

02;04;07;12

О соотношении концентраций атомарных частиц разных элементов в многокомпонентной лазерной плазме

© М.П. Чучман, А.К. Шуаибов

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

(Поступило в Редакцию 12 декабря 2006 г. В окончательной редакции 20 марта 2007 г.)

По результатам эмиссионной спектроскопии лазерной эрозионной плазмы, образующейся вследствие действия импульсно-периодического инфракрасного лазерного излучения на твердую мишень из соединения CuSbS_2 , построено распределение заселенностей возбужденных состояний атомов и ионов. Проведено сравнение относительных величин концентраций атомов меди и ионов серы в лазерном факеле на расстоянии 1 и 7 mm от мишени. Показано, что при распространении лазерной плазмы от мишени наблюдается увеличение концентрации ионов серы относительно концентрации атомов меди.

PACS: 41.75.Jv, 52.38.-r

Введение

Отсутствие законченной физической картины образования лазерной плазмы и ионизированных частиц в ней обуславливает актуальность данного направления исследований. Наиболее интересны особенности появления ионов в парах при воздействии на твердотельную мишень лазерного излучения с пороговой для плазмообразования энергией и изменения качественного состава лазерной плазмы при ее распространении от мишени [1]. Режим воздействия лазерного излучения с околопороговой для плазмообразования энергией на твердое тело наиболее широко применяется в технологических целях [2]. Данный режим позволяет максимально эффективно испарять материал мишени.

Одна из наиболее важных задач количественного спектрального анализа — поиск универсального соответствия между составом мишени и плазмы, а также возможность учета факторов, вызывающих изменение состава излучающей плазмы по отношению к составу мишени. Количественный лазерный спектральный анализ многокомпонентных материалов усложняется такими процессами, как матричный эффект, атомизация вещества мишени, инконгруэнтность фазовых переходов, пространственно-временная эволюция плазмы лазерного факела, особенности образования возбужденных состояний атомов и ионов [2–5]. Все они вносят диспропорцию в соотношение количества определенного элемента в многокомпонентной мишени и величины фиксируемого эмиссионного сигнала из лазерной плазмы, образующейся при лазерной эрозии такой мишени.

В данной работе исследовано изменение соотношения между относительными величинами концентраций атомов меди и ионов серы в лазерной эрозионной плазме, полученной из соединения CuSbS_2 .

Техника и методика эксперимента

Лазерное излучение фокусировалось линзой (фокусное расстояние $F = 50$ cm) и при помощи поворотной призмы направлялось на мишень, установленную в вакуумной камере. Излучение плазмы, возникающей при действии сфокусированного лазерного излучения на мишень, направлялось с помощью линзы ($F = 11$ cm) на входную щель монохроматора MDR-2. Усредненные по времени спектры излучения участка плазмы на расстояниях 1 и 7 mm от поверхности мишени регистрировались с помощью фотоумножителя FEU-106 и самописца KSP-4 в области длин волн 200–600 nm. Более детально условия экспериментов и характеристики регистрирующей аппаратуры приведены в таблице.

Измеренная интенсивность излучения спектральных линий (R) нормировалась на спектральную чувствительность фотоумножителя (k_λ). Таким образом, можно сравнивать интенсивности излучения плазмы на разных длинах волн (I). Интенсивности излучения двух и более спектральных линий атомов или ионов отдельных элементов, входящих в состав лазерной плазмы, совместно со справочными данными по вероятностям из-

Условия эксперимента

Параметры лазерного излучения	$W = (3 - 5) \cdot 10^8$ W/cm ² ; $\lambda = 10.6$ μ m; $\tau = 20$ ns; $f = 12$ Hz
Размер облучаемой поверхности, mm	$\varnothing 0.4 - 0.5$
Давление в вакуумной камере, Pa	3–12
Разрешение монохроматора (1200 line/mm), nm	0.2
Погрешность интенсивности излучения, %	10

лучательных переходов (A) и энергиям верхних уровней (E) [6], дают возможность, согласно формулам (1)–(3), рассчитать температуру электронов (T_e) и заселенность основного состояния (N_0) определенной частицы.

