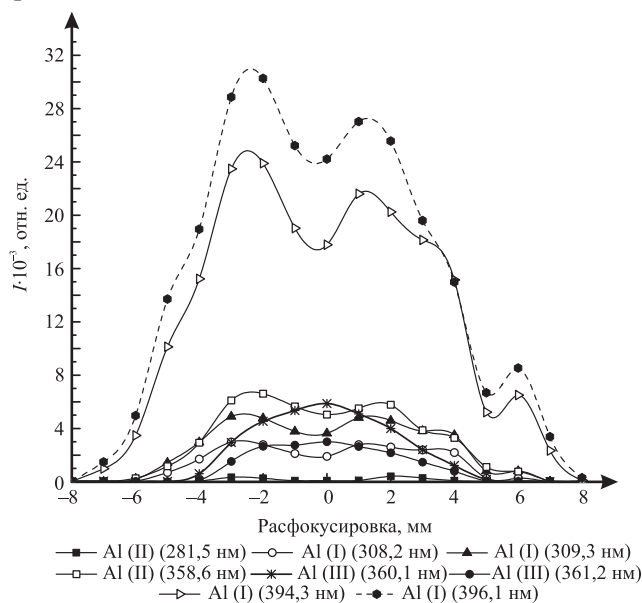


Рис. 2. Зависимость интенсивности линий Al от параметра расфокусировки

ность линий двухзарядных ионов максимальна при точной фокусировке, в то время как однозарядных ионов и атомов – при расфокусировке на ± 1 мм.

Наблюдаемое увеличение эмиссии двукратно ионизованных атомов Al III при точной фокусировке может быть связано с возрастанием эффективности взаимодействия второго лазерного импульса с поверхностью мишени, приводящим к росту количества локально испаренного вещества и улучшению условий его возбуждения в присутствии нанокластеров и плазмы от первого импульса. При температуре лазерной плазмы в области искры порядка нескольких десятков электрон-вольт вещество атомизируется, ионизируется, возбуждаются практически все атомарные и ионные переходы. На первой стадии, совпадающей по времени с действием на плазму излучения второго импульса, лазерная искра имеет спектральные линии, принадлежащие многократно ионизованным атомам, в том числе и лежащим в рентгеновской области [11]. После прекращения лазерного импульса на протяжении нескольких микросекунд плазма расширяется, остывает и затем излучает спектры нейтральных, одно-, двух-, трехкратно ионизованных атомов в зависимости от элемента [12]. Так, в [13] показано, что для ионов Al XII и Al XIII время связанно-связанных разрешенных переходов составляет порядка 10^{-12} с,

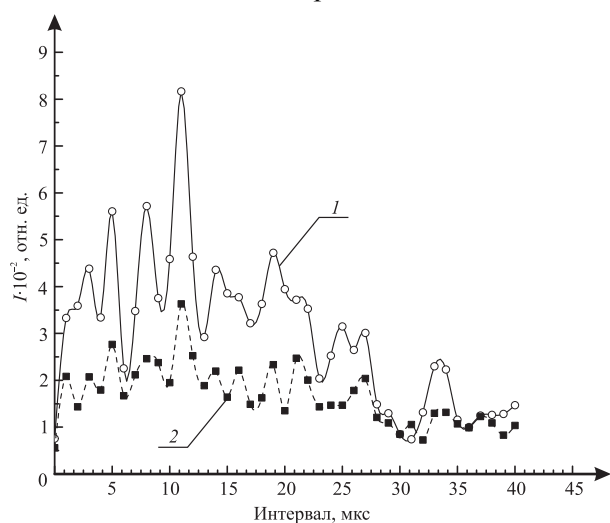


Рис. 3. Зависимость интенсивности полос (484,22 нм – 1, 486,64 нм – 2) в спектрах AlO от интервала между импульсами

