

**Лівія Месарош – Михайло Чучман**

**ДОСЛІДЖЕННЯ  
ЕМІСІЙНИХ  
ХАРАКТЕРИСТИК  
ЛАЗЕРНОЇ ПЛАЗМИ**

**монографія**

**Закарпатський угорський інститут імені Ференца Ракоці II**



Лівія Месарош – Михайло Чучман

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕМІСІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК  
ЛАЗЕРНОЇ ПЛАЗМИ

Монографія

SCREENED BY



Лівія Месарош – Михайло Чучман

**ДОСЛІДЖЕННЯ ЕМІСІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК  
ЛАЗЕРНОЇ ПЛАЗМИ**

Монографія



ЗУІ ім. ФЕРЕНЦА РАКОЦІ ІІ

Берегове

2023

**УДК 530(477.87)  
М 58**

У монографії узагальнено результати експериментальних досліджень емісійних характеристик лазерної плазми твердотільних мішеней. Матеріали, які наведені у монографії, представляють інтерес для розробки якісних матеріалів для потужних високотемпературних або високочастотних електронних пристроїв. Монографія є завершеною цілісною роботою, що має наукову новизну та теоретичну цінність, адресована фахівцям, аспірантам та магістрам, що спеціалізуються в галузі квантової електроніки.

*Рекомендовано до видання в електронній формі (PDF) рішенням Вченої ради  
Закарпатського угорського інституту імені Ференца Ракоці II  
(протокол №8 від «27» серпня 2021 року)*

Підготовлено до видання в електронній формі (PDF)  
Видавничим відділом спільно з кафедрою математики та інформатики  
Закарпатського угорського інституту імені Ференца Ракоці II

Автори:

*Лівія Месарош та Михайло Чучман*

Рецензенти:

*Анатолій Завілопуло – доктор фізико-математичних наук, професор,  
заступник директора з наукової роботи, Інститут електронної фізики  
НАН України (м. Ужгород)*

*Віктор Мікла – доктор фізико-математичних наук, професор,  
завідувач кафедри фізико-математичних дисциплін,  
Українсько-угорський навчально-науковий інститут (м. Ужгород)*

Технічне редагування: *Лівія Месарош та Олександр Добош*

Верстка: *Лівія Месарош та Ласло Веждед*

Коректура: *авторська*

Дизайн обкладинки: *Ласло Веждед*

УДК: *Бібліотека ім. Опаці Чер Яноша при ЗУІ ім. Ф.Ракоці II*

Відповідальний за випуск:

*Олександр Добош (начальник Видавничого відділу ЗУІ ім. Ф.Ракоці II)*

За зміст монографії відповідальність несуть автори.

Зміст наукового видання було перевірено  
на наявність збігів і запозичень сервісом «Unicheck»

**Видавництво: Закарпатський угорський інститут імені Ференца Ракоці II**  
(адреса: пл. Кошута 6, м. Берегове, 90202. Електронна пошта: foiskola@kmf.uz.ua)

**ISBN 978-617-8143-13-8 (PDF)**

© **Лівія Месарош та Михайло Чучман, 2023**

© **Закарпатський угорський інститут імені Ференца Ракоці II, 2023**

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ .....	9
ВСТУП .....	11
Список використаних джерел .....	12
<b>РОЗДІЛ 1. ОСНОВНІ ЕТАПИ ДОСЛІДЖЕННЯ</b>	
<b>ЛАЗЕРНОЇ ПЛАЗМИ.....</b>	<b>13</b>
1.1. Дослідження взаємодії випромінювання з речовиною .....	13
1.2. Можливості використання впливу лазерного випромінювання на тверде тіло .....	16
1.3. Утворення лазерної ерозійної плазми .....	20
1.4. Особливості процесу взаємодії випромінювання з речовиною в твердому стані .....	21
1.5. Класична модель взаємодії лазерного випромінювання з речовиною.....	22
1.6. Основні механізми емісії речовини мішені .....	26
1.7. Формування та розліт ерозійного лазерного факелу .....	27
1.8. Еволюція процесів у лазерній плазмі та просторово- часова зміна її параметрів.....	34
1.9. Спектроскопічні характеристики та константи.....	40
Список використаних джерел .....	45
<b>РОЗДІЛ 2. ТЕХНІКА ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ .....</b>	<b>55</b>
2.1. Експериментальна установка для дослідження емісійних характеристик лазерної плазми .....	55
2.2. Методика вимірювання інтенсивностей випромінювання спектральних ліній лазерної плазми.....	59
2.3. Калібрування чутливості апаратури для досліджуваного діапазону довжин хвиль.....	61
Список використаних джерел .....	65

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ СПЕКТРАЛЬНИХ ХАРАКТЕРИСТИК НИЗЬКОЕНЕРГЕТИЧНОЇ ЛАЗЕРНОЇ ПЛАЗМИ.....	67
3.1. Спектроскопічні дослідження ерозійного лазерного факелу алюмінію .....	68
3.2. Спектроскопічні дослідження ерозійного лазерного факелу олова .....	73
3.3. Спектроскопічні дослідження ерозійного лазерного факелу міді .....	76
3.4. Спектроскопічні дослідження ерозійного лазерного факелу індію .....	78
3.5. Спектроскопічні дослідження ерозійного лазерного факелу сурми .....	80
3.6. Спектроскопічні дослідження ерозійного лазерного факелу галію .....	83
3.7. Спектроскопічні дослідження ерозійного лазерного факелу срібла .....	86
3.8. Спектроскопічні дослідження ерозійного лазерного факелу свинцю .....	88
3.9. Спектроскопічні дослідження ерозійного лазерного факелу германію .....	91
Список використаних джерел.....	95
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ДИНАМІКИ ВИПРОМІНЮВАННЯ НИЗЬКОЕНЕРГЕТИЧНОЇ ЛАЗЕРНОЇ ПЛАЗМИ.....	99
4.1. Діагностика випромінювання лазерної плазми алюмінію .....	99
4.2. Діагностика випромінювання лазерної плазми олова.....	100
4.3. Діагностика випромінювання лазерної плазми міді .....	103
4.4. Діагностика випромінювання лазерної плазми індію .....	105
4.5. Діагностика випромінювання лазерної плазми сурми.....	107
4.6. Діагностика випромінювання лазерної плазми галію .....	108



4.7. Діагностика випромінювання лазерної плазми срібла .....	111
4.8. Діагностика випромінювання лазерної плазми свинцю .....	114
4.9. Діагностика випромінювання лазерної плазми германію .....	118
Список використаних джерел .....	120
ВИСНОВКИ.....	123



## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

**ІЧ** – інфрачервоне випромінювання

**НЧ** – наночастинки

**$E_i$**  – енергія іонізації

**УФ** – ультрафіолетове випромінювання

**нс** – наносекунда<sup>o</sup>

**$Y_3Al_5O_{12}$**  – кристал ітрій-алюмінієвого гранату (активним середовищем лазера є матриця кристал ітрій-алюмінієвого гранату)

**Nd-лазер** – неодимовий лазер

**He-Ne лазер** – гелій-неоновий лазер

**ФЕП** – фотопомножувач



## ВСТУП

Дослідження з фізики низькотемпературної плазми розвивається дуже динамічно, тому для їх практичного використання необхідна сучасна достовірна інформація про її властивості при різних умовах [1]. Науково технічний прогрес вимагає розробки дешевих та якісних матеріалів у вигляді наноструктур на основі нітридів та оксидів елементів третьої і четвертої групи періодичної таблиці для потужних високотемпературних або високочастотних електронних пристроїв [2]. Одним із найбільш простих і точних у реалізації є плазмові методи синтезу та аналізу матеріалів за допомогою лазерів.

Термін "лазерна абляція" тлумачать, як будь-який процес лазерно-стимульованого видалення речовини [3]. Під час дії випромінювання на поверхню мішені утворюється лазерний факел, який розширюється у вакуум або зовнішній газ. Внаслідок дії лазерного випромінювання наносекундної тривалості на мішень утворюється низькотемпературна плазма, придатна до синтезу наноматеріалів, напилення тонких плівок, розробки джерел випромінювання тощо [4–6].

Основні труднощі при плазмовому синтезі матеріалів є їх стехіометрична та кристалічна досконалість. Отримання плівок та наноструктур із необхідними властивостями дозволяє покращити роботу приладів на їх основі, але вимагає вивчення фізико-хімічних процесів у плазмі, її складу й енергетичних характеристик. Основні параметри, які визначають якість, швидкість напилення та товщину плівок, що одержуються методом імпульсного лазерного напорошення, є потужність і тривалість дії лазера, тиск газу, який реагує з матеріалом мішені в плазмовому стані, температура підкладки та геометрія напилення, для якої визначальним є газодинаміка плазмового факелу.

Необхідність глибокого розуміння фізико-хімічних процесів, під час утворення та розльоту лазерної плазми, важливо для вдосконалення плазмових методів синтезу сполук матеріалів та наноструктур.

В основу даної монографії покладено дослідження емісійних характеристик лазерної плазми, які виконані на кафедрі квантової електроніки у Проблемній науково-дослідній лабораторії (ПНДЛ) ДВНЗ «Ужгородський національний університет». У процесі цих досліджень застосовувались електричні, оптичні та спектроскопічні методи дослідження низькотемпературної плазми. Достовірність отриманих результатів підтверджує їх відтворюваність та добре узгодження з результатами одержаними іншими методиками при подібних умовах, які наведені в літературі. Висновки за результатами досліджень ґрунтуються на значному обсязі експериментального матеріалу. Методи вимірювань і розрахунків та інтерпретація експериментальних результатів проводилися на основі останніх досягнень теоретичних і експериментальних досліджень, що були опубліковані у вітчизняних та зарубіжних наукових працях.

### **Список використаних джерел**

1. Beenen G. J., Piepmeier E. H. Chemical dynamics of a laser microprobe vapor plume in a controlled atmosphere. // *Applied spectroscopy*. – 1984. – V. 38, №6. – P. 851–857.
2. Lui S. L., Cheung N. H. Resonance-enhanced laser-induced plasma spectroscopy for sensitive elemental analysis: Elucidation of enhancement mechanisms. // *Applied Physics Letters*. – 2002. – V. 81, № 27. – P. 5114–5116.
3. Анисимов С. И. Избранные задачи теории лазерной абляции / Анисимов С. И., Лукьянчук Б. С. // *УФН обзоры актуальных проблем*. – 2002. – Т. 172, №3. – С. 301–333.
4. Делоне Н. Б. Взаимодействие лазерного излучения с веществом / Н. Б. Делоне – М.: Наука, 1982. – 304 с.
5. Сухов Л. Т. Лазерный спектральный анализ / Л. Т. Сухов – Новосибирск: Наука, 1990. – 143 с.
6. Lieberman M.A. Principles of Plasma Discharges and Materials Processing (2 edition) / Lieberman M.A., Lichtenberg A.J. // New Jersey: Wiley-Interscience; 2005. – 800 p.

# РОЗДІЛ 1

## ОСНОВНІ ЕТАПИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЛАЗЕРНОЇ ПЛАЗМИ

### 1.1. Дослідження взаємодії випромінювання з речовиною

Різноманітність відомих типів лазерів та можливість регулювання їх основних параметрів випромінювання: потужність до  $10^{19}$  Вт/см<sup>2</sup>; тривалість генерації від  $10^{-15}$  с до неперервного режиму; фокусування в пляму діаметром порядку довжини хвилі випромінювання робить їх одним з найточніших та найбільш універсальних інструментів для обробки та аналізу матеріалів [1–3].

Відомо, що лазерне випромінювання використовують для зварюванні, різанні, легуванні, модифікації структури, термообробці та стимулюванні хімічних реакцій, а також для літографії, в плазмотронах, джерелах заряджених частинок, реактивних двигунах, при виготовленні приладів мікро- та наноелектроніки, для очистки поверхні та мікрошліфовки, при лазерній діагностиці та лазерному спектральному аналізі матеріалів, термоядерному синтезі, для створення активних середовищ короткохвильових лазерів та напиленні тонких плівок, в генераторах звуку, при синтезі нанопорошку, фулеренів, нанотрубок, фракталів, кластерів, в біології, медицині [4–20].

Широкі можливості практичного використання призвели до експериментальних та теоретичних досліджень взаємодії випромінювання з речовиною майже відразу після появи потужних лазерів і проводились відповідно до їх історичного розвитку та вдосконалення. У зв'язку з цим можна виділити етапи загострення інтересу до певного виду досліджень поділивши їх по тривалості генерації та інтенсивності лазерного випромінювання [3]:

- 70-ті роки, мікросекундна тривалість генерації,  $10^3$ - $10^5$  Вт/см<sup>2</sup>;
- 80-ті роки, наносекундна тривалість генерації,  $10^6$ - $10^{12}$  Вт/см<sup>2</sup>;
- 90-ті роки, пікосекундна тривалість генерації,  $10^{12}$ - $10^{16}$  Вт/см<sup>2</sup>.
- XXI ст. аттосекундна тривалість генерації,  $10^{12}$ - $10^{16}$  Вт/см<sup>2</sup>.

Проведені теоретичні та експериментальні дослідження дозволили визначити ряд моментів, що складають основу явища, зате картина далека від завершеності [21]. Біля поверхні встановлюється складна течія рідини, пари, плазми, оточуючого

газу. Характер впливу на речовину, параметри, структура та розліт утвореної плазми сильно залежать від фізико-хімічних властивостей матеріалу, його поверхні, а також тиску та складу атмосфери і звичайно характеристик випромінювання лазера, через що порівнювати експериментальні дані різних авторів досить важко.

Для спрощення проведення порівнянь в залежності від швидкості вкладу та величини вкладуваної енергії при тривалості дії лазера 20 нс можна наближено виділити наступні режими взаємодії [7]:

- $<10^3$  Вт/см<sup>2</sup> – нагрівання та плавлення;
- $<10^6$  Вт/см<sup>2</sup> – випаровування;
- $<10^8$  Вт/см<sup>2</sup> – оптичний пробій парів;
- $<10^{11}$  Вт/см<sup>2</sup> – прямий фазовий перехід тверде тіло плазма;
- $>10^{11}$  Вт/см<sup>2</sup> – екранування мішені плазмою.

Є і декілька інших класифікацій [2–7], але даний кількісний розгляд явища дає змогу виділити з поміж режимів такий, що характеризується порівняною простотою технічного забезпечення і дає змогу широкого промислового використання. Згідно з оцінками проведеними в рамках спрощеної задачі Стефана [7] максимальне випаровування матеріалу можна досягти при параметрах лазера: довжина хвилі генерації  $\sim 1$  мкм, час дії  $\sim 10^{-8}$  с, інтенсивність  $\sim 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>. Доля речовини в атомарному стані становить 80–90 %. Інфрачервоний діапазон випромінювання хоч і спричиняє меншу степінь атомізації в порівнянні з ультрафіолетовим, зате є набагато ефективнішим при нагріванні та для утворення вільних носіїв заряду, що особливо важливо при дії на напівпровідники та діелектрики [3, 6].

У даній роботі нами розглядаються особливості утворення та поширення лазерної плазми, базуючись на широкому практичному використанні режиму розвинутого випаровування, що відзначається максимальною масою абльованого матеріалу. Для такого режиму характерна інтенсивність лазерного випромінювання  $\sim 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>. Кількісні оцінки показують, що в околі цього режиму лазерної ерозії можлива дія наступних механізмів [2, 4, 5, 7, 8]:

- почергове нагрівання, кипіння, випаровування, пробій парів;



- хвиля випаровування та іонізації наздоганяє теплову хвилю;
- прямий перехід із твердого тіла в плазму чи пробій твердого тіла;
- фазовий вибух, коли швидким нагріванням речовини забезпечується температура вища критичної.

Складність опису даного режиму взаємодії викликана крім вибору діючого механізму ще й його узгодженням із специфікою утворення та розльоту плазмової хмарки.

З огляду на те, що поріг утворення плазми завжди є на декілька порядків величини нижчий від оціночного, однозначно говорити про фазові переходи досить важко, проте таке кількісне наближення задовільно узгоджується з експериментом і має неабияку вагу для більшості перерахованих прикладних застосувань лазерного випромінювання [1, 2, 4-6].

У значному числі моделей та досліджень проведених на початкових етапах основна увага приділяється інтегральним рівнянням енергобалансу. Це хоч і дає можливість оцінити кількісну сторону явища зате робить важчим виявити якісний перебіг основних механізмів і змушує проводити оптимізацію промислових розробок лиш емпірично [23-24]. Особливо це стосується високоенергетичних режимів взаємодії. Ще більш складною проблемою є моделювання поведінки лазерної плазми, бо без детальних відомостей про якісну сторону явища та без даних систематичних досліджень проведення моделювання можливо лише в макроскопічному наближенні з використанням імовірнісних моделей чи методу Монте-Карло [21]. Така ситуація призвела до необхідності проведення досліджень еволюції лазерної плазми, просторової та часової зміни її параметрів, різкого підвищення інтересу до механізмів взаємодії високоінтенсивного лазерного випромінювання з речовиною, процесів в пароплазмовому згустку, що розширюється.

З огляду на все сказане вище надалі для опису наведеного кола явищ в тексті будуть використовуватися найбільш вживані терміни - лазерна абляція (видалення речовини мішені за допомогою лазера) без конкретизації механізмів такого процесу та лазерна ерозійна плазма (склад такої плазми повністю визначається матеріалом мішені).

## **1.2. Можливості використання впливу лазерного випромінювання на тверде тіло**

Особливо гостро проблема взаємодії інтенсивного лазерного випромінювання з речовиною постала в останні роки внаслідок впровадження нанотехнологій при виготовленні інтегральних схем та їх підгонці, з метою зменшення розмірів та збільшення швидкодії персональних комп'ютерів. При цьому необхідно знати наслідки дії на тверде тіло та локалізувати руйнування. Подібною проблемою є наявність макрочасток на доріжках мікросхем, що є основною причиною збоїв в їх роботі. Видалення таких макрочасток без руйнування доріжки складає окрему наукову задачу. Вирішення таких питань є можливим внаслідок локалізованого, порогового по часу дії та вкладуваній енергії характеру лазерної абляції [14–16].

Одним з напрямків досліджень впливу потужного лазерного випромінювання на тверде тіло є виявлення особливостей його руйнування, вплив специфіки руйнування на вміст іонізованих та збуджених атомів в утвореній плазмі. Необхідність таких досліджень викликане в першу чергу впливом “матричного” ефекту на результати кількісного лазерного спектрального аналізу. Його вплив зменшують шляхом збільшення тиску зовнішнього хімічно неактивного газу з високою енергією іонізації та інтегруючи випромінювання плазми по часу. Значна увага також приділяється і збільшенню чутливості лазерного спектрального аналізу використовуючи контрольовані домішки та резонансні ефекти [25].

Крім якісної та кількісної інформації про тверде тіло при спектроскопічній та мас-спектроскопічній діагностиці лазерної ерозійної плазми з високим просторовим розділенням виявлено, що таким чином можна одержувати інформацію про структуру твердого тіла [26]. Це значно розширює можливості лазерного спектрального аналізу.

Дослідження структури, складу, процесів в лазерному ерозійному факелі є важливим також з огляду на перспективність одержання тонких плівок методом імпульсного лазерного напилення. Таким чином можна одержувати ряд властивостей матеріалу плівки підбором умов напилення, та матеріалу мішені та підставки, проводити напилення при кімнатних температурах.

Особливу вагу має знання параметрів такої плазми. Швидкість руху, температура та концентрація електронів, зарядовий склад та розподіл збуджених частинок по енергіях, просторово-часова еволюція структури лазерної плазми є ключовими факторами, що визначають якість плівки [10, 27–32].

Основна необхідна для наплення інформація може бути одержана лиш експериментально через складність та оціночні дані моделей. Особливо це стосується багатокomпонентних матеріалів, для яких властивості гостро ставлять питання стехіометрії та структури. Застосування ж таких плівок є надзвичайно різноманітне: надпровідні структури та сонячні елементи, холодні катоди та лазерні діоди, різноманітні детектори та перетворювачі енергії, нелінійні кристалічні структури та світлофільтри [27–32].

Нагрів та атомізація речовини, процеси в плазмі стосуються і синтезу новітніх структур матеріалів: фулеренів, нанотрубок, нанопорошку, фракталів [10, 11]. Вивчення процесів в лазерній плазмі та її параметрів є важливим і для створення на її базі активного середовища короткохвильових лазерів. З огляду на це потрібно оптимізувати вихід іонів та встановити можливість їх відбору чи сповільнення рекомбінації [26].

Зменшення довжини хвилі випромінювання лазера є бажаним для покращення точності обробки, якості та можливістю обробки матеріалу значної товщини. Збільшення вкладуваної енергії є бажаним для одержання позитивного виходу в лазерних термоядерних реакторах [1, 8].

Необхідність дослідження спектрального складу випромінювання лазерної плазми, зміни інтенсивності випромінювання при розльоті плазмового факелу зумовлена метою виявлення можливостей встановлення зворотного зв'язку в технологічних процесах, де має місце утворення плазми, а особливо при лазерному напленні. Для цього необхідно зв'язати інтенсивність певних, характеристичних для лазерної плазми спектральних ліній з умовами наплення що визначають якість плівки. До цього часу такі процеси не контролюються безпосередньо, а лише через дослідження вже готового продукту та для встановлення оптимальних умов наплення [33]. Спектроскопічна діагностика в цьому відношенні є найбільш

сприйнятлива внаслідок можливості проведення аналізу без відбору речовини, без внесення збурень, дає можливість працювати з хімічно агресивним середовищем, не потребує створення додаткового зондуючого сигналу.

Необхідність оптимізації існуючих та нові можливості лазерних технологій, необхідність порівняння проведених теоретичних розрахунків з експериментальними даними привели в останні декілька років до появи в вітчизняній та зарубіжній періодиці значної кількості робіт, спрямованих на встановлення причин специфіки та механізмів еволюції лазерної плазми, особливостей її утворення та взаємодії з навколишнім газом. Найбільша кількість експериментальних даних, що є наслідком систематичних досліджень різними методиками стосується вуглецю. А іншим, особливо багатокomпонентним матеріалам присвячено дуже незначну кількість робіт. Вражає той факт, що незважаючи на широке використання лазерних методів напилення для багатокomпонентних матеріалів на основі Ga, In, Sb, до яких завдяки характерним для них п'єзо-, сегнето-, фото-, термо ефектів проявляється найбільша увага, дослідження в доступній літературі для цього напрямку зовсім відсутні, хоча коефіцієнт корисної дії таких приладів залишається низьким [34–39].

Не дивлячись на відсутність однозначної вичерпної відповіді на питання про роль конкретних фізичних процесів при руйнуванні мішені, низьких порогах плазмоутворення та при встановленні в плазмі немаквелівського розподілу по швидкостях виявлено наступні характерні риси утворення та розльоту лазерної плазми. При дії лазерного випромінювання інтенсивністю  $> 10^8$  Вт/см<sup>2</sup> просторова та часова структура лазерного факелу містить декілька максимумів, плазма може декілька разів під час розльоту зливатись, розщеплюватись та загострюватись. У плазмі наявні декілька випромінюючих областей специфічної форми, співвідношення розмірів яких залежить від тиску навколишнього газу. Таку поведінку приписують різного роду нестійкостям та параметричним ефектам, що мають місце при утворенні та розширенні плазми. Зокрема серед таких можна назвати: особливості поглинання

спричинені різною енергетичною структурою поверхні та об'єму, залежність фізико-хімічних характеристик твердого тіла від температури, гідродинаміку розширення та перехід від одновимірного до тривимірного розльоту, впливу на плазму на різних етапах еволюції рекомбінації іонів та дисоціації молекул, фотопроцесів та хімічних реакцій, фізичне обмеження об'єму плазми зовнішнім газом, особливостям фазових переходів та неспіврозмірність теплової хвилі та хвилі зміни фазового стану, просторово-часовий розподіл концентрації різних складових плазми, стимулювання випаровування дією самої плазми та екранування поверхні мішені [1-9].

Хоч явище і відзначається комплексністю в кожному конкретному випадку домінує ряд певних особливостей. Так для режиму розвинутого випаровування при дії лазера швидкість руху всіх складових плазми однакова, по закінченні дії плазма розшаровується. Швидкість руху зменшується від легших до важчих частинок при типових її значеннях порядку  $10^7$  см/с. Розширення проходить від розмірів плями фокусування товщиною оберненої величини коефіцієнта поглинання до декілька сантиметрів. Час життя плазми набагато перевищує час дії лазера і складає декілька мікросекунд. Температура електронів (від десятих часток до одиниць електронвольт) на порядок-два менше від кінетичної енергії іонів, при високій степені іонізації речовини [3, 21, 22].

Виявлення та конкретизація всіх закономірностей утворення та розширення лазерної ерозійної плазми при фіксованих зовнішніх умовах, характеристиках мішені та випромінювання все ще залишається в полі уваги та продовжує бути предметом досліджень та дискусій [23, 24]. Для вирішення всіх поставлених задач необхідно проводити подальші систематичні дослідження характеристик та параметрів лазерної ерозійної плазми для можливості узагальнення результатів в межах широкого кола мішеней та дивлячись на високі вимоги лазерних технологій конкретизувати параметри та характеристики плазми в кожному окремому випадку [3, 10].

Найбільш перспективним в цьому відношенні поряд з мас-спектрометричною та зондовою методикою виступає метод емісійної спектроскопії. За його допомогою можна проводити дослідження з високим просторово-часовим розділенням і одержувати інформацію про особливості взаємодії лазерного випромінювання з твердим тілом, утворення та поширення лазерної плазми, проводячи відбір випромінювання з різних просторових зон лазерного факелу. По даних просторової та часової еволюції випромінювання лазерної плазми можна провести оцінки її параметрів – температури та концентрації електронів, виявити зміну та характерний вид розподілу заселеностей збуджених станів атомів та іонів по енергіях, визначити характерну швидкість, просторові та часові константи на певних стадіях еволюції, виявити імовірні шляхи утворення збуджених частинок в такій плазмі, стаціонарні режими заселення, охарактеризувати перебіг процесу рекомбінації при еволюції ерозійного факелу [6].

Тому проведення таких досліджень є актуальним з точки зору фундаментальних та прикладних аспектів і може дати значну кількість інформації для конкретизації якісних механізмів явища. У першу чергу при дослідженнях необхідно звернути увагу на окремі речовини в чистому виді при однакових умовах лазерної ерозії з огляду на проведення оптимізації лазерного напилення робочих елементів пристроїв мікро- та оптоелектроніки. Такі дослідження розширюють комплексну картину взаємодії лазерного випромінювання інфрачервоного діапазону з речовиною в твердому стані.

### **1.3. Утворення лазерної ерозійної плазми**

Основні сучасні літературні дані присвячено макроскопічному дослідженню еволюції лазерної ерозійної плазми, що створена тепловим механізмом [21]. Такі моделі дають значну кількість інформації про поведінку лазерної плазми при розльоті в навколишній газ і перебіг характерних для неї процесів у часі. Проте експериментально зафіксовані особливості її структури неможливо повністю врахувати базуючись лиш на динаміці розльоту, вони проявляються саме внаслідок

особливостей взаємодії випромінювання з конденсованою речовиною на мікрорівні. Швидкість, масштаб поглинання та кількість поглинутої енергії, що визначає вибір моделі взаємодії, можуть сильно змінюватись у залежності від структури матеріалу, не говорячи вже про вплив зовнішніх факторів та параметрів лазерного випромінювання. У загальному випадку потрібно приймати до уваги і фотофізичні та фотохімічні процеси, які можуть значно ускладнювати явище та знижувати поріг плазموутворення, зміну основних характеристик речовини при нагріванні [3].

#### **1.4. Особливості процесу взаємодії випромінювання з речовиною в твердому стані**

Описуючи взаємодію на мікрорівні необхідно відразу звернути увагу на те, що поглинання енергії випромінювання відбувається в основному внаслідок оберненогальмівного ефекту при розсіюванні електронів на іонах в вузлах кристалічної ґратки. Одержана енергія витрачається на нагрівання речовини (збудження коливальних решітки), розподіляється між електронами провідності, передається електронам валентної зони, що спричиняє перехід останніх у зону провідності. Дія на внутрішні електрони зводиться до поляризації атомів та молекул. Пряме збудження коливальних решітки або електронів остову є малоімовірним і може відбуватись при резонансному поглинанні.

Виходячи з квантовомеханічних уявлень про природу випромінювання набір енергії електронами є обмежений співвідношенням імовірності поглинання та випромінювання, що залежить від кінетичної енергії електрона. Найбільша імовірність поглинання реалізується в випадку перевищення енергії фотона над кінетичною енергією електрона. Імовірність поглинання визначається і енергетичною структурою твердого тіла. Енергія фотона може поглинутися лише в тому випадку, якщо електрон збільшивши свою енергію перейде в дозволений енергетичний стан [3].

Така специфіка явища привела до розгляду прямих та непрямих міжзонних переходів, коли надлишок, або нехватка

енергії компенсується впливом третьої частинки (генерацією чи поглинанням фонона). Іншою можливістю є виникнення екситонного збудження. У цьому випадку енергія фотона менша від міжзонного переходу, а поглинання фонона невідбувається. Цей механізм передбачає збудження електрона в полі однієї чи декількох молекул одразу. Енергетичний стан такого водневоподібного стану може міститися всередині забороненої зони. Різноманітності всередині зонних переходів, прямих чи непрямих міжзонних переходів, екситонних збуджень сприяє виродження електрона по енергії в структурі твердого тіла (у полі іонів в вузлах кристалічної ґратки) [8].

Такі модельні уявлення передбачають можливість порівняння швидкості теплового та дрейфового руху електронів. Як наслідок розгляд дії випромінювання на тверде тіло може ускладнюватись специфікою встановлення просторового та енергетичного розподілу електронів в межах зони провідності.

Всі перераховані процеси приводитимуть в кінцевому випадку до нагрівання твердого тіла (роль фотопроцесів буде обговорено нижче). Відомо, що ефективний переріз пружного розсіювання на іонах кристалічної ґратки складає  $\sim 10^{-17}$  см<sup>2</sup>. В той час як для непружної взаємодії  $\sim 10^{-16}$  см<sup>2</sup>. Імовірність непружного розсіювання та переходу поглинутої електронами енергії випромінювання лазера до ґратки різко зростає при наявності дефектів структури. Поперечний переріз непружного розсіювання електрона на дефекті складає  $\sim 10^{-15}$  см<sup>2</sup>. Значну роль у покращенні поглинання відіграє деформація енергетичної структури на дефектах та поверхні твердого тіла [40].

### **1.5. Класична модель взаємодії лазерного випромінювання з речовиною**

Різноманітність можливих параметричних впливів на процес зміни фазового стану та руйнування матеріалу усугубляється ще й різною швидкістю введення енергії, зміною параметрів твердого тіла при нагріванні. До зменшення порогу руйнування крім покращення поглинання внаслідок параметричних ефектів можуть



робити свій вклад хімічні реакції та рекомбінація при яких виділяється додаткова енергія [3].

З одного боку за умови значної кількості вільних носіїв заряду в твердому тілі, однорідності його структури, низької температури плавлення швидкість термалізації висока, а час життя вільних електронів короткий ( $\sim 10^{-12}$  с), поглинання відбувається лиш в тонкому поверхневому шарі матеріалу звідки тепло передається вглиб теплопровідністю. У цьому випадку явище можна описати тепловою моделлю. З другого боку для реальних речовин завжди має місце значна кількість дефектів, при високих потужностях випромінювання даються взнаки багатофотонні процеси, дрейф та емісія електронів, швидке об'ємне нагрівання може приводити до швидких змін структури, фазового стану, пробою твердого тіла, мала кількість та тривалий час життя некомпенсованих зарядів (до  $\sim 10^{-5}$  с) сприяють не тільки посиленню чи послабленню теплових ефектів, але і їх специфіці, спричиняються до значної ролі фотопроцесів [41-45].

Впродовж взаємодії низькоенергетичного короткого лазерного імпульсу з металевою мішенню енергія лазера адсорбується вільними електронами, через обернено гальмівне випромінювання. Потім еволюція абсорбованої лазерної енергії включає термалізацію в межах електронної підсистеми, енергія передається решітці, і енергія втрачається через електрон-фононні нагрівання всередині мішені. Як показано вище у випадку металів такі процеси відбуваються за надзвичайно короткий час, який набагато менший за час введення енергії лазерного випромінювання. Тому процеси взаємодії добре описуються класичними співвідношеннями. Інтенсивність світла в адсорбованому матеріалі описує експоненціальний закон розпаду Ламберта — Бера [7].

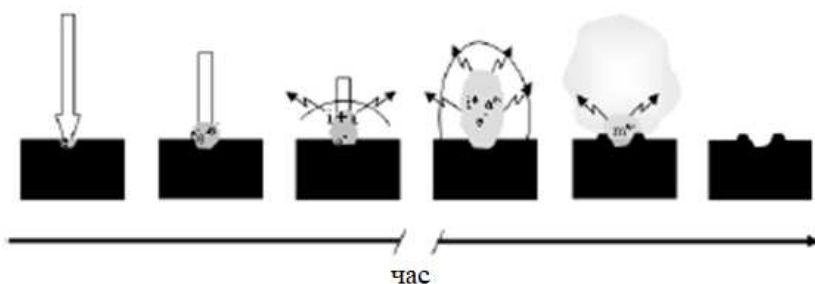
$$I(l) = I_0 e^{-k_\alpha l}, \quad (1.1)$$

де  $I(l)$  – інтенсивність світла, що прийшла через шар речовини товщиною  $l$ ,  $I_0$  – інтенсивність світла на вході речовини,  $k_\alpha$  – показник поглинання.

Тому, матеріал може характеризувати ширина поглинання, яка обернено пропорційна коефіцієнту абсорбції. Коефіцієнт поглинання матеріалу, що залежить як від енергії фотона так і від властивостей матеріалу мішені (зокрема кількості електронів в зоні провідності), може спричинити сугубо поверхневий нагрів та поширення тепла вглиб теплопровідністю або ж об'ємне поглинання. Теплова енергія швидко перетворюється в кінетичну енергію, з досягненням плазмою екстремально високих швидкостей розширення. На початкових стадіях розширення плазми, коли густина частинок висока ( $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ), довжина вільного пробігу частинок коротка і плазма поводить себе як суцільне середовище. У міру того як плазма розширюється температура падає дуже швидко (у межах 100 нс), проте падіння менше на пізніх часах ( $> 100 \text{ нс}$ ), оскільки енергія відновлюється при рекомбінації іонів. Плазма вільно розширюється в вакуумі або при низькому тиску навколишнього газу.

Якщо тиск навколишнього газу зростає, то поведінка факелу характеризується сильним взаємопроникненням лазерної плазми і оточуючого газу низької густини. Динаміка розширення факелу в цьому тисковому режимі визначається властивостями плазми та фонового газу. При ще більш високому тиску фонового газу динаміка розльоту плазми повністю визначається природою і тиском навколишнього газу.

У цілому, збільшення тиску фонового газу призводить до наступних ефектів: збільшення флуоресценції від всіх частинок через посилення зіткнень на фронті розширення і наступних зіткнень всередині плазми, формування фронту ударної хвилі, сповільнення факелу в порівнянні з поширенням у вакуумі, у результаті просторового обмеження плазми. Присутність навколишнього газу при розширенні, може також призвести до реактивного розпилення, термалізації факелу, підвищеної конденсації, що приводить до формування кластерів і наночастинок, і т.д. Рис 1. показує еволюцію подій після дії лазерного імпульсу ( $\sim 5 \text{ нс}$ ) на поверхні твердої мішені.



**Рисунок 1.1.** Послідовність подій після дії сфокусованого короткого лазерного імпульсу ( $\sim 5$  нс) на поверхню твердої мішені [46]

Спочатку відбувається руйнування матеріалу, місцеве нагрівання і утворюється пара високого тиску, тоді як ударна хвиля, що поширюється з надзвуковою швидкістю, створюється в міру розширення пари. Ця початкова взаємодія лазерного променя з матеріалом залежить від багатьох характеристик як лазера, так і матеріалу. Еволюція плазми залежить від ряду інших факторів, пов'язаних, наприклад, з потужністю лазерного випромінювання, розмірів аблюваних частинок, складу пари, навколишнього тиску, що оточує мішень, а також довжини хвилі лазера.

Руйнування матеріалу мішені, що відбувається в початкові моменти після дії лазерного імпульсу на мішень, досягається, коли концентрація вільних носіїв (електронів) досягає приблизно  $10^{18}$   $\text{см}^{-3}$ . Наявність такої кількості вільних електронів сприяє високому оптичному поглинанню в плазмі, дозволяючи їй поширюватися в напрямку випромінювання, який підтримує його протягом залишку лазерного імпульсу. Способи утворення плазми відрізняється для різних середовищ. Якщо цільовим матеріалом є газ, електрони будуть генеруватися шляхом багатофотонного поглинання або каскадної іонізації. Тунельний ефект може сприяти використанню опромінення понад  $10^{12}$   $\text{Вт}/\text{см}^2$ . Каскадна іонізація почнеться, якщо на шляху лазерного променя буде принаймні один вільний електрон. Цей електрон може бути утворений ефектом іонізації космічних променів або за допомогою пробую, викликаного в газовій домішці. Даний електрон отримає енергію за допомогою зворотного гальмівного випромінювання (енергія фотонів від лазерного променя, що

передається для постійного збільшення кінетичної енергії електронів). Багатофотонне поглинання викликає іонізацію, якщо сума енергії поглинених фотонів перевищує потенціал іонізації атома. Тільки фотони з короткою хвилею можуть подавати таку енергію, оскільки потенціал іонізації для більшості газів перевищує 10 еВ. Тим часом ймовірність одночасного поглинання фотонів зменшується із збільшенням кількості фотонів, необхідних для іонізації.

Отже, це явище може зіграти відповідну роль у генеруванні вільних електронів лише в тому випадку, якщо лазерний промінь має коротку довжину хвилі або якщо газ має низьку концентрацію, коли іонізація каскаду на основі зіткнення зменшується.

Коли випромінювання діє на рідину, механізм пробою не так відомий, як у випадку з газом. Рідина розглядається як аморфна тверда речовина, і рух її електронів досить складний. Однак утворення початкової кількості вільних електронів описується тим же типом взаємодій, заснованих на каскадній іонізації або багатофотонному поглинанні. Для твердих мішеней їх провідна (металева) або непровідна (ізоляторна) природа має значення для визначення механізму ініціювання лазерно-індукованої плазми. Для металевих мішеней електрони смуги провідності поглинають лазерні фотони, а енергія збуджених електронів розсіюється при їх зіткненні з ґратками матеріалу. Пряме поглинання енергії лазера іонами в решітці запобігає діелектричне екранування, яке забезпечують електрони. У напівпровідникових та ізоляторних твердих тілах створення електронно-дірочних пар шляхом багатофотонного поглинання замість електронного нагрівання, яке відбувається в металах, та їх рекомбінація, серед інших електрон-ґратка взаємодій, вважається одним з основних механізмів дисипації енергії, який діє під час ініціалізації плазми цього матеріалу [46].

### **1.6. Основні механізми емісії речовини мішені**

Фотофізичні процеси абляції при певних умовах можуть переважати над тепловими. Сьогодні такі ефекти відомі для діелектриків, напівпровідників та металів. На можливість перебігу фотофізичної абляції слід накласти наступні обмеження. По перше, необхідна локалізація електронного

збудження, що найбільш імовірно при дефектах структури. По друге, при цьому вимагається малість нетеплової та великий час теплової релаксації збудження електронами провідності. По третє, фотофізична емісія важких частинок може відбуватися лише на поверхні твердого тіла, маючи десорбційний характер та лише при дії лазерного випромінювання [3, 8, 47].

Необхідно також нагадати про значну роль внутрішнього та зовнішнього фотоефекту. Фотоемісія електронів з поверхневої ділянки матеріалу зменшує його нагрівання. Розподіл у просторі емітованих електронів приводить не лише до нерівномірного розігріву всередині матеріалу, але і ряду специфічних явищ пов'язаних з виникненням об'ємного заряду, механічних напруг чи швидких алотропних видозмін [48-52].

### **1.7. Формування та розліт ерозійного лазерного факелу**

Для виявлення особливостей формування лазерної плазми та її структури перш за все необхідно вказати на пороговий характер лазерної абляції. Зафіксувавши вкладувану в мішень енергію для прозорих тугоплавких матеріалів з низькою енергією іонізації та високою критичною температурою стимулюватиметься пробій твердого тіла, для непрозорих, нетугоплавких матеріалів із високою енергією іонізації та критичною температурою стимулюватиметься випаровування. Використанням напівпрозорих нетугоплавких мішеней із високою енергією іонізації та низькою критичною температурою стимулюватиме перегрівання речовини та фазовий вибух.

Внаслідок складності дослідження фазового стану поверхні та її температури, інформацію про процеси на ній доповнюють моделюванням. Найбільш широко в даний час використовується теплова модель руйнування. За її допомогою можна задовільно пояснити результати лазерної ерозії при діючих потужностях випромінювання  $\leq 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>. Час поширення тепла з поверхні на глибину оберненого коефіцієнта поглинання для металу становить  $\sim 10^{-10}$  с. При повільному введенні енергії вона витратиться не на випаровування, а на об'ємне нагрівання металу [8]. При високій швидкості введення енергії вона витрачається на розігрів плазми [3].

Поріг плазموутворення (реєструється свічення іонів та континууму) для деяких речовин приведених у [53] рівний: **Al** – 220; **Cd** – 180; **Bi** – 110; **Cu** – 390; **Ti** – 170; **W** – 390 МВт/см<sup>2</sup>. Поріг пробою пари біля поверхні зменшується при збільшенні тиску, довжини хвилі випромінювання та розміру опромінюваної зони. Поріг плазмоутворення зменшується за умови резонансу частоти лазера та одного з випромінювальних переходів атомів мішені, при опроміненні  $\gamma$ -квантами, значній шороховатості поверхні, за умови фотоіонізації збуджених атомів [54].

Моделювання процесу випаровування у зв'язку із зміною температури поверхні показує, що початкове розщеплення факелу визначається динамікою розлітання, зате довгий хвіст сигналу приписують продовженню випаровування [55]. При збільшенні потужності лазерного випромінювання дається взнаки швидкий фазовий перехід в формі вибуху, а при подальшому підвищенні потужності - виникнення ударної хвилі та зміна умов перебігу приповерхневого вибуху [56].

Швидке вибухове розширення пари може спричинити рух деякої частини речовини до мішені, припинення випаровування та перекоонденсацію. Через це випаровування проходитьиме в декілька стадій. Спочатку при дії лазера, а в наступному при підведенні до поверхні енергії з утвореної плазми. Такий механізм у [3] відмічено як найбільш правдоподібний.

Плазмоутворення в залежності від матеріалу мішені та умов опромінення може проходити в кілька стадій. У [30] вказується на наступні причини такої поведінки. Поглинання значно вище в поверхневому шарі матеріалу, де енергетичний спектр є неперервним внаслідок дефектів, наявності окислу і адсорбованих частинок. Це зумовлюватиме швидке випаровування та іонізацію. Другий пік сигналу приписується дії випромінювання самої плазми.

У зв'язку з складнощами у визначенні початкових умов утворення лазерної плазми еволюція її структури при розльоті є ще більш складною для розуміння фізики процесів. Особливо у випадку утворення лазерної плазми при потужностях лазерного випромінювання  $> 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>, коли немаквелівський розподіл по швидкостях, при віддаленні від поверхні, можна задовільно апроксимувати набором таких розподілів [57, 58].

У балансі енергії лазерної плазми помітну роль відіграють газодинамічні та кінетичні процеси, обмін енергією через випромінювання. При високих потужностях лазерного випромінювання втрати на випромінювання значні. Результати оцінок енерговитрат досліджувалися в праці [59] та приведені в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1.

*Залежність потужності випромінювання ерозійної плазми від потужності випромінювання лазера, яка вноситься в мішень*

Метал	$Q_{\text{лазера}},$ Вт/см <sup>2</sup>	$Q_{\text{вкладена}},$ МВт/см <sup>2</sup>	$Q_{\text{випромінена}},$ МВт/см <sup>2</sup>
Al	$5 \times 10^7$	50	$2 \times 10^{-3}$
	$10^8$	100	1,2
	$1,5 \times 10^8$	150	25
	$1,9 \times 10^8$	190	111
Cu	$10^7$	37,5	$7 \times 10^{-5}$
	$5 \times 10^7$	187,5	4
	$7 \times 10^7$	262,5	33
	$9 \times 10^7$	337,5	115
Ti	$5 \times 10^6$	76,3	0,05
	$10^7$	37,5	0,9
	$1,2 \times 10^7$	45	8,2
	$1,5 \times 10^7$	56,3	26,5

На світлинах лазерного факелу спостерігаються три характерні області. Перша біля мішені: сферичної форми розміром 1,5-2 мм. Звідси випромінюється суцільний спектр. Друга – півсфера, випуклою частиною обернена до мішені, діаметр якої 1 см. Інтенсивність її випромінювання зменшується із пониженням тиску, а геометричні розміри зростають. Формується вона після закінчення дії лазера. Це випромінювання фронту ударної хвилі. Третя зона має форму еліпсоїда протяжністю 10-12 мм і

складається із лінійчатого випромінювання речовини мішені. При великих тисках  $P > 600$  Па ці зони перекриваються [3].

У праці [60] проаналізовано зміну швидкості лазерної плазми алюмінію при збільшенні тиску ( $10^{-2}$ – $133,3 \times 10^2$ ) Па, при випромінюванні Nd:YAG лазера (523 нм, 8 нс,  $3 \times 10^9$  Вт/см<sup>2</sup>). Методом одержання світлин лазерної плазми показано, що перехід від режиму вільного розширення до режиму утворення ударної хвилі відбувається в діапазоні тисків (1,333 - 133,3) Па. До  $\tau=40$  нс швидкість лазерної плазми була сталою при всіх значеннях тисків. При тиску 1,33 Па швидкість поширення лазерної плазми постійна у значному діапазоні відстаней від мішені  $0,08 \times 10^6$  м/с. При тисках більших за 133 Па у часовому інтервалі 40-80 нс можна виділити сталу швидкість, яка тим менша, чим більший тиск. При тиску  $1,3 \times 10^4$  Па, у часовому діапазоні 40-80 нс швидкість складала  $0,017 \times 10^6$  м/с. Після часу  $\tau=80$  нс швидкість лазерної плазми різко спадала. При тисках  $p > 133$  Па плазма рухається до відстані  $\sim 5$  мм із сталою швидкістю, після чого швидкість повільно зменшувалась. Як випливає з статті [21], це можна описати в рамках моделі ударної хвилі. У просторовому відношенні постійна швидкість лазерної плазми при  $\tau=40-80$  нс спостерігалась від відстані до мішені 0,5-1,5 мм при  $P=1,3 \times 10^4$  Па.

У [61] досліджено еволюцію емісії лазерного факелу алюмінію з часовим розділенням 2 нс (Nd:YAG,  $3 \times 10^9$  Вт/см<sup>2</sup>, 532 нм). Спостерігалось явище розщеплення та подальше загострення лазерного факелу лише при тиску  $\sim 20$  Па на пізніх етапах розширення лазерної плазми, внутрішні області факелу наздоганяли його передній фронт, який сповільнювався через взаємодію з зовнішнім газом.

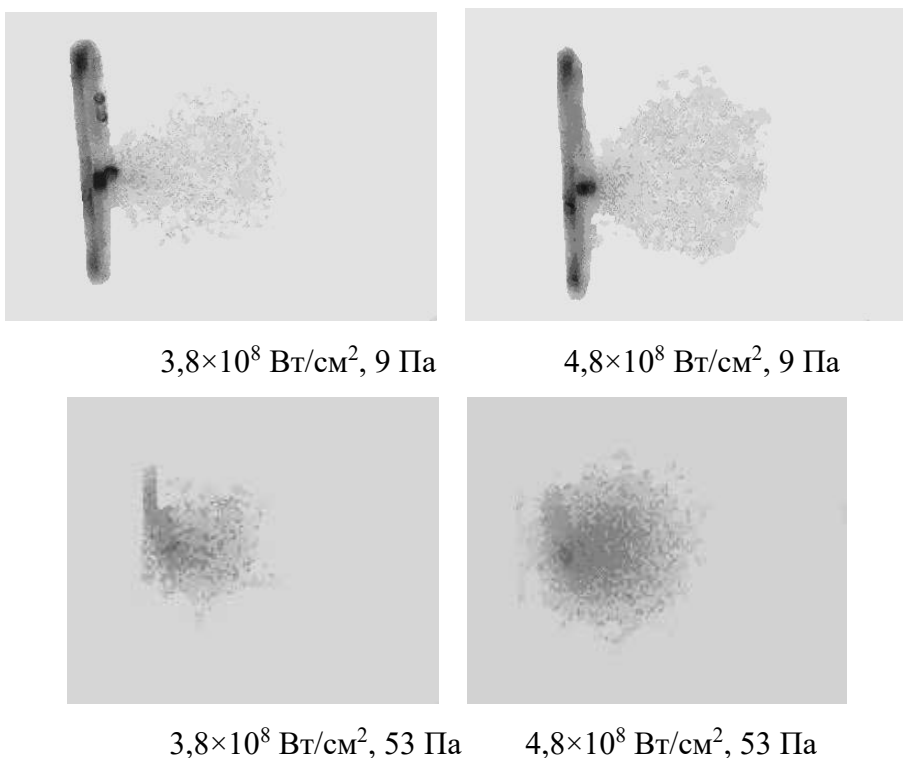
На ранніх часах спостереження, фронт лазерного факелу перетворювався з сферичного у загострений, оскільки частинки з більшою кінетичною енергією виникали ближче до нормалі поверхні мішені. Іони найбільшої зарядності домінували в напрямку нормалі до мішені, а їх концентрація спадала з ростом відстані від неї.

У роботі [21] встановлено, що при тиску  $p \sim 1$  Па, швидкість центральної частини факелу завжди на порядок менша від швидкості фронту факелу. Густина потоку повільніших частинок



така, що навколишній газ може легко заповнити область, яку спочатку займав лазерний факел.

Просторову структуру лазерної плазми ілюструють світлини, представлені на рис. 1.2. Як випливає з них, низькоенергетична лазерна плазма, яка виникає біля поверхні мішені алюмінію, випромінює у синій області спектру, що є підтвердженням того, що її колір визначається найбільш інтенсивними спектральними лініями атомів та іонів алюмінію, які знаходяться в цьому діапазоні довжин хвиль [62].



**Рисунок 1.2.** Світлини лазерної плазми алюмінію при різних густинах потужності лазерного випромінювання [63]

На підставі цих світлин, можливо оцінити характерні розміри області локалізації лазерного факелу. Ці дані наведені в таблиці 1.2. Із збільшенням тиску окремі області лазерного факелу алюмінію важко відрізнити. При тиску повітря  $p=13,3$  Па неможливо чітко розрізнити ядро факелу, а при збільшенні тиску

до 133,3 Па, лазерна плазма стискується в яскраву пляму. Загальні розміри лазерного факелу при тиску 133,3 Па стають подібними до найбільш яскравої частини лазерної плазми алюмінію при тиску у вакуумній камері 6,7 Па. Дані світлини підтверджені осцилографічними вимірюваннями, а також показують, що інтенсивність випромінювання лазерного факелу зростає із збільшенням енергії, яка внесена в мішень.

Таблиця 1.2.

*Характеристичні розміри області лазерного факелу, який випромінює у видимій області спектру (x – довжина, у – ширина) [64]*

Тиск, Па	Густина потужності, Вт/см <sup>2</sup>	Загальні розміри		Яскрава частина		Ядро факелу	
		x, см	y, см	x, см	y, см	x, см	y, см
6,7	4,4×10 <sup>8</sup>	2,6	1,8	0,94,	0,56	0,31	0,13
13,3	4,4×10 <sup>8</sup>	1,5	1,1	0,72	0,4	-	-
66,7	4,4×10 <sup>8</sup>	0,94	0,85	0,72	0,63	-	-
133,3	4,4×10 <sup>8</sup>	0,79	0,66	-	-	-	-
9	3,8×10 <sup>8</sup>	2,8	2,4	0,9	0,3	0,2	0,2
9	4,8×10 <sup>8</sup>	2,8	3,2	1,1	0,5	0,3	0,2
53	3,8×10 <sup>8</sup>	0,7	0,56	0,24	0,2	-	-
53	4,8×10 <sup>8</sup>	1	1,14	0,64	0,54	-	-

Кутовий розподіл потоку продуктів лазерної абляції вже детально вивчено як експериментально, так і теоретично. Ізотермічна модель розширення пари погано узгоджується з даними експериментів та числових розрахунків, а адіабатична модель розширення є більш придатною [3].

Оскільки густина матеріалу мішені, який випарувався під дією лазерного випромінювання, висока, то при досить високих інтенсивностях хмарка парів оточена розрідженою плазмовою оболонкою. Зовнішній шар цієї оболонки складають електрони, а внутрішній - іони. Через малу масу плазмової хмаринки вона практично не впливає на динаміку розширення густого ядра.

Протяжність лазерного факелу  $L$ , на якій тиск в його середині спадає до тиску газу, визначається формулою [65]:

$$L = A[(\gamma - 1)\epsilon E]^{1/3\gamma} P_0^{-1/3\gamma} V_i^{(\gamma-1)/3\gamma} \quad (1.2)$$

де  $\gamma$  - питома теплоємність матеріалу пари  $\gamma = 5/3$  (Al),  $E = (1 - R_0)E_0$  - частина енергії лазерного випромінювання, яка поглинається,  $E_0$  - енергія лазерного випромінювання, яка падає на мішень (88 мДж),  $R_0$  - коефіцієнт відбивання при  $P_0$  (тиск оточуючого газу) і  $V_i = v_0\tau(\pi r^2)$  початковий об'єм плазми, де  $v_0$  є початкова швидкість розширення плазми,  $\tau$  - тривалість імпульсу лазера (повна ширина на половині максимуму), а  $r$  - радіус. Коефіцієнт  $A = (1 + 1/\tan\theta) [3\tan\theta/(\pi + 2\pi \tan\theta)]^{1/3}$  у формулі залежить від геометрії розширення,  $\theta$  – кут розширення. Показано зміну довжини  $L$  лазерного факелу алюмінієвої плазми при різному тиску зовнішнього газу  $P_0$  та  $\theta \sim 35^\circ$ .

Довжина лазерного факелу  $L$  алюмінієвої плазми в залежності від зміни тиску азоту в межах 0,1-100 Па спадала від 9 до 2,5 мм. Розраховані та одержані експериментально результати добре узгоджувалися між собою.

Таким чином, можемо зробити висновок, що найбільш яскрава зона лазерного факелу характеризується специфікою зміни розмірів з екстремумом в області тисків на рівні десятків Па. Це явище може бути використане для спектроскопії плазми зменшуючи вимоги до тиску без істотної втрати інтенсивності і для синтезу хімічних сполук у плазмі лазерного факелу [63].

Іншою специфічною рисою лазерної плазми є те, що швидкість руху різних компонент плазми є різною і зменшується від електронів, іонів, атомів до молекул та кластерів [8, 66, 67].

Для пояснення утворення специфічної структури ерозійної плазми розроблено ряд моделей, повний огляд яких можна знайти в [68]. Ці моделі забезпечують багату наукову інформацію про властивості абльованих часток, склад плазми, динаміку її розлітання. Розліт у вакуум описується як автостимульований адіабатичний. При тиску декілька паскаль розліт керується дифузією, абльовані частки термалізуються при зіткненнях з оточуючим газом, колективні ефекти при взаємодії оточуючого газу з факелом можуть бути невраховані. У цьому випадку процес

розлітання може бути описаний в дві стадії. Формування факелу та поширення його через оточуючий газ. Комбінація прямого методу Монте-Карло та імовірнісних траєкторій добре описує розліт до відстаней в декілька сантиметрів. При тисках в сотні паскаль протягом абляції утворюються ударні хвилі. Формування та поширення цих хвиль може бути частково описано моделлю ударних хвиль або точкового вибуху, що нехтує дисипацією енергії та дифузією часток. При тисках 10–100 Па є важливими колективні ефекти що приводять до стиску газу та факелу так само як і дифузія факел - газ.

Узагальнюючи результати попередніх робіт у [55, 68] представлено порівняння експериментів з розрахунками. Одержано задовільне співпадіння з експериментом. Розбіжності приписуються недостатньо відомим фізико-хімічним процесам в лазерному факелі.

Не дивлячись на обширність теоретичних та експериментальних робіт з метою пояснити структуру лазерного факелу та його еволюцію, значну кількість одержаних даних про явище, все ще в ході таких досліджень зустрічаються складнощі, подолати які не вдається. Складність моделювання визначається неадекватністю застосування теплових моделей, які хоч і дають задовільне співпадіння з експериментом завжди базуються на рівноважному розподілі по швидкостях, який в реальних умовах не співпадає з максвелівським. Перехід до імовірнісних моделей та числових методів хоч покращує опис процесів, зате віддаляє фізичний зміст. В експериментальних та теоретичних дослідженнях також проявляються протиріччя між процесами в плазмі та на поверхні мішені, які не вдається однозначно вирішити. Тому систематичні експериментальні дослідження процесів в плазмі продовжують бути актуальними.

### **1.8. Еволюція процесів у лазерній плазмі та просторово-часова зміна її параметрів**

Для розширення можливостей технологічного впровадження та вдосконалення розроблених технологій важливим є розуміння природи процесів, які відповідають за еволюцію лазерного факелу. Основні результати по вимірюванню концентрації ( $n_e$ ) та температури електронів ( $T_e$ ) у лазерній ерозійній плазмі приведено в таблиці 1.3.

Таблиця 1.3.

## Параметри лазерної ерозійної плазми

№	Параметри лазера			r, мм	Параметри плазми		Матеріал мішені	Газ		Література
	$\lambda$ , нм	$\tau$ , нс	q, Вт/см <sup>2</sup>		$n_e$ , см <sup>-3</sup>	$T_e$ , eВ		Склад	P, Тор	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	308	9	$5 \times 10^8$	всі	$10^{19}$	1,7	<b>Al</b>	Air	760	[72]
2	308	20	$9 \times 10^8$	0,2	0,1- $4,5 \times 10^{18}$	1-2,5	<b>Al</b>	Air	$10^{-5}$	[73]
3	1064	1	$2-8 \times 10^{12}$	0,5- 6	$6 \times 10^{16}$ - $10^{18}$	1,1- 2,4	<b>Mg</b>	Air	$10^{-2}$	[74]
4	308	40	$10^{12}$	всі	$10^{20}$	2	<b>Al</b>	Air	760	[75]
5	10600	5000	$10^6$	0,5	$1-4 \times 10^{17}$	2-5,5	<b>C</b>	Air	$10^{-5}$	[76]
6	1064	10	$10^9-10^{13}$	2	---	16- 350	<b>Al, Cu</b>	Air	0,1- 1	[77]
7	1064	20	$2,4 \times 10^{10}$	0,5	0,6- $1,6 \times 10^{18}$	2-20	<b>Al</b>	He	200- 1100	[78]
8	694	20	$9 \times 10^8$	4	$2-4 \times 10^{17}$	1,3-2	<b>Li</b>	Ar	$10^{-5}$ - 1	[79]
9	532	7,5	$7,3 \times 10^8$	50	0,9- $0,1 \times 10^{13}$	0,75- 0,1	<b>Cu</b>	Air	$10^{-6}$	[80]
10	337	6	$1,3 \times 10^8$	0,1	$3 \times 10^{17}$	1,5	<b>Cu</b>	Air	0,1	[79]
11	355	6	1,3- $2,2 \times 10^8$	80	0,5- $4 \times 10^{11}$	0,1- 0,5	<b>Ag</b>	Air	$10^{-8}$	[81]
12	532	10	$0,8 \times 10^8$	всі	$2 \times 10^{16}$ - $2 \times 10^{17}$	0,4- 0,6	<b>Li, Na</b>	Air	350	[25]
13	193	20	$0,6 \times 10^8$	2-17	1,5- $3,0 \times 10^{16}$	0,7- 0,8	<b>LiNbO<sub>3</sub></b>	Air	$10^{-7}$	[70]
14	308	28	$1,6 \times 10^8$	0,5- 6,5	$10^{18}-10^{14}$	1,2- 2,2	<b>Fe</b>	Ar, He Air	0,5- 760	[82]
15	308	20	$2,5 \times 10^8$	23	---	4,8- 6,4	<b>Ti</b>	Air	$10^{-5}$	[58]
16	1064	10	$10^{10}$	1	---	0,5	<b>Ti</b>	Air	760	[83]

Продовження таблиці 1.3.

№	Параметри лазера			r, мм	Параметри плазми		Матеріал мішені	Газ		Література
	$\lambda$ , нм	$\tau$ , нс	q, Вт/см <sup>2</sup>		$n_e$ , см <sup>-3</sup>	$T_e$ , еВ		Склад	P, Тор	
17	694	40	2,4×10 <sup>7</sup> 7,5×10 <sup>7</sup>	0	---	5,3 3,5	<b>Pb,Al</b>	Air	760	[84]
18	694	100	10 <sup>8</sup>	1-1,5	10 <sup>18</sup>	1,1	<b>CdHgTe</b>	Air	10 <sup>-6</sup>	[85]
19	308	10	3×10 <sup>8</sup>	0,5	1,4-0,2×10 <sup>18</sup>	0,6-0,85	<b>Al, Cu</b>	Air	760	[86]

З таблиці випливає, що типові середні значення температури та концентрації електронів ерозійної плазми при дії лазерного випромінювання потужністю  $\sim 10^8$  Вт/см<sup>2</sup> протягом 1-100 нс на широке коло мішеней складає 0,1 - 10 еВ та  $10^{11} - 10^{19}$  см<sup>-3</sup> на відстані від мішені 0 – 80 мм при тисках  $10^{-8} - 760$  Тор ( $10^{-6} - 101325$  Па).

Типовий час життя ерозійної плазми складає декілька мікросекунд. Температура електронів з часом (t) та в просторі (r) змінюється мало, причиною такої поведінки є перехід частини кінетичної енергії в теплову при розльоті та виділення тепла внаслідок рекомбінації. Електронна концентрація зменшується внаслідок розширення плазми та процесів рекомбінації [3]. Більш детальні дослідження проведені в останні роки дали змогу описати часову та просторову зміну параметрів плазми.

Деталі таких досліджень наведено нижче. Зміна температури та концентрації електронів в часі подібна при всіх тисках. Температура електронів змінюється з часом як  $t^{-1}$ , що суперечить теоретичній моделі адиабатичного розльоту. Концентрація електронів змінюється з часом та в просторі як  $t^{-2}$  та  $r^{-1}$  відповідно. Динаміка зміни концентрації електронів говорить про лінійне розширення плазми [69]. Дослідження абляції багатокомпонентної мішені вказує на часову та просторову зміну концентрації електронів відповідно як  $t^{-2}$  та  $r^{-1}$ . Майже стала температура та концентрація електронів при великих часах та на значних відстанях

говорить про підігрів плазми внаслідок трансформації хімічної та кінетичної енергії в теплову при рекомбінації та переході від одновимірного до тривимірного розлітання [70].

Часова еволюція концентрації електронів на відстані 5 см від мішені яка наведена у роботі [71] є сумісна з гаусівським профілем у просторі при самоініційованому розширенні. При вільному розширенні розподіл по енергіях для електронів майже не зміниться через адіабатичну природу розлітання. Розширення при таких умовах в часі відбувається за законом  $t^{-3}$ .

Локальна температура електронів в цьому випадку може бути описана як  $t^{-2}$ . Ці дані вказують на квазіізотермічність плазми в будь який час.

У роботі [73] показано, що при великих  $r$  концентрація електронів падає як  $r^{-3}$ , а основним каналом втрат електронів є розширення. У той час як поблизу мішені концентрація змінюється набагато повільніше. Залежність концентрації електронів від часу є кубічною. Температура електронів при малих  $r$  падає як  $r^{-1}$  та  $t^{-1}$ .

У [58] доведено, що температура електронів змінюється в різних частках факелу неоднаково: на фронті спадає, а в хвості проходить через проміжковий максимум.

Суперечності щодо причин специфіки еволюції структури ерозійної плазми змушують проводити більш детальні дослідження часового перебігу процесів у лазерній плазмі. Зокрема впливу рекомбінації іонів та іонізаційної рівноваги, тиску газу, наявності термодинамічної рівноваги, утворення збуджених та іонізованих часток [69, 78].

Двокомпонентна природа факелу, що розширяється, представляє два максимуми електронної концентрації в часі. Максимум густини для обох груп електронів рухається з різними швидкостями. Перша компонента рухається з швидкістю порядку  $10^6$  см/с, а друга з швидкістю наполовину меншою. Це явище було названо розщепленням факелу [71]. Швидкість розльоту плазми при всіх тисках є постійною близько біля мішені і вказує на лінійне розширення плазми [66].

Утворення іонів в збуджених станах проходить в області плазми що найдовше взаємодіє з лазерним випромінюванням, підкреслюючи значення багатотонного фотоефекту при утворенні такої плазми [87]. При взаємодії випромінювання лазера

з плазмою, що розлітається ймовірність багатofотонного фотоефекту різко зменшується і енергія вноситься переважно внаслідок нагрівання при оберненогальмівному поглинанні [25].

Моделювання спектрів випромінювання плазми та порівняння їх з експериментальними даними [87] показує, що для задовільного співпадіння результатів потрібно до кінетично-радіаційної моделі вносити корекцію на іонізаційну нерівноважність. Також підкреслюється, що динаміка лазерної плазми є складною і вивчення зміни її параметрів за час існування – необхідна умова для можливості створення більш повних моделей.

На пізніх стадіях розльоту на утворення збуджених частинок у лазерній плазмі можуть впливати хімічні реакції, як внаслідок багатокомпонентності факелу так і через взаємодію з оточуючим газом. Вплив хімічних реакцій на утворення збуджених часток показано в [88] на прикладі утворення оксиду алюмінію та в [19] на прикладі оксиду титану.

При абляції багатокомпонентної мішені основні особливості розподілу інтенсивності в спектрі лазерного факелу наступні. Максимум інтенсивності зміщується в бік більших довжин хвиль при збільшенні відстані від мішені (0 - 10 мм), в залежності від виду газу та його тиску в камері, спостерігається також підсилення окремих участків спектра. Максимум інтенсивності зміщується в бік менших довжин хвиль при рості потужності випромінювання та при збільшенні радіальної відстані від осі факелу. Два максимуми інтенсивності на осцилограмах з'являються швидше в часі та підсилюються при збільшенні потужності лазера для атомарних продуктів руйнування, а для молекул та радикалів навпаки [89].

Характерними особливостями випромінювання лазерного факелу в області тисків 13–600 Па є наявність двох максимумів на часовій розгортці інтенсивності спектральних ліній та різний характер зміни інтенсивності спектральної лінії в першому і другому максимумі вздовж осі факелу. Це призводить до того, що при розгляді зміни інтенсивності спектральної лінії вздовж осі факелу спостерігаються дві випромінюючі зони: біля мішені та на відстані 4–12 мм від неї. Із збільшенням тиску інтенсивність суцільного спектра зростає швидше ніж лінійчатого. Спостереження за спектрами показали, що випромінюються



переважно спектральні лінії атомів та іонів, які відповідають переходам в основний чи низькорозташовані енергетичні стани, що говорить про велику роль дезбуджуючих зіткнень у лазерній плазмі, яка розширюється в атмосферу, чи в залишковий газ. Біля мішені різні компоненти випромінювання лазерного факелу висвічуються практично одночасно, а в другій зоні спочатку досягається максимум суцільного спектра, потім висвічують іони в порядку зменшення заряду. Це свідчить про рекомбінаційний режим заселення енергетичних рівнів атомів та іонів. До можливих причин реєстрації багатогорбого сигналу таким чином можна віднести нерівномірність рекомбінації та електростатичну взаємодію іонів [6].

Наведений вище розгляд в більшості випадків ґрунтується на введенні тепла в мішень та іонізації матеріалу мішені лазерним випромінюванням за незначного прояву фотохімічних процесів лазерної ерозії. У випадку одноелементної мішені їм не приділяється увага. При абляції багатоконпонентних мішеней такими процесами знехтувати вже неможливо. Цьому сприяють валентні електрони, які беруть участь в утворенні хімічних зв'язків. Внаслідок поглинання енергії фотонів вони можуть приводити до іонізації та фотодисоціації молекул, тунельних хімічних реакцій та перерозподілу зв'язків між складовими мішені.

В експериментах з двомірним фотографуванням є можливість одержання повної інформації про розподіл часток у факелі та про його склад. Спектроскопічне розділення досягається фільтрами. Показано, що випаровування багатоконпонентного металічного сплаву проходить в порядку зростання температури плавлення. Лазерний факел при цьому шаруватий.

Вихід електронів та атомів металу з кристалічної структури із значною шириною забороненої зони при дії інфрачервоного випромінювання може бути пояснений моделлю багатофотонного переносу заряду та електростатичним виходом адсорбованих іонів розмішених зверху електронних пасток. Велика роль дефектів при цьому демонструється експериментально [52].

У [90] досліджувалися дисоціативна рекомбінація та багатофотонна дисоціація складних молекул. Основним

механізмом, який приводить до одержаних результатів є іонні реакції внаслідок фотоіонізації чи дисоціації.

На вихід іонів впливає формування одно та багатозарядних кластерів, які утворюються паралельно до фотоіонізації та фотохімічних перетворень. Втрата електронів через вихід їх в оточуючий газ чи тверде тіло полегшує вихід додатніх іонів у факелі. Наступна нейтралізація додатніх та від'ємних іонів приводить до полегшеного утворення кластерів. Такі кластери можуть дисоціювати через захоплення електрона, внутрішній перерозподіл зв'язків, випаровування нейтралей і виділяти радикали. Утворення іонів внаслідок фотопроцесів має місце в початковій проміжки часу коли заряди ще лише почали розділятися [91].

Процес дисоціативної рекомбінації, якому приписується значна роль при лазерній абляції багатокомпонентних матеріалів, описано у праці [6]. Загальну, характерну для даного процесу залежність часу рекомбінації від параметрів плазми можна подати як  $\sim T_e^{1/2}/n_e^2$ . Температурна залежність ще більше посилюється при зменшенні складності молекулярного іона. Для атомарних іонів така залежність пропорційна  $\sim T_e^{9/2}/n_e^2$  [6], через що при високих температурах переважає дисоціативна рекомбінація молекулярних іонів, а при низьких - тричастинкова рекомбінація атомарних іонів.

### 1.9. Спектроскопічні характеристики та константи

У таблиці 1.4 приведені основні термодинамічні характеристики сполук:  $T_{пл}$  – температура плавлення,  $T_{кип}$  – температура кипіння,  $\Delta E_g$  – ширина забороненої зони,  $E_i$  – енергія іонізації. Оскільки при лазерній ерозії ІЧ випромінюванням в режимі максимального переміщення фазової границі значний вплив мають теплові ефекти, порівняння таких величин дасть додаткову інформацію про фізику явища.

При тепловому механізмі ерозії та наступному пробі парів основна величина, що визначає енергетичні затрати, є енергія іонізації, інші термодинамічні параметри нехтуюче малі. При однакових умовах лазерної ерозії кількість іонів у факелі визначатиметься якраз цією величиною.

Таблиця 1.4.

*Термодинамічні характеристики матеріалів використаних в якості мішеней [92-94]*

Мішень	$T_{пл}, K$	$T_{кип}, K$	$\Delta E_g, eV$	$E_i, eV$
Al	933,5	2740		5,984
Cu	1356	2583	-	7,726
In	429	2373	-	5,786
Sn	505,1	2543		7,3
Sb	903,5	1713	-	8,641
S	385,8	717,6	-	10,36
Ag	1233,8	2466	-	7,576
Ga	303	2373	-	6
Pb	600,3	2023	-	7,416

Електронна конфігурація зовнішньої оболонки атома та перехід електрона при одержанні енергії на вищі орбіталі визначає набір термів, які вказують на можливі енергетичні рівні атома. Дозволені випромінювальні переходи між такими рівнями формують спектр речовини. Для полегшення аналізу спектрів у таблиці 1.5. показано електронні конфігурації зовнішніх оболонок атомів речовин досліджуваних в лазерній ерозійній плазмі. Використовувані при розшифровці спектрів та при розрахунках дані було взято з довідників [95-96].

Таблиця 1.5.

*Розподіл електронів на зовнішній оболонці атомів речовин, що входять до складу лазерних мішеней*

Порядковий номер	Елемент	Електронна конфігурація
13	Al	$3s^23p^1$
16	S	$3s^23p^4$
29	Cu	$3d^{10}4s^1$
31	Ga	$3d^{10}4s^24p^1$
47	Ag	$4d^{10}5s^1$
49	In	$4d^{10}5s^26p^1$
50	Sn	$5s^25p^2$
51	Sb	$4d^{10}5s^25p^3$
82	Pb	$5d^{10}6s^26p^2$

Вплив ступені заповненості зовнішньої електронної оболонки на фізико-хімічні та спектроскопічні характеристики речовини очевидний. Найкраще видно цей вплив на прикладі росту енергії іонізації для атомів речовин, що мають повністю заповнену зовнішню оболонку та зменшенні їх атомного радіуса. У Таблиці 1.6 приведені розрахунки енергії для іонізації атомів факелу по глибині проникнення лазерного променя.  $\rho$  – густина речовини,  $E_{at}$  – енергія атомізації для одного атома,  $T_k$  – температура кипіння речовини  $E_{i1}$  – енергія однократної іонізації,  $E_{i2}$  – енергія двократної іонізації,  $C_t$  – теплоємність (Дж/кг·К),  $k$  – теплоємність,  $Z_{td}$  – глибина проникнення лазерного випромінювання в матеріал,  $m$  – Маса речовини яка піддається дії лазера,  $m_a$  – маса атома,  $M_g$  – маса атома,  $N$  – концентрація атомів які поглинають випромінювання,  $P_{at}$  – питома потужність необхідна для повної атомізації речовини, яка поглинає випромінювання,  $P_{i1}$  – питома потужність необхідна для повної іонізації речовини, яка поглинає випромінювання.

Таблиця 1.6.

Розрахунки енергії для іонізації атомів факелу по глибині проникнення лазерного променя

Елемент	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	Еат, еВ	Тк, еВ	Еі1, еВ	Еі2, еВ	Ст, Дж кг*К	к,Вт м*град	Zгд, 10 <sup>-6</sup> м	т, 10 <sup>-9</sup> кг	ма, 10 <sup>-25</sup> кг	Мг, ат.о.м.	N, 10 <sup>16</sup> ат.	Рат, 10 <sup>8</sup> Вт/см <sup>2</sup>	Pi1, 10 <sup>9</sup> Вт/см <sup>2</sup>
Ag	10490	2,95	0,2126	7,6	21,5	234,4	418,7	1,85	3,36	1,79	107,88	1,87	2,55	0,89
Al	2700	3,36	0,1997	6	18,8	920,9	210,6	1,30	0,61	0,45	26,98	1,36	2,11	0,58
As	5730	3,12	0,0756	10,5	18,6	334,9	50	0,72	0,72	1,24	74,91	0,58	0,83	0,36
Au	19300	3,81	0,2773	9,2	20,5	125,6	293,1	1,56	5,20	3,27	197	1,59	2,80	0,94
B	3300	3,83	0,2417	0,2417	25,2	1297,7	27	0,36	0,20	0,18	10,82	1,13	3,05	0,73
Ba	3500	1,88	0,1552	0,1552	10	204,6	18	0,71	0,43	2,28	137,36	0,19	0,16	0,06
C	2250	7,42	0,3230	0,3230	24,4	1046,5	140	1,09	0,43	0,20	12,011	2,13	7,31	1,80
Ca	1540	1,84	0,1467	0,1467	11,9	648,8	200	2,00	0,53	0,67	40,08	0,80	0,68	0,29
C	8650	1,16	0,0890	0,0890	16,9	234,4	96,3	0,97	1,46	1,87	112,41	0,78	0,42	0,36
C	8900	3,54	0,2456	0,2456	20,3	418,6	385,2	1,44	2,22	1,06	63,54	2,10	3,44	1,07
Fe	7870	4,29	0,2580	7,8	16,2	460,5	71,2	0,63	0,86	0,93	55,85	0,92	1,83	0,50
G	5900	2,8	0,1946	6	20,5	334,9	29,3	0,54	0,56	1,16	69,72	0,48	0,62	0,19
G	5360	3,93	0,2545	8,1	15,9	322,3	41,9	0,70	0,65	1,21	72,6	0,54	0,97	0,29
In	7310	2,51	0,1946	5,8	18,9	230,2	65	0,88	1,11	1,91	114,76	0,58	0,68	0,22
K	860	0,92	0,0893	4,3	31,6	795,3	96,3	1,68	0,25	0,65	39,1	0,39	0,16	0,09

Продовження таблиці І.б.

Елемент	Mg	Na	Ni	Pb	S	Sb	Si	Sn	Ti	W	Zn	Mo	Hg	Li
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	1740	970	8900	11340	2070	6620	2400	7300	4540	19300	7140	10300	14190	530
Eат, eВ	1,51	1,1	4,46	2,03	2,89	2,72	4,72	3,12	4,87	8,91	1,35	6,82	0,66	1,64
Tк, eВ	0,1182	0,0996	0,2571	0,1724	0,0614	0,1634	0,2254	0,2254	0,3025	0,5311	0,1010	0,4343	0,0539	0,1378
Ei1, eВ	7,6	5,1	7,6	7,4	10,3	8,5	8,1	7,3	6,8	8,1	9,4	7,2	10,4	5,4
Ei2, eВ	15	47,3	18,2	15	23,3	16,5	16,3	14,6	13,6	17,6	18	16,1	–	75,6
Ст, Дж кг*К	1088,4	1255,8	460,5	134,0	753,5	217,7	837,2	251,2	627,9	167,4	418,6	272,1	139,4	3558,1
k,Вт м*град	159,1	125,6	83,7	33,5	0,3	16,7	150	62,8	15,1	167,5	113,0	146,5	7,9	67,0
Zтд, 10 <sup>-6</sup> м	1,30	1,44	0,64	0,66	0,06	0,48	1,22	0,83	0,33	1,02	0,87	1,02	0,28	0,84
m, 10 <sup>-9</sup> кг	0,39	0,24	0,99	1,31	0,02	0,55	0,51	1,05	0,26	3,41	1,08	1,83	0,70	0,08
ma, 10 <sup>-25</sup> кг	0,40	0,38	0,97	3,44	0,53	2,02	0,47	1,97	0,78	3,05	1,09	1,59	3,33	0,12
Mг, ат.о.м.	24,32	22,991	58,69	207,21	32,066	121,76	28,09	118,7	47,9	183,92	65,38	95,95	200,59	6,94
N, 10 <sup>16</sup> ат.	0,97	0,63	1,01	0,38	0,04	0,27	1,09	0,53	0,32	1,12	0,99	1,15	0,21	0,67
Рат, 10 <sup>8</sup> Вт/см <sup>2</sup>	0,68	0,32	2,09	0,36	0,06	0,34	2,38	0,77	0,72	4,59	0,62	3,61	0,06	0,51
Pi1, 10 <sup>9</sup> Вт/см <sup>2</sup>	0,40	0,18	0,55	0,16	0,03	0,14	0,63	0,25	0,17	0,85	0,49	0,72	0,11	0,21

**Список використаних джерел**

1. Реди Дж. Промышленные применения лазеров. – 1981. – М.: Мир. 638 с.
2. Арутюнян Р. В., Малюта Д. Д., Себрант А. Ю., Баранов В. Ю., Большов Л. А. Воздействие лазерного излучения на материалы. – 1989. – М.: Наука. 355 с.
3. Анисимов С. И., Лукьянчук Б. С. Избранные задачи теории лазерной абляции. // УФН. – 2002. – Т.172, №3. – С. 301-333.
4. Воробьев И. С. Плазма возникающая при взаимодействии лазерного излучения с твердыми мишенями. // Успехи физических наук. – 1993. – Т. 163, №12. – С. 52-82
5. Веденов А. А., Гладуш Г. Г. Физические процессы при лазерной обработке материалов. – 1985. – М.: Энергоатомиздат. 206 с.
6. Сухов Л. Т. Лазерный спектральный анализ. – 1990. – Новосибирск: Наука. 143 с.
7. Анисимов С. И., Имас Я. А., Романов Г. С., Ходыко Ю. В. Действие излучения большой мощности на металлы. – 1970. – Москва: Наука. 272 с.
8. Делоне Н. Б. Взаимодействие лазерного излучения с веществом. – 1982. – М.: Наука. 304 с
9. Хора Х. Физика лазерной плазмы. – 1986. – Москва: Энергоатомиздат. 272 с.
10. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Процессы конденсации тонких пленок. // Успехи Физических Наук. – 1998. – Т. 168, №10. – С. 1083-1117.
11. Fourrier T., Schrems G., Muhlberger T., Heitz J., Arnold N., Bauerle D., Mosbacher M., Boneberg J., Leiderer P. Laser cleaning of polymer surfaces. // Appl. Phys. A. – 2001. – V. 72. – P. 1-6.
12. A. J. Campbell, M. Humayun. Trace Element Microanalysis in Iron Meteorites by Laser Ablation ICPMS. // Anal. Chem. – 1999. – V. 71. – P. 939-946.
13. Hai-Xing Wang, Xi Chen. Three-dimensional modelling of the laser-induced plasma plume characteristics in laser welding. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2003. V. 36. – P. 628-639.
14. Н. Е. Каск, С. В. Мичурин, Федоров Г. М. Фрактальные структуры в лазерном факеле. // Квантовая электроника. – 2003. – Т. 33, № 1. – С. 57-68.

15. Daisuke Kasuya, Fumio Kokai, Kunimitsu Takahashi, Masako Yudasaka, Sumio Iijima. Formation of C60 using CO2 laser vaporization of graphite at room temperature. // *Chemical Physics Letters*. – 2001. – V. 337. – P. 25-30.
16. P. Lecoer, A. Gupta, P. R. Duncombe, G. Q. Gong, Gang Xiao. Emission studies of the gas-phase oxidation of Mn during pulsed laser deposition of manganates in O2 and N2O atmospheres. // *J. Appl. Phys.* – 1996. – V. 80, № 1. – P. 513-518.
17. Niin H., Kruger J., Kautek W. Biomaterial immobilization on polyurethane films by XeCl excimer laser processing. // *Appl. Phys. A.* – 2001. – V. 72. – P. 53-57.
18. Протасов Ю. Ю. Лазерный микроинжектор плазмы. // *Приборы и техника эксперимента*. – 2003. – №2. – С. 60-64.
19. Бураков В. С., Савастенко Н. А., Тарасенко Н. В. Образование химических соединений в лазерной плазме. // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 1999. – Т. 66, №1. – С. 109-115.
20. Аванесян С. М., Гусев В. Э. Возбуждение сверхкоротких импульсов деформации при поглощении оптического излучения в полупроводниках. // *Квантовая электроника*. – 1986. – Т. 13, № 6. – С. 1241-1249.
21. Itina T. E., Hermann J., Delaporte Ph., Sentis M. Laser-generated plasma plume expansion: Combined continuous-microscopic modeling. // *Physical Review E*. – 2002. – V. 66, 066406. – P. 1-12.
22. Бонч-Бруевич А. М., Вартанян Т. А., Пржибельский С. Г., Хромов В. В. Фотоотрыв поверхностных атомов металла. // *УФН*. – 1998. – Т. 168, №8. – С. 920-923.
23. Doyle L. A., Martin G. W., Al-Khateeb A., Weaver I., Riley D., Lamb M. J., Morrow T., Lewis C. L. S. // *Appl. Surf. Sci.* – 1998. – V. 716. – P. 127-129.
24. Martin G. W., Doyle L. A., Al-Khateeb A., Weaver I., Riley D., Lamb M. J., Morrow T., Lewis C. L. S. // *Appl. Surf. Sci.* – 1998. – V. 710. – P. 