

УДК 533.9; 621.793.6

Е.С. ВОРОПАЙ, К.Ф. ЕРМАЛИЦКАЯ

ДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ В ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ ПЛАЗМЕ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ЛАТУННЫХ СПЛАВОВ ТИПА ЛС ОДИНОЧНЫМИ И СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

In this work the dynamics of the processes in surface plasma was investigated. This plasma was excited by laser ablation of copper alloys with single or double laser pulses. To analyze processes which took place in the plasma we investigated influences of relative intensities on time delay of laser pulses, number of pulses and the temperature of the plasma.

Лазерная абляция твердых тел наносекундными импульсами умеренной интенсивности обычно сопровождается образованием низкотемпературной плазмы, в которой может поглощаться значительная часть энергии лазерного импульса, что влияет как на эффективность процессов абляции, так и на характеристики лазерного факела. Поскольку параметры, определяющие оптическую толщину плазмы, сильно изменяются в течение одиночного импульса и особенно пары сдвоенных импульсов, строгое описание динамики процессов поглощения излучения является исключительно сложной задачей. Вследствие сильной температурной зависимости коэффициента поглощения поверхности и низкотемпературной плазмы даже незначительное нагревание поверхности образца и приповерхностной плазмы при поглощении части лазерной энергии импульса приводит к более эффективному поглощению оставшейся части первого и даже второго импульса, если он следует с малым интервалом после первого (1÷20 нс). Вопрос о связи между составами приповерхностной лазерной плазмы и исходного образца сплава, лежащей в основе количественного спектрального анализа, еще недостаточно изучен из-за сложности и многообразия процессов, происходящих при взаимодействии мощного импульса лазерного излучения с поверхностью и приповерхностной плазмой [1–3]. Так, под действием моноимпульсного лазерного излучения различной плотности мощности могут происходить процессы испарения, эрозии, терморазложения вещества, оптического пробоя приповерхностной плазмы и т. д. [4–5]. Основная доля лазерной энергии поглощается не на поверхности образца, где образуется кратер, а в эрозийном факеле, где кроме плазмы и паров присутствует жидкокапельная фаза материала мишени, существенно влияющая на оптические параметры эрозийного факела. Поглощение лазерного излучения в эрозийном факеле приводит к образованию частиц размером 100÷200 нм в концентрации 10^{10} – 10^{12} см⁻³ [6]. Воздействие на сложный состав приповерхностной лазерной плазмы второго импульса, следующего с небольшой задержкой относительно первого, еще больше осложняет динамику процессов.

Без детального знания состава продуктов эрозии, механизмов и условий их образования невозможно максимально полно реализовать возможности применения лазеров в атомно-эмиссионной спектроскопии. Следует при этом отметить, что состав пара и ионной компоненты плазмы может отличаться от элементного состава пробы вследствие разных значений атомизации различных элементов и их ионизации. Из-за испарения элементов поверхностный слой может обогащаться менее летучими и обедняться летучими элементами до наступления равновесия в этом процессе, что может привести прежде всего к изменению состава поверхности образца и, как следствие, к увеличивающемуся несоответствию составов исходного образца и продуктов испарения и ионизации с эродируемой поверхностью. Очень важно в этой связи знать степень влияния эрозии пробы на состав парогазового облака.

Динамика процессов в приповерхностной плазме, поглощающей излучение, исследовалась методом атомно-эмиссионной спектроскопии при воздействии сдвоенных импульсов с различной плотностью энергии излучения ($100 \div 1000$ Дж·см⁻²). Зависимость энергии импульсов излучения от энергии накачки и времени задержки приведена в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость энергии импульсов излучения от энергии накачки и времени задержки между сдвоенными лазерными импульсами

Время задержки, мкс	Энергия накачки, Дж						
	10	11	12	13	14	15	16
	Средняя энергия импульса, мДж						
0	17	28,5	39,5	50	60,5	71,5	84
10	22	32,5	44,5	57,5	69	80,5	93
20	26,5	38	51	64	75	86	97,5
30	30	42	54,5	66,5	78,5	89	100
40	32	44	56,5	68	79,5	90	102
50	34	45,5	59	71	81,5	92	102
60	34,5	46,5	57,5	68	78	88,5	99