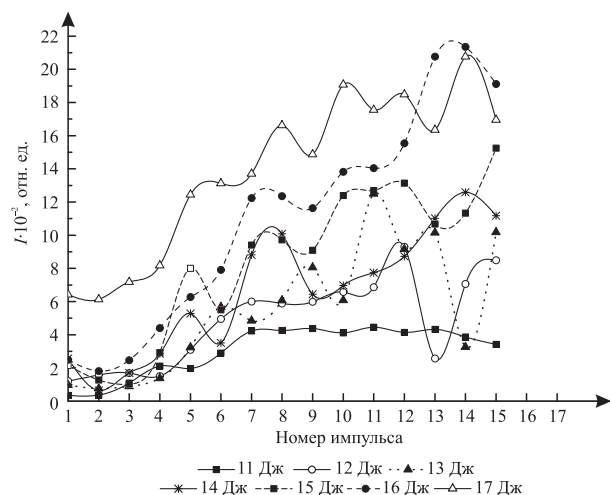


Рис. 4. Зависимость интенсивности полосы 484,22 нм от номера импульса при различных энергиях импульсов

В то же время при энергии накачки 16 Дж при 13–14-м импульсах интенсивность полос существенно увеличивается и сравнивается по эффективности образования радикалов с более высокой энергией импульсов.

Наличие резкого временного порога скорости образования радикалов AlO указывает на то, что причину наблюдаемых явлений необходимо искать в особенностях плазмообразования внутри доста-

тогда как плазма излучает в течение нескольких десятков микросекунд после импульсов наносекундной длительности [14].

Следует отметить, что в связи с тем, что все процессы проходят в воздушной атмосфере, естественно ожидать, что на каких-то стадиях процесса возможно образование молекулярных комплексов алюминия с кислородом, азотом и т. д.

Динамика образования одного из продуктов взаимодействия атомов алюминия с кислородом радикала AlO изучалась нами по эмиссионным спектрам этой молекулы. Наиболее интенсивными электронно-колебательными полосами в эмиссионных спектрах являются полосы с длиной волны 484,21 и 464,82 нм [15, 16].

Динамика образования AlO исследовалась при воздействии серии одиночных и сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевую мишень. На рис. 3 в качестве примера приведена зависимость интенсивности полос (484,22 и 486,64 нм) в спектрах AlO от интервала между импульсами при их энергии 55 мДж и воздействии на предварительно оксидированную поверхность алюминия (сумма трех импульсов).

Наибольшая интенсивность полос наблюдается при интервале между импульсами порядка 10 мкс. С использованием указанного интервала нами проведено исследование зависимости процесса образования радикалов AlO от энергии и номера воздействующего на мишень импульса (рис. 4).

Как видно из данных, процесс образования радикалов AlO существенно увеличивается с ростом энергии импульсов и особенно с глубиной кратера. В случае малой энергии импульсов накачки (11–12 Дж) интенсивность полос в спектрах начиная с 7-го импульса перестает сильно изменяться.

точно глубокого канала. Процесс плазмообразования в воздушной среде существенно усложняется из-за явления последействия, практически неизбежного при формировании глубоких отверстий сдвоенными импульсами, что вызывается накоплением аблированных микрочастиц и кластеров в атмосфере образующихся полостей [17]. При этом воздействие через небольшой интервал времени последующего импульса приводит к низкороговому оптическому пробую воздуха, насыщенного микрочастицами металла, и появлению одновременно двух разнесенных в пространстве плазменных образований. Одним из них является обычный факел лазерной плазмы на аблируемой поверхности и затем на дне формируемого отверстия, а другим – плазменно-пылевое облако на оси лазерного пучка, но отстоящее от поверхности на определенное расстояние. В этом случае появление плазменно-пылевой области приводит, с одной стороны, к дополнительной экранировке, а с другой, по видимому, более важной, – к созданию высокотемпературного плазменного облака высокого давления, разлетающегося преимущественно по направлению отверстия (кумулятивный эффект). Этот эффект и обуславливает увеличение скорости пробивки по сравнению с одиночными или редко повторяющимися импульсами. Так, к примеру, в [17, 18] скорость пробивки составляет менее 1 мкм/имп. при сравнимых плотностях мощности одиночного импульса в режиме редко повторяющихся импульсов, что примерно на порядок меньше (≈ 10 мкм/имп.), чем для высокой частоты повторения ($10 \div 200$ кГц).