При этом формулы (1) и (2) дают набор исходных m уравнений (3), с помощью которых определяются значения T_e и N_0 :

$$I = R/k\lambda, \quad (1)$$

$$N_m = \sum_i I_{mi}/A_{mi}h\nu_{mi}, \quad (2)$$

$$\ln(N_m/g_m) = \ln(N_0/g_0) + E_m(1/kT_e). \quad (3)$$

Здесь g — статистический вес уровня, $h\nu$ — энергия кванта, k — постоянная Больцмана.

Определенные таким образом концентрации частиц в основном состоянии служат базой для изучения особенностей атомизации мишени. При этом погрешность расчетов в нашем случае составляет 30 (Cu) и 50% (S), что зависит как от количества уровней, для которых удалось определить заселенность и погрешности самой заселенности, так и от отклонения экспериментально определенных величин заселенностей от рассчитанной теоретической зависимости $N(E)$ в случае достаточного количества экспериментальных данных.

Результаты и их обсуждение

В спектре излучения лазерной плазмы на базе соединения CuSbS_2 все излучение сурьмы сосредоточено на переходах с высоковозбужденных уровней атомов. Излучение серы представлено в основном ионными линиями. Лишь излучение меди наблюдается с возбужденных состояний атомов, энергии которых находятся в диапазоне 4–8 eV [7].

Распределение возбужденных состояний атомов и ионов по энергиям для лазерной плазмы соединения CuSbS_2 представлено на рис. 1. Недостаток данных для атомов серы не позволил построить распределение и для них. Можно отметить только гораздо меньшее значение интенсивности излучения для атомов серы по сравнению с ионами. При таком виде спектров излучения лазерной плазмы на базе соединения CuSbS_2 можно предположить, что основное количество серы и сурьмы находится либо в ионизированном состоянии, либо в составе молекул и радикалов. Найденное по распределению заселенностей возбужденных состояний соотношение количества частиц многокомпонентной плазмы в основном состоянии на расстоянии 7 mm от мишени можно выразить следующим образом: $\text{Cu/Sb/S}^+ = 1/0.03/0.7$.

Сравнив соотношение концентраций частиц плазмы со стехиометрическим соотношением концентраций элементов в мишени $\text{Cu/Sb/S} = 1/1/2$, видим, что в плазме должны присутствовать молекулы и радикалы. В состав радикалов предположительно входят в основном сера и сурьма. Сурьма в атомарном состоянии характеризуется меньшей температурой, чем сера и медь, что может

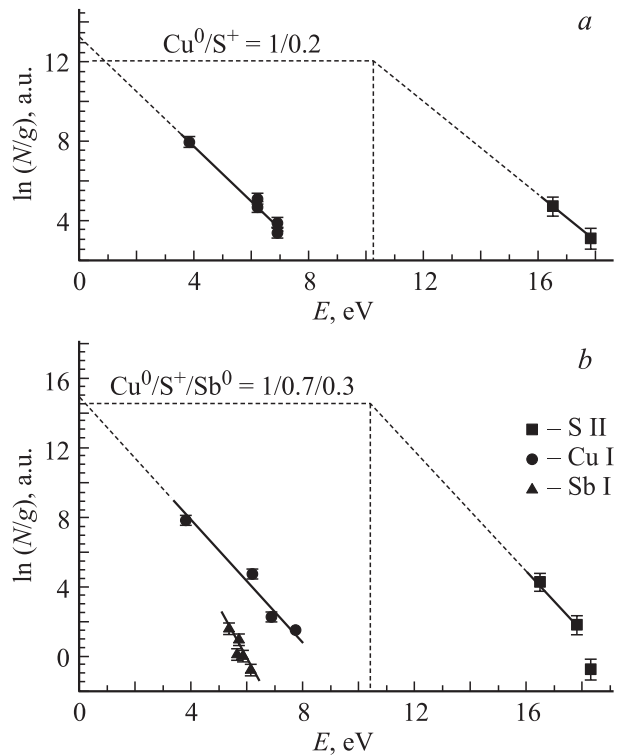


Рис. 1. Соотношение между относительными величинами концентраций частиц лазерной плазмы, полученной из твердотельной мишени, состоящей из соединения CuSbS_2 , при расстоянии от мишени 1 (a) и 7 mm (b).