При проведении исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. В качестве источника возбуждения плазмы применялся двухимпульсный неодимовый лазер, который может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц на длине волны $\lambda=1064$ нм. Длительность импульсов ≈ 15 нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться с шагом $\Delta t=1$ мкс, энергия накачки лазера – в пределах от 8 до 16 Дж, энергия импульса – от 10 до 100 мДж. Лазерное излучение фокусировалось на образец с помощью ахроматического конденсора, фокусное расстояние которого 100 мм. Размер пятна фокусировки составляет примерно 50 мкм. Свечение плазмы собиралось на входные щели двух спектрометров типа SDH-1. Спектр регистрировали с помощью ПЗС-линеек TCD 1304 AP (3648 пикселей). Запуск системы регистрации спектра осуществлялся синхронно с приходом второго импульса. Все эксперименты проводились в атмосфере воздуха при нормальном атмосферном давлении.

Динамика процессов изменения температуры плазменного облака оценивалась по отношению относительных интенсивностей линий меди, цинка, алюминия и свинца. Объектом исследования являлись стандартные образцы латунных сплавов типа ЛС № 150, № 152, № 157 и № 160, содержание названных элементов в которых приведено в табл. 2.

Таблица 2

Среднее содержание элементов в стандартных образцах типа ЛС № 150, № 152, № 157 и № 160, %

Элемент	Рb	Al	Cu	Zn
№ образца				
150	0,429	0,198	58,74	37,8
152	1,07	0,387	60,81	36,3
157	2,90	0,291	63,63	30,5
160	2,45	0,118	73,90	22,3

Динамика изменения относительных интенсивностей спектральных линий меди и цинка в зависимости от временного интервала между сдвоенными лазерными импульсами схожа, однако имеется ряд особенностей. На рис. 1 для примера приведена динамика относительных интенсивностей спектральных линий Cu $\lambda=324,754$ нм и Zn $\lambda=334,484$ нм для стандартного образца № 152 при энергиях накачки 12 и 15 Дж (энергии импульса излучения составляли 30 и 55 мДж соответственно). Аналогичного вида зависимости наблюдались и для относительных интенсивностей спектральных линий элементов других исследованных стандартных образцов.

Было установлено, что при задержке прихода второго импульса в интервале $\Delta t=0 \div 1$ мкс относительная интенсивность как спектральных линий меди, цинка (основные компоненты латунных сплавов), так свинца и алюминия («третьи» элементы, концентрация которых в сплавах значительно меньше концентрации меди и цинка) возрастает приблизительно на порядок. При дальнейшем увеличении временного интервала между сдвоенными лазерными импульсами относительная интенсивность продолжает возрастать, причем максимальная интенсивность линий всех элементов наблюда-

ется при $\Delta t=11\div 12$ мкс и энергии накачки 12 Дж и $\Delta t=14\div 15$ мкс при 15 Дж. Дальнейшее увеличение временного интервала между сдвоенными лазерными импульсами приводит к уменьшению относительной интенсивности примерно на 20 %. Однако увеличение энергии накачки с 12 до 15 Дж (увеличение энергии лазерного импульса в 2 раза) вызывает рост относительной интенсивности спектральных линий цинка и алюминия на 30 %, в то время как относительная интенсивность спектральных линий меди заметно возрастает (15÷20 %) лишь при временных интервалах более $\Delta t=12$ мкс.

Как известно, общая характеристика интенсивности линий в спектрах определяется такими параметрами, как температура плазмы, энергия возбуждения уровня и концентрация излучающих частиц. При увеличении невысоких температур интенсивность линий в спектре сначала возрастает, а затем после достижения определенного максимума начинает снижаться. Это связано с процессами ионизации, которые при повышении температуры идут более интенсивно за счет присутствующих в плазме нейтральных атомов. В связи с этим для более детального исследования механизмов наблюдающегося изменения интенсивностей линий в спектрах сплавов проведена оценка колебания температуры лазерной плазмы при разных химических составах образцов и условиях лазерного воздействия.

Метод определения температуры плазмы основан на предположении, что при атмосферном давлении имеет место локальное термодинамическое равновесие (ЛТР), что позволяет использовать для описания процессов возбуждения и ионизации формулы Больцмана и Саха. Подставляя значения энергии, статистического веса и вероятности переходов для спектральных линий Cu $\lambda=510,554$ нм и Cu $\lambda=515,324$ нм, получаем следующую формулу для определения температуры плазмы:

$$T = \frac{11945}{1,826 + \lg \frac{I_{510}}{I_{515}}},$$

где I_{510} , I_{515} – относительная интенсивность соответствующих спектральных линий.

На рис. 2 для примера приведена динамика температуры плазмы при лазерной абляции стандартного образца латунных сплавов № 157 при воздействии одиночных и сдвоенных импульсов.

Из приведенных данных видно, что при задержке прихода второго импульса в интервале $0\div 1$ мкс происходит возрастание температуры с 6600 до 7400 °С, в диапазоне $1\div 5$ мкс температура плазмы падает примерно на 400 °С до значения 6900 ± 50 °С, при дальнейшем увеличении задержки между сдвоенными лазерными импульсами вплоть до 20 мкс температура плазмы практически не изменяется. Увеличение энергии накачки с 12 до 15 Дж соответствует возрастанию энергии лазерного импульса в 2 раза, что приводит к росту температуры плазмы в среднем на 100 °С.

Наблюдаемое на рис. 2 примерное постоянство температуры для задержек $\Delta t=6\div 20$ мкс хорошо коррелирует с приведенным на рис. 1 относительным постоянством интенсивностей линий. При малых задержках прихода второго импульса по отношению к первому на интенсивность линий будут накладываться также эффекты, вызванные процессами эрозии и экранировки испаряемой поверхности парогазовым потоком. Главную роль в тепловом балансе кластерной плазмы играют атомы буферного газа и плазменные электроны, поэтому поверхность кластера прогревается до температуры выше газовой, но ниже электронной.

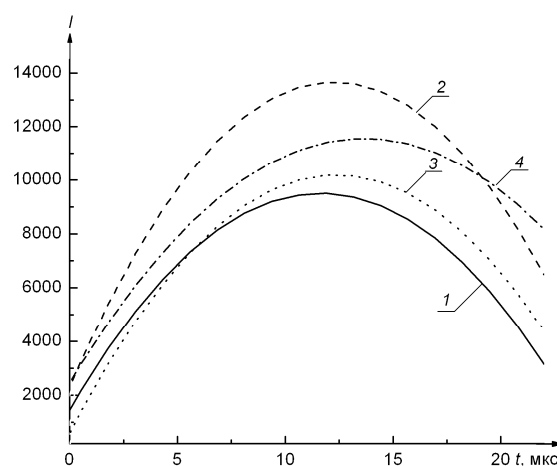


Рис. 1. Динамика относительной интенсивности спектральных линий для стандартного образца № 152: 1 и 2 – Zn $\lambda=334,484$ нм и 3 и 4 – Cu $\lambda=324,754$ нм при энергии накачки 12 и 15 Дж соответственно

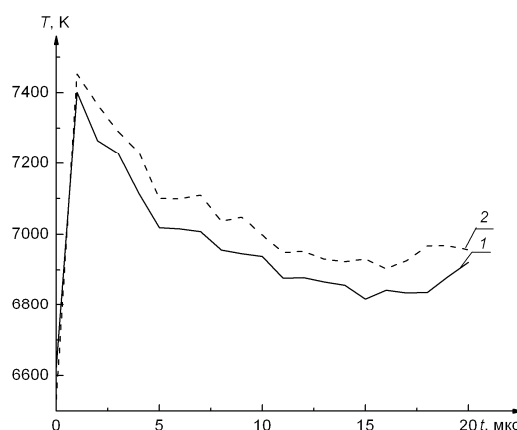


Рис. 2. Динамика температуры плазмы при лазерной абляции сдвоенными лазерными импульсами образца № 157 с энергией накачки: 1 – 12 Дж и 2 – 15 Дж

Для оценки возможного изменения состава парогазового облака была исследована динамика поступления вещества (меди, цинка, свинца) из стандартных образцов сплавов типа ЛС № 150, № 152, № 157 и № 160 при последовательном воздействии 50 сдвоенных лазерных импульсов на точку при различных временных задержках между импульсами.

Было установлено, что общая интенсивность спектров элементов при задержке 0 мкс, соответствующей одиночному импульсу увеличенной мощности, уменьшается в 2 раза в течение первых двух импульсов, а на протяжении последующих импульсов относительная интенсивность спектральных линий всех исследуемых элементов испытывает флуктуации, составляющие приблизительно 20 % от среднего значения интенсивности линии. Причем относительная интенсивность линии $\text{Cu } \lambda = 324,754 \text{ нм}$ больше относительной интенсивности линии $\text{Zn } \lambda = 334,484 \text{ нм}$. При увеличении временной задержки до $\Delta t = 10 \div 11 \text{ мкс}$ прекращается падение относительной интенсивности линий в течение первых двух импульсов, однако, если средняя интенсивность линий цинка увеличивается с числом импульсов, то этот показатель для меди остается приблизительно на одном уровне. Относительная интенсивность линии $\text{Cu } \lambda = 324,754 \text{ нм}$ в течение всех 50 импульсов меньше относительной интенсивности линии $\text{Zn } \lambda = 334,484 \text{ нм}$. При дальнейшем увеличении времени задержки между сдвоенными лазерными импульсами в течение первых 7 импульсов относительная интенсивность линии меди больше, чем цинка, в следующем интервале (8–15 импульсов) интенсивность примерно одинакова, а по мере увеличения глубины кратера под воздействием лазерных импульсов относительная интенсивность спектральных линий меди падает значительно быстрее, чем цинка.

Установлено, что при увеличении времени задержки между сдвоенными лазерными импульсами отношение интенсивностей линии цинка к линии меди растет по мере увеличения числа импульсов. При нулевой задержке это отношение практически не изменяется.

Остановимся кратко на интерпретации полученных результатов. При воздействии лазерного излучения с плотностью мощности более 10^8 Вт/см^2 на поверхность металла эрозия и терморазложение вещества мишени ведут к образованию парогазового потока. Поглощение лазерного излучения парогазовым облаком обусловлено тормозным поглощением при $T = 10000 \div 20000 \text{ К}$ и сопровождается появлением капельной фракции при температуре плазмы порядка $9000 \div 5000 \text{ К}$. Плазма с конденсированной дисперсной фазой – слабо ионизированный газ, содержащий твердые или жидкие частицы размером $10^{-9} \div 10^{-5} \text{ м}$, присутствующие в объеме практически любой низкотемпературной плазмы как результат конденсации парогазовой фазы и распыления мишени. Находящиеся в факеле частицы, образовавшиеся после воздействия первого импульса, при движении навстречу второму лазерному импульсу испаряются или доиспаряются на определенном расстоянии от поверхности мишени. Процесс образования пара и мелкодисперсной твердо- и жидкокапельной фазы в эрозийном факеле зависит как от оптических и теплофизических свойств сплава, так и от индивидуальных свойств его элементов. Так, к примеру, цинк, входящий в состав латуни, может испаряться в вакуум уже при $T = 700 \div 800 \text{ К}$, т. е. при температурах, значительно меньших, чем в паровом облаке. Поступление продуктов лазерной эрозии изменяется в пространстве и во времени в соответствии с механизмом формирования кратера. Параметры кратера зависят от физических свойств материала образца и плотности мощности лазерного излучения. По мере увеличения глубины кратера пространственный угол вылета частиц будет уменьшаться, т. е. эффективная концентрация атомов элементов, формирующая интенсивность линий в спектре, при этом будет увеличиваться.

Таким образом, на основании проведенных экспериментальных исследований процессов, происходящих при лазерной абляции сплавов типа ЛС одиночными и сдвоенными лазерными импульсами, установлено, что общая интенсивность спектров элементов при временном интервале между сдвоенными лазерными импульсами $\Delta t = 0 \text{ мкс}$ ниже, чем при $\Delta t \neq 0$, на два порядка. Увеличение интервала между сдвоенными лазерными импульсами влечет возрастание относительной интенсивности спектральных линий вплоть до $\Delta t = 8 \div 12 \text{ мкс}$, при дальнейшем росте временного интервала общая интенсивность спектров латунных сплавов типа ЛС падает.

1. Сухов М. Т. // Лазерный спектральный анализ (физические принципы). Новосибирск, 1990.
2. Борискин А. И., Еременко В. М., Павленко П. А. и др. // Журн. техн. физики. 2004. Т. 74. Вып. 6.
3. Scaffid J., Angel S. M., Cremers D. A. // Analytical Chemistry. 2006. № 1. P. 25.
4. Воробьев В. С. // УФН. 1993. Т. 63. № 12. С. 51.
5. Анисимов С. И., Лукьянчук Б. С. // УФН. 2002. Т. 172. № 3. С. 301.
6. Каск Н. Е., Мичурин С. В., Федоров Г. М. // Квант. электроника. 2003. 33. № 1. С. 57.

Поступила в редакцию 17.04.08.

Евгений Семенович Воропай – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой лазерной физики и спектроскопии.

Ксения Федоровна Ермалицкая – аспирант кафедры лазерной физики и спектроскопии. Научный руководитель – Е. С. Воропай.