Подтверждением указанного механизма может служить и тот факт, что при увеличении задержки между импульсами скорость пробивки отверстия уменьшается [19]. Результаты этих экспериментов позволяют полуколичественно определить среднее время существования и средний размер микрочастиц металла, образующихся в воздушной среде канала.

Произведем оценку параметров газовой среды в аблируемом канале, приняв к рассмотрению несколько фаз процесса, включающих: разлет аблированных и сконденсировавшихся частиц после первого импульса, взаимодействие второго импульса с указанными продуктами, разлет плазменного факела за время лазерного воздействия, дальнейшее расширение плазменной области за счет разницы давлений внутри ее и снаружи, последующее остывание нагретого газа вблизи аблированной поверхности. Для типичных в эксперименте значений интенсивности лазерных импульсов $q \approx (1 \div 5) \cdot 10^9$ Вт/см² скорость разлета и температура плазмы во второй фазе достигают значений $3 \cdot 10^6$ см/с и $3 \cdot 10^5$ К [17, 18, 20]. С учетом скорости и продолжительности импульса облучения получаем, что к концу этой фазы протяженность плазменного факела при одномерном расширении составила бы 0,45 мм, что сравнимо с длиной канала. В результате этого за время действия второго лазерного импульса плазма достигает поверхности образца. После окончания действия лазерного импульса плазменная область продолжает расширяться за счет запасенной в ней энергии и давления и прекращает после достижения внутри ее давления, равного атмосферному. Образуется резко ограниченная и относительно долгоживущая область горячего газа вблизи облученной поверхности.

Время формирования и максимальный радиус горячей области, определенные в [17], составляют 2 мкс и 0,6 мм соответственно. Указанные значения неплохо коррелируют с наблюдаемым в нашем случае резким изменением скорости пробоя при времени задержки между импульсами около 4 мкс [19] и началом значительного подъема интенсивности полос АЮ (см. рис. 3).

Следует также подчеркнуть, что примерно с 4-го импульса температура, оцененная по отношению интенсивности полос (рис. 5), имеет наименьшие колебания.

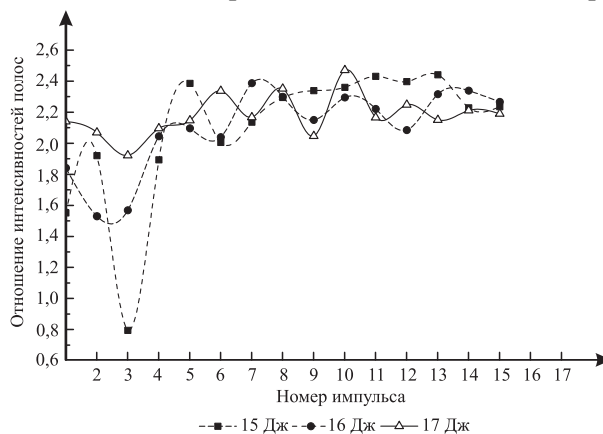


Рис. 5. Зависимость отношения интенсивности полос 484,22 и 486,64 нм от номера импульса при различных энергиях импульсов

* * *

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности многокомпонентной мишени, при воздействии на нее двух последовательных импульсов на поверхность показали возможность контроля и управления характеристиками плазмы. Определены временные интервалы между импульсами ($5 \div 15$ мкс) энергии

и параметры расфокусировки излучения, обеспечивающие возможность получения необходимых концентраций одно- или двукратно ионизированных атомов алюминия для формирования металлических нанокластеров. Также из приведенных результатов видно, что последовательное воздействие на мишень серии сдвоенных лазерных импульсов с временным интервалом между ними 10 мкс приводит к существенному увеличению поступления радикалов АЮ в плазму.