указывать на ее преимущественное расположение на заднем фронте плазменного факела, где температура значительно ниже, чем на переднем фронте [8]. Для корректного сравнения заселенности основного состояния частиц Cu, Sb, S^+ сначала распределение заселенностей возбужденных состояний для атомов сурьмы приводилось к температуре, которой отвечает распределение заселенностей возбужденных состояний атомов меди и ионов серы, после чего уже проводилось сравнение.

Соединение CuSbS_2 химически стабильно в обширном интервале температур, и его фазовые переходы являются конгруэнтными [9]. Поэтому данную специфику состава плазмы нужно отнести к следствиям специфики образования многокомпонентной плазмы при воздействии инфракрасного лазерного излучения. Типичная температура и концентрация плазмы лазерного факела в таких условиях [10] не способствует конденсации частиц в ней, а основными процессами, приводящими к наблюдаемому изменению концентраций, на наш взгляд, являются особенности атомизации мишени и специфика взаимодействия лазерного излучения с парами, содержащими значительное количество молекул соединения CuSbS_2 .

Мы качественно можем представить схему образования излучающих частиц плазмы как действие на молекулу лазерного излучения, что приводит к ее ионизации.

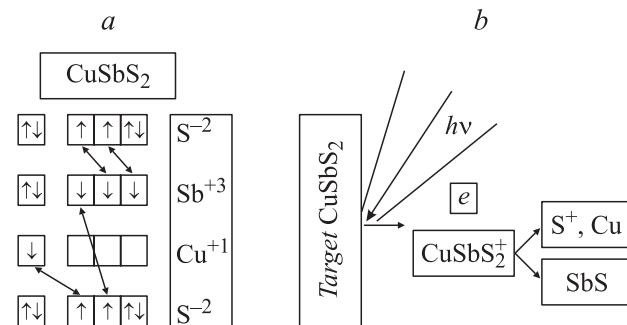


Рис. 2. Схема образования ковалентных химических связей в молекуле соединения CuSbS_2 (a) и вероятная схема образования излучающей части лазерной плазмы, полученной из данного соединения (b).

В валентном приближении такую молекулу в структуре твердого тела можно представить как состоящую из ионов S^{2-} , Sb^{3+} , Cu^{1+} . Химические связи в данной молекуле являются ковалентными, поэтому вследствие специфики строения молекулы (рис. 2, a) электроны, принадлежащие сере, отрываются. Распад теперь уже ионизированной молекулы приводит к несоблюдению соответствия между иерархией энергий ионизации элементов, составляющих соединение, и составом ионов многокомпонентной плазмы. В зависимости от того, от какого из двух ионов серы, принадлежащих молекуле CuSbS_2 , будет удален электрон, можно построить несколько возможных схем распада такой молекулы. Поэтому ионизация молекулы (непосредственно в структуре твердого тела или после испарения) будет лишь начальным этапом формирования излучающей части лазерной плазмы.

Вариант схемы распада молекулы, который лучше всего подходит для объяснения экспериментальных результатов, можно описать следующим образом (рис. 2, b). Из-за обобщения электронов при формировании ковалентных химических связей в молекуле CuSbS_2 нарушение зарядового состояния такой молекулы приведет к появлению дополнительного нескомпенсированного положительного заряда. При этом, из-за ковалентности связей, атомы, составляющие молекулу, могут прекратить обмен электронами, оставшись в нейтральном состоянии. В случае удаления электрона из серы, которая химически связана с медью, потенциальное взаимодействие даст возможность выхода из состава молекулы атома меди, радикала SbS и иона S^+ .

При ионизации серы, химически связанной с сурьмой, атом меди также с наибольшей вероятностью выходит из структуры молекулы, сохраняя таким образом ее зарядовый баланс, поэтому в плазме данного соединения меди должно быть больше, нежели других элементов, пока присутствуют особенности атомизации материала мишени.

Конечно, наш полуэмпирический подход не может объяснить всех особенностей многокомпонентной плаз-

мы, но дает некоторое понимание специфики атомизации мишени и выдвигает гипотезу об одной из возможных причин специфики спектров излучения плазмы на базе мишени многокомпонентного соединения CuSbS_2 .

Кроме причин, перечисленных выше, на состав плазмы могут влиять: атомизация мишени и ее расслоение при фазовых переходах, разрушение молекул и кластеров в паровой фазе, химические реакции в лазерном факеле, а также специфика движения лазерной плазмы и перераспределение различных компонент плазмы в пространстве из-за различий в массах частиц плазмы и поперечных сечениях взаимодействия с внешним газом. Тогда разные параметры в разных пространственных частях плазмы будут вызывать несогласованность заселенностей атомов, количества молекул и радикалов. Преимущественное образование однозарядных атомарных ионов в лазерной плазме вследствие оптического пробоя паров также будет влиять на изучаемое соотношение концентраций ионов. Вместе с этим релаксационные процессы в полностью ионизированной плазме и различия в энергиях ионизации для частиц, составляющих многокомпонентную плазму, при одинаковой электронной температуре определяют отличия в концентрациях атомов.

Судя по данным рис. 1, заселение возбужденных состояний ионов серы становится более эффективным по сравнению с образованием возбужденных состояний атомов меди при движении плазмы лазерного факела, полученного из соотношения CuSbS_2 , от мишени от расстояния 1 мм до 7 мм. Таким образом, можно заключить, что в лазерной плазме, которая движется от мишени, изменяется соотношение атомарных частиц из-за выделения ионов серы из имеющихся в плазме ионизированных молекул, кластеров и радикалов, в состав которых входит сера и (или) часть лазерного факела настолько охлаждена, что перестает излучать. Причем плазма не перемешивается при движении настолько, чтобы можно было говорить о равномерном распределении всех частиц по ее объему, в противном случае уменьшение температуры никак не сказывалось бы на соотношении концентраций атомарных частиц и приводило бы к одинаковому наклону прямых, представленных на рис. 1.

Выводы

Исследовано соотношение концентраций атомов меди и ионов серы Cu/S^+ при движении лазерной эрозионной плазмы, полученной из соединения CuSbS_2 , от мишени от 1 до 7 мм. Построена схема атомизации материала мишени, соответствующая полученным экспериментально результатам. Соотношение Cu/S^+ изменяется от 1/0.2 до 1/0.7. Показано, что даже без присутствия внешнего химически активного газа в лазерной плазме могут проходить изменения соотношения концентраций составляющих ее атомарных частиц на расстояниях

от мишени, где конденсация паров маловероятна. Эта особенность, на наш взгляд, обусловлена в первую очередь спецификой атомизации мишени при воздействии на нее мощного инфракрасного импульсного лазерного излучения. Распад содержащихся в лазерной плазме кластеров, молекул и радикалов, скорее всего, приводит к наблюдаемому изменению соотношения между концентрациями атомов меди и ионов серы. Данное явление необходимо учитывать при лазерном спектральном анализе многокомпонентных соединений.

Список литературы

- [1] Vertes A., Dreyfus R.W., Platt D.E. // IBM J. Res. Develop. 1994. Vol. 38. P. 3–10.
- [2] Сухов Л.Т. Лазерный спектральный анализ. Новосибирск: Наука, 1990. 143 с.
- [3] Russo R.E., Mao X., Liu H., Gonzales J., Mao S.S. // Talanta. 2002. Vol. 57. P. 425–451.
- [4] Bandis C., Langford S.C., Dickinson J.T., Ermer D.R. // Appl. Phys. A. 1999. Vol. 69. Is. 7. P. S129–S132.
- [5] Першин С.М., Colao F. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. Вып. 17. С. 48–57.
- [6] Wiese W.L., Martin G.A. // U.S. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Nat. Stand. Ref. Data Ser. 1980. N 68. (IV). 406 p.
- [7] Шуайбов А.К., Чучман М.П., Дащенко А.И. // Опт. и спектр. 2004. Т. 97. № 4. С. 674–680.
- [8] Шуайбов А.К., Чучман М.П., Качер И.Э. // Опт. и спектр. 2006. Т. 100. № 3. С. 397–401.
- [9] Головей М.И., Ткаченко В.И., Риган М.Ю., Стасик Н.П. // Неорганические материалы. 1990. Т. 26. № 1. С. 48–50.
- [10] Шуайбов А.К., Чучман М.П. // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 11. С. 61–65.