

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ САМОПОГЛОЩЕНИЯ В ЭРОЗИОННОЙ ЛАЗЕРНОЙ ПЛАЗМЕ Ge, In, Pb, Ga, Cu НА ЕЕ СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© 2008 г. М. П. Чучман, канд. физ.-мат. наук; А. К. Шуаибов, доктор физ.-мат. наук

Ужгородский национальный университет, Ужгород, Украина

E-mail: ishev@univ.uzhgorod.ua

Исследована динамика излучения атомов из эрозионной лазерной плазмы, которое возникает при переходах из одного верхнего возбужденного состояния на несколько нижних. Обнаружены осцилляции интенсивности спектральных линий такого излучения во времени. Показано, что наблюдаемые особенности распада возбужденных состояний атомов по нескольким излучательным каналам обусловлены самопоглощением. Различие между соотношением интегральных по времени интенсивностей излучения спектральных линий для переходов с одного верхнего уровня и соотношением вероятностей таких переходов из-за самопоглощения может достигать до 15%. В случае измерений с разрешением во времени самопоглощение на заднем фронте плазмы может полностью исказить величину соотношения интенсивностей по отношению к соотношению интенсивностей, которое получено на основании вероятностей переходов.

Коды OCIS: 140.0140, 3000.0300.

*Поступила в редакцию 26.03.2008.*

### Введение

Фундаментальный научный интерес к пониманию физики процессов, которые имеют место при образовании и эволюции лазерной эрозионной плазмы, обусловлен все более широким практическим использованием лазерных технологических процессов синтеза, обработки и анализа материалов. Среди типичных применений лазерной плазмы стоит назвать синтез наночастиц [1], импульсное лазерное осаждение тонких пленок [2], генерацию коротковолнового излучения [3], источники плазмы и ионов [4], качественный и количественный химический анализ [5, 6]. Лазерный спектральный анализ с высоким пространственным и временным разрешением является одним из наиболее распространенных, простых и надежных методов диагностики количественного и качественного состава разных веществ, параметров и характеристик лазерной плазмы [6, 7]. К его преимуществам можно отнести работу с химически агрессивной средой без необходимости непосредственного контакта с ней, скорость диагностики, что делает возможным создание эффективных методов *in situ* контроля и управления лазерными технологическими процессами. Для осуществления контроля и управления лазерной обработкой и синтезом материалов с использованием излучения лазерного факела необходимо исследовать специфику формирования возбужденных частиц и особенности физики процессов в лазерной плазме, установить связь параметров ла-

зерной обработки и синтеза с излучательными характеристиками лазерной плазмы. Основными особенностями лазерной плазмы, которые влияют на ее эмиссионные характеристики и пространственно-временную динамику, выступают: состав, скорость движения, особенности введения энергии, особенности атомизации, особенности энергетического баланса, различные механизмы образования возбужденных состояний, а также особенности взаимодействия с внешним газом. Исследование особенностей излучения лазерной плазмы расширяет возможности ее диагностики, контроля и применения.

В данной работе приводятся результаты исследования особенностей распада возбужденных состояний атомов по нескольким излучательным каналам в лазерной плазме на базе мишеней из германия, меди, индия, галлия и свинца.

### Техника и методика эксперимента

Лазерная плазма формировалась при действии импульсов генерации неодимового лазера, работающего в режиме модулированной добротности, на мишень из чистого вещества германия, меди, индия, галлия или свинца. Длина волны генерации лазера составляла 1,06 мкм, длительность импульса – 20 нс, частота следования импульсов – 12 Гц. Лазерный луч при помощи поворотной призмы и линзы с фокусным расстоянием 50 см фокусировался на мишень в пятно диаметром 0,4 мм, что позво-

ляло получить удельную мощность на поверхности  $3\text{--}5 \times 10^8 \text{ Вт/см}^2$ . Плазма разлеталась в атмосферу с остаточным давлением воздуха  $3\text{--}12 \text{ Па}$ .

Излучение плазмы регистрировалось на расстоянии  $1 \text{ мм}$  (Ge, Cu) и  $7 \text{ мм}$  (Ge, In, Ga, Pb) от поверхности мишени с временным разрешением  $20 \text{ нс}$  при помощи монохроматора МДР-2, фотоумножителя “Фотон” и осциллографа С1-99. Мишень располагалась под углом  $60^\circ$  к лучу лазера, а отбор излучения проводился перпендикулярно к нему. Более детально техника эксперимента описана в работе [8].

Сравнение динамики интенсивности излучения спектральных линий на переходах из общего верхнего уровня на различные нижние, в случае если излучение наблюдается намного дольше времени жизни верхнего уровня, дает дополнительную информацию о физике процессов в плазме лазерного факела. Базируясь на измеренных временных зависимостях интенсивности излучения, возникающего при излучательном распаде возбужденных состояний атомов по нескольким каналам, была рассчитана временная зависимость заселенности верхнего возбужденного состояния

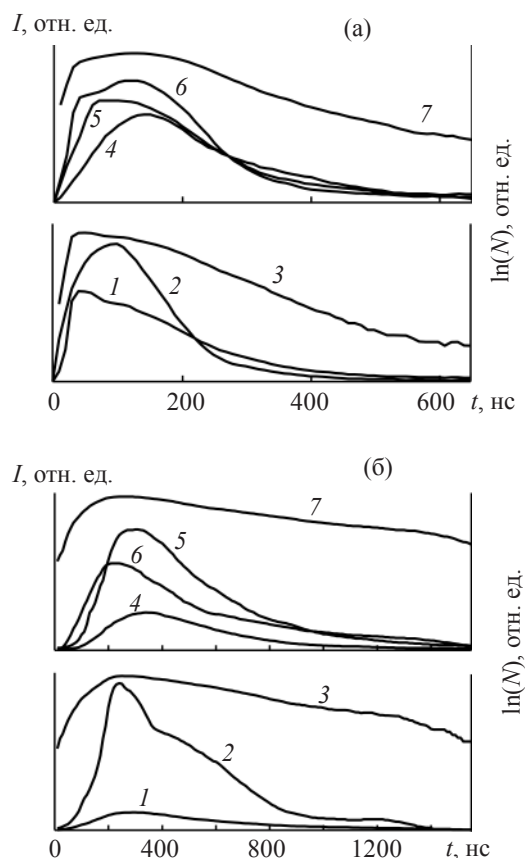
$$N = \sum_i I_i \lambda_i / A_i, \quad (1)$$

где  $I_i$  – интенсивности излучения спектральных линий атомов,  $\lambda_i$  – длины волн излучения,  $A_i$  – вероятности излучательных переходов с одного верхнего уровня на различные нижние уровни, которые обозначены индексом  $i$ . Необходимые данные для вычислений взяты из работы [9].

### Результаты и их обсуждение

Спектр излучения лазерной эрозионной плазмы германия характеризуется наличием множества спектральных линий, соответствующих переходам из одного верхнего возбужденного энергетического состояния на различные нижние энергетические состояния. Исследование осциллограмм излучения таких спектральных линий на расстоянии  $1$  и  $7 \text{ мм}$  от мишени (рис. 1) показало, что их интенсивность со временем изменяется неодинаково. Кроме того, на некоторых промежутках времени соотношение интенсивностей не отвечает соотношению вероятностей переходов для различных спектральных линий. При этом заселенность возбужденного состояния атома, с которого наблюдается несколько излучательных переходов, со временем изменяется достаточно монотонно. Изменение заселенности возбужденного состояния со временем наиболее монотонно в случае учета при расчетах величины заселенности всех наиболее интенсивных спек-

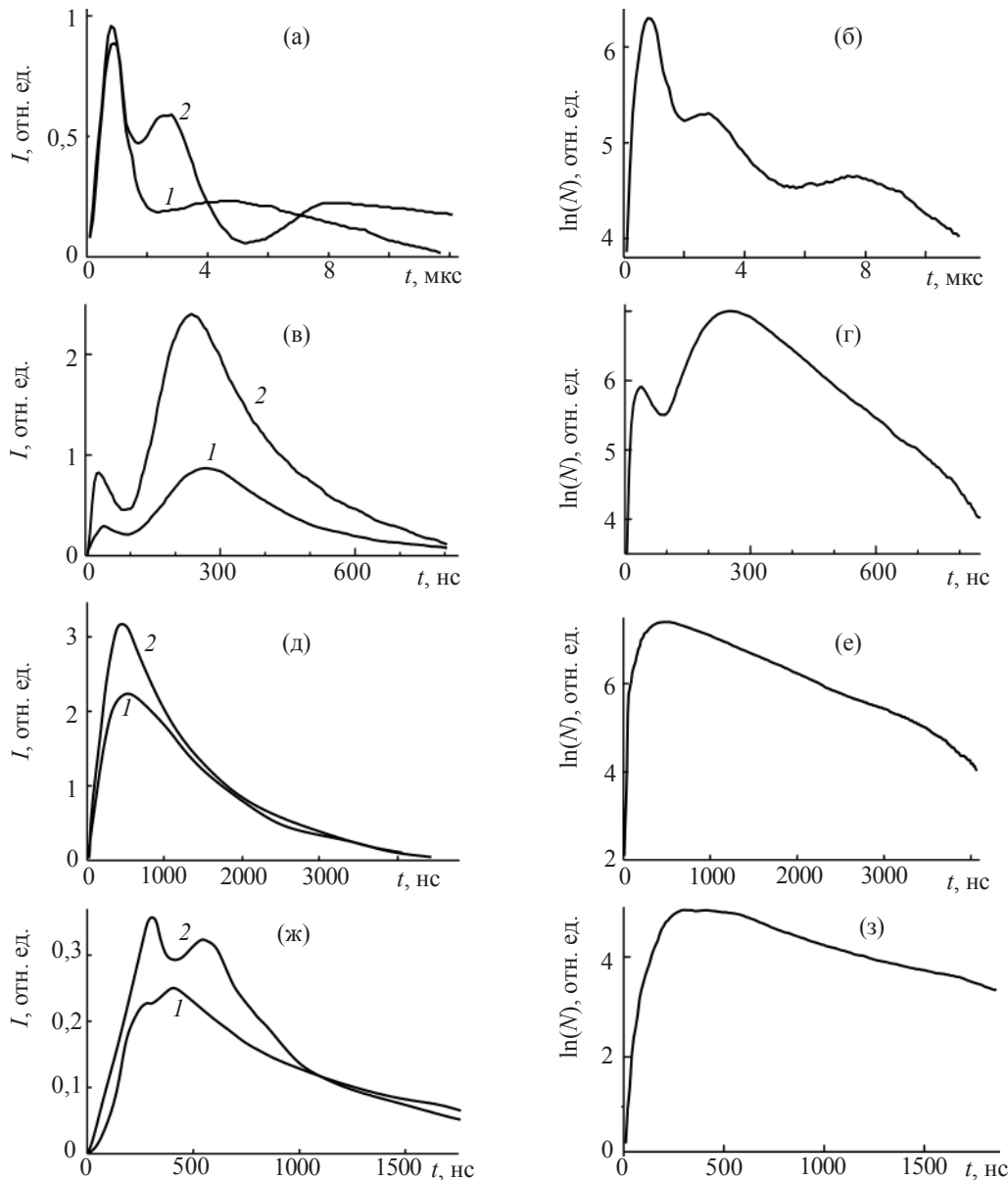
тральных линий, соответствующих переходам с данного уровня. При распространении плазмы от одного до семи миллиметров монотонность такой зависимости также увеличивается, что характерно и для осциллограмм интенсивности. На расстоянии  $1 \text{ мм}$  от мишени после резкого роста заселенности наблюдается ее незначительное изменение на протяжении примерно  $200 \text{ нс}$ . На протяжении этого времени на осциллограммах интенсивности наблюдается максимум, причем, не одновременно для различных спектральных линий. На заднем фронте осциллограмм соотношение интенсивностей вообще кардинально изменяется: наименее интенсивная спектральная линия в начальные моменты времени становится наиболее интенсивной. Значительная интенсивность излучения характерна для излучения некоторых спектральных линий с переднего и зад-



**Рис. 1.** Изменение интенсивности излучения на переходах с одного верхнего уровня и изменение заселенности этого верхнего возбужденного состояния атомов германия на расстоянии: **а** –  $1 \text{ мм}$  и **б** –  $7 \text{ мм}$  от мишени. Цифрами обозначена интенсивность излучения: 1 –  $422,7 \text{ нм}$ , 2 –  $303,9 \text{ нм}$  Ge I для переходов с уровня  $p5s \ ^1P_1$ ,  $E = 4,96 \text{ эВ}$ , заселенность которого – 3. Интенсивность излучения: 4 –  $269,1 \text{ нм}$ , 5 –  $275,5 \text{ нм}$ , 6 –  $326,9 \text{ нм}$  Ge I для переходов с уровня  $p5s \ ^3P_1$ ,  $E = 4,67 \text{ эВ}$ , заселенность которого – 7.

него фронта плазмы на расстоянии 7 мм от мишени. На расстоянии 1 мм от мишени для различных спектральных линий может наблюдаться один или два максимума на осциллограммах интенсивности, в то время как на расстоянии 7 мм от мишени зависимость интенсивности от времени более монотонна. Интересной особенностью выступает также неодинаковое количество максимумов для излучательных переходов с общего верхнего уровня. Один максимум для интенсивности излучения спектральной

линии 275,5 нм Ge I четко выделяется на фоне минимума между двумя максимумами для интенсивности излучения спектральной линии 326,9 нм Ge I. Наличие такого значительного количества особенностей при распаде возбужденного состояния атома по нескольким излучательным каналам вынудило авторов проанализировать данное явление в лазерной эрозионной плазме на основе других элементов, подчеркнув его характерные черты. Такое обобщение дает возможность судить о при-



**Рис. 2.** Зависимость от времени для интенсивности излучения атомных спектральных линий при переходах с общего верхнего уровня и изменение со временем для заселенности соответствующего верхнего возбужденного состояния в лазерной плазме индия: **а** – спектральные линии 1 – 410,2 нм, 2 – 451,1 нм In I и **б** – уровень  $6s^2S_{1/2}$  In I  $E = 3,022$  эВ, меди: **в** – спектральные линии 1 – 276,6 нм, 2 – 261,8 нм Cu I и **г** – уровень  $5p^2P_{3/2}$  Cu I  $E = 6,12$  эВ, галлия: **д** – спектральные линии 1 – 403,3 нм, 2 – 417,3 нм Ga I и **е** – уровень  $5s^2S_{1/2}$  Ga I  $E = 3,07$  эВ и свинца: **ж** – спектральные линии 1 – 364,0 нм, 2 – 405,7 нм Pb I и **з** – уровень  $p7s^3P_1$  Pb I  $E = 4,38$  эВ. Зона отбора излучения находилась в случае индия, свинца и галлия на расстоянии 7 мм от мишени, а в случае меди на расстоянии 1 мм от мишени.

Характеристики излучательных переходов с одного верхнего уровня в лазерной плазме германия, индия, галлия, свинца и меди

$\lambda$ , нм	Атом	Электр. конф.	Терм верхнего состояния	Электр. конф.	Терм нижнего состояния	$E_v$ , эВ	$E_n$ , эВ	$A$ , $10^8 \text{ с}^{-1}$
410,2	In I	6s	$^2S_{1/2}$	5p	$^2P_{1/2}$	3,02	0,00	0,56
451,1	In I	6s	$^2S_{1/2}$	5p	$^2P_{3/2}$	3,02	0,27	1,00
261,8	Cu I	5p	$^2P_{3/2}$	4s <sup>2</sup>	$^2D_{5/2}$	6,12	1,39	0,31
276,6	Cu I	5p	$^2P_{3/2}$	4s <sup>2</sup>	$^2D_{3/2}$	6,12	1,64	0,10
417,2	Ga I	5s	$^2S_{1/2}$	4p	$^2P_{3/2}$	3,07	0,1	1,03
403,3	Ga I	5s	$^2S_{1/2}$	4p	$^2P_{1/2}$	3,07	0	0,49
364,0	Pb I	p7s	$^3P_1$	6p <sup>2</sup>	$^3P_1$	4,38	0,97	0,32
405,8	Pb I	p7s	$^3P_1$	6p <sup>2</sup>	$^3P_2$	4,38	1,32	0,91
422,7	Ge I	p5s	$^1P_1$	4p <sup>2</sup>	$^1S_0$	4,96	2,03	0,21
303,9	Ge I	p5s	$^1P_1$	4p <sup>2</sup>	$^1D_2$	4,96	0,88	2,52
269,1	Ge I	p5s	$^3P_1$	4p <sup>2</sup>	$^3P_1$	4,67	0,07	0,52
275,5	Ge I	p5s	$^3P_1$	4p <sup>2</sup>	$^3P_2$	4,67	0,17	0,91
326,9	Ge I	p5s	$^3P_1$	4p <sup>2</sup>	$^1D_2$	4,67	0,88	0,25

чинах наблюдаемых особенностей поведения интенсивности.

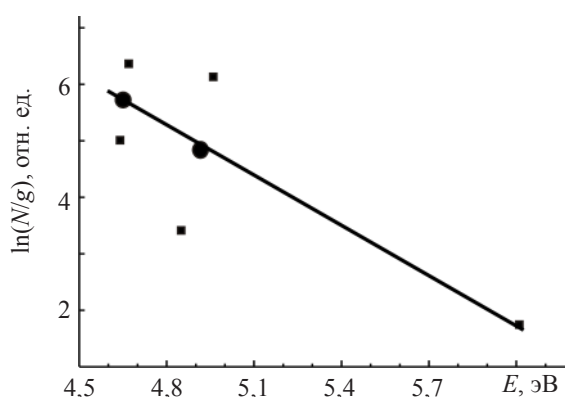
Осциллограммы интенсивности излучения спектральных линий из лазерной эрозионной плазмы на основе галлия, индия, меди и свинца приведены на рис. 2 в левой колонке. На этом же рисунке в правой колонке представлены временные зависимости заселенностей возбужденных состояний, рассчитанные по интенсивностям излучения на переходах с данного возбужденного состояния. Характеристики излучения спектральных линий атомов для всех исследуемых химических элементов сведены в таблицу. В ней приведена длина волны излучения, электронная конфигурация и обозначение терма для верхнего и нижнего уровней, энергия для верхнего и нижнего уровней, а также вероятность перехода для каждой спектральной линии, показанной на рис. 1 и рис. 2.

Из рис. 1 и 2, таблицы и работ авторов [10–12] можно сделать выводы, что осцилляции интенсивности в противофазе лучше всего проявляются при следующих условиях: в случае резонансных уровней и уровней со значительными вероятностями переходов; в случае запрещенных переходов, проявление которых сильно зависит от параметров плазмы (Pb); при достаточно интенсивном излучении ионов и низкой температуре электронов (In, Pb) [10, 11]; при резком изменении параметров плазмы их экстремумам соответствуют экстремумы осцилляций интенсивности [10, 12]; в случае достаточно большого отличия между энергиями нижних уровней и превышения величины температуры над энергией одного из нижних уровней для переходов с

одного общего верхнего уровня [11, 12]; при наличии в плазме значительного количества интенсивных излучательных переходов на один нижний уровень [10]. Несмотря на все перечисленные особенности излучательного распада одного возбужденного состояния по нескольким излучательным каналам, соотношение интенсивностей излучения для переходов с одного верхнего уровня в максимуме, как правило, соответствует соотношению вероятностей переходов. Поэтому авторы предполагают наличие в лазерной плазме некоторых факторов, способных повлиять на соотношение интенсивностей спектральных линий. Из всего вышеизложенного вытекает, что действие таких факторов основано преимущественно на наличии в лазерной эрозионной плазме самопоглощения, которое проявляется тем сильнее, чем больше отличие в заселенностях нижних энергетических состояний атомов для исследуемых излучательных переходов из общего верхнего уровня. Наличие самопоглощения в лазерной эрозионной плазме обнаружено также в работе [13], что подтверждает эти выводы. В пользу самопоглощения свидетельствует также незначительное проявление осцилляций заселенности верхнего возбужденного состояния по сравнению с осцилляциями интенсивности излучения спектральных линий, отвечающих переходам с данного состояния.

Нижние состояния для излучательных переходов из лазерной плазмы, как правило, метастабильны, их время жизни намного превышает время наблюдения излучения из лазерной эрозионной плазмы. Поэтому причины, которые приводят к перераспре-

делению заселенности энергетических состояний атомов в лазерной плазме и будут приводить к самопоглощению и, как следствие, к перераспределению интенсивности между несколькими излучательными каналами распада одного общего возбужденного энергетического уровня. Сам факт перераспределения заселенностей как высокоэнергетических уровней, так и низкоэнергетических метастабильных уровней можно проиллюстрировать на примере рис. 3 и работы [14]. Из данных примеров видно, что когда разница энергий между уровнями меньше энергетического эквивалента температуры электронов, то заселенности таких уровней могут достаточно сильно отличаться. Среди причин такого специфического вида распределения заселенностей возбужденных состояний атомов по энергиям в лазерной плазме мы можем отметить влияние столкновений со свободными электронами. Влияние таких столкновений значительно повышается с уменьшением энергетического зазора между соседними уровнями. Существенным является и заселение высоковозбужденных состояний в результате рекомбинационных процессов, излучательный распад которых может селективно повышать заселенность некоторых нижних энергетических состояний атомов. Таким образом можно объяснить связь осцилляций интенсивности с экстремумами температуры электронов. Для нижних энергетических состояний возможна также ситуация, когда энергия, соответствующая температуре плазмы, больше энергии одного уровня и меньше энергии другого, что также может существенно изменять заселенности таких низкоэнергетических состояний атомов. Кроме того, на осуществление запрещенных излучательных переходов из общего верхнего уровня влияют



**Рис. 3.** Распределение возбужденных состояний атомов германия по энергиям при времени 600 нс. Расстояние от мишени 1 мм (кружочками показаны усредненные значения заселенности для близлежащих энергетических состояний).

внешние условия, которые могут содействовать или противодействовать изменению различных моментов количества движения электрона в возбужденном атоме. На переднем и заднем фронте плазмы имеет место значительный градиент концентрации, температуры, возможно проявление взаимодействия плазмы с внешним газом и проявление различных видов неустойчивостей плазмы. Это усиливает специфику перераспределения заселенностей возбужденных состояний атомов по энергиям и, как следствие, проявляется в несоответствии соотношения интенсивностей излучения спектральных линий к соотношению вероятностей переходов.

## Выводы

Исследована динамика излучения эрозионной лазерной плазмы, которое возникает вследствие переходов из одного верхнего возбужденного состояния атома на несколько нижних. Обнаружены осцилляции в противофазе для изменения интенсивности спектральных линий такого излучения во времени. Сделаны выводы, что перераспределение интенсивности между излучательными переходами из общего верхнего возбужденного состояния на разные нижние состояния атомов вызывается самопоглощением. Самопоглощение обусловлено перераспределением заселенности нижних энергетических состояний в результате безызлучательных переходов с близлежащих уровней и излучательных переходов на определенный низкоэнергетический уровень. Также на интенсивности излучения может сказываться воздействие условий в плазме и ее параметров проявлению переходов, запрещенных правилами отбора.

Полученные результаты указывают на необходимость учета самопоглощения при лазерном спектральном анализе. Так как значительное влияние самопоглощения на значение интенсивности излучения некоторых спектральных линий наблюдается преимущественно на заднем фронте плазмы, когда интенсивность излучения значительно уменьшается, то его вклад в изменение интегральной по времени интенсивности невелик (до 15%). Для корректной диагностики и контроля лазерной плазмы методами спектроскопии, разрешенной во времени, необходимо учитывать влияние самопоглощения и отбирать для анализа спектральные линии, наименее подверженные его влиянию.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Binns C. Nanoclusters deposited on surfaces // Surface Science Reports. 2001. V. 44. P. 1–49.



2. Yi S.S., Kim I.W., Park H.L., Bae J.S., Moon B.K., Jeong J.H. Luminescence characteristics of pulsed laser deposited ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin film phosphors grown on various substrates // Journal of Crystal Growth. 2003. V. 247. P. 213–218.
3. Tallents G.J. The physics of soft x-ray lasers pumped by electron collisions in laser plasmas // J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. V. 36. P. R259–R276.
4. Qi B., Gilgenbach R.M., Jones M.C., Johnston M.D., Lau Y.Y., Wang L.M., Lian J., Doll G.L., Lazarides A. Diagnostic characterization of ablation plasma ion implantation // Appl. Phys. 2003. V. 93. № 11. P. 8876–8883.
5. Rexer E.F., Joshi M.P., DeLeon R.L., Prasad P.N., Garvey J.F. A reactive laser ablation source for the production of thin films // Review of scientific instruments. 1998. V. 69. № 8. P. 3028–3030.
6. Russo R.E., Mao X., Mao S.S. The physics of laser ablation in microchemical analysis // Analytical Chemistry. 2002. V. 74. № 3. P. 70A–77A.
7. Сухов Л.Т. Лазерный спектральный анализ. Новосибирск: Наука, 1990. 143 с.
8. Шуаибов А.К., Чучман М.П. Излучение плазмы факела, возникающего при лазерном облучении мишени, содержащей свинец и галлий // Оптический журнал. 2005. Т. 72. № 10. С. 19–24.
9. Smith P.L., Heise C., Esmond J.R., Kurucz R.L. Atomic spectral line database from CD-ROM 23 of R. L. Kurucz. Cambridge: Smithsonian astrophysical observatory, 1995. <http://cfa-www.harvard.edu/amp>.
10. Шуаибов О.К., Чучман М.П., Шимон Л.Л., Качер І.Е. Дослідження оптичних характеристик та параметрів лазерної плазми полікристалічної шихти CuInS<sub>2</sub> та її складових // Український фізичний журнал. 2003. Т. 48. № 3. С. 223–231.
11. Шуаибов А.К., Чучман М.П., Качер И.Э. Температура и концентрация электронов в лазерной эрозионной плазме свинца и галлия // Опт. и спектр. 2006. Т. 100. № 3. С. 397–401.
12. Шуаибов А.К., Чучман М.П. Параметры лазерной плазмы на основе поликристалла CuInS<sub>2</sub>, меди и индия // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 12. С. 1–6.
13. Issac R.C., Harilal S.S., Bindhu C.V., Varier G.K., Nampoori V.P.N., Vallabhan C.P.G. Anomalous profile of a self-reversed resonance line from Ba<sup>+</sup> in a laser produced plasma from YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 1997. V. 52. № 12. P. 1791–1799.
14. Wang H., Ohba H., Saeki M., Miyabe M., Shibata T., Miyatake H., Iimura H. Velocity and metastable state population distributions of neodymium atoms produced by laser ablation // Appl. Phys. B. 2005. V. 81. P. 1127–1133.