В целом положительные результаты первых экспериментов следует рассматривать в качестве основы для дальнейшей работы по усовершенствованию процесса безвакуумного лазерного напыления и оптимизации технологических параметров. Возможно также существенное расширение круга осаждаемых покрытий, включая, например, и такие, как нитрид алюминия, получение которых предполагает химическое взаимодействие испаряемых частиц мишени с окружающим газом.

1. Жерихин А. Н. // Итоги науки и техники. Сер. Проблемы лазерной физики. М., 1990.
2. Сухов Л. Т. Лазерный спектральный анализ. Новосибирск, 1990.
3. Кононенко Т. В., Конов В. И., Лубнин Е. Н., Даусингер Ф. // Квант. электроника. 2003. Т. 33. № 3. С. 189.
4. Воробьев В. С. // УФН. 1993. Т. 163. № 12. С. 51.
5. Веренич П. И., Гончаров В. К., Козадаев К. В. // Актуальные проблемы физики твердого тела: Сб. докл. Междунар. науч. конф., Минск, 20–23 окт. 2009 г. Мн., 2009.
6. Гончаров В. К., Козадаев К. В. // Инж.-физ. журн. 2010. Т. 83. № 1. С. 80.
7. Гончаров В. К., Козадаев К. В., Маркевич М. И. и др. // Там же. 2008. Т. 81. № 2. С. 206.
8. Гончаров В. К., Козадаев К. В., Пузырев М. В., Славашевич Д. Л. // Там же. С. 211.
9. Каск Н. Е., Мичурин С. В., Федоров Г. М. // Квант. электроника. 2003. Т. 33. № 1. С. 57.
10. Крайнов В. П., Смирнов М. Б. // УФН. 2000. Т. 170. № 9. С. 969.
11. Пресняков Л. П., Шевелько А. П. // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 36. Вып. 2. С. 38.
12. Бураков В. С., Боханов А. Ф., Неделько М. И., Тарасенко Н. В. // Квант. электроника. 2003. Т. 33. № 12. С. 1065.
13. Вергунова Г. А., Иванов Е. М., Розанов В. Б. // Там же. № 2. С. 105.
14. Беспалов В. Г., Ефимов Ю. Н., Ютанова Е. Ю. // Науч.-техн. вестн. ИТМО. СПб., 2004. Вып. 13. С. 55.
15. J. Hermann and C. Dutuquet // J. Phys. D: Appl. Phys. 1999. Vol. 32. P. 2707.
16. Rohwetter Ph., Mejean I. Ju. G., Stehnaszczyk K. et al. // J. Anal. At. Spectrom. 2004. Vol. 19. P. 437.
17. Климентов С. М., Гарнов С. В., Конов В. И. и др. // Тр. ИОФ им. А. М. Прохорова РАН. 2004. Т. 60. С. 13.
18. Гарнов С. В., Климентов С. М., Конов В. И. и др. // Квант. электроника. 1998. Т. 25. № 1. С. 45.
19. Фадаиян А. Р. (Иран), Зажогин А. П. // Вестн. БГУ. Сер. 1. 2009. № 2. С. 14.
20. Буфетов И. А., Кравцов С. Б., Федоров В. Б. // Квант. электроника. 1996. Т. 23. № 5. С. 535.

Поступила в редакцию 15.03.11.

Ахмад Реза Фадаиян – аспирант кафедры лазерной физики и спектроскопии. Научный руководитель – А. П. Зажогин.

Чинь Нгок Хоанг – аспирант кафедры лазерной физики и спектроскопии. Научный руководитель – А. П. Зажогин.

Анатолий Павлович Зажогин – доктор физико-математических наук, профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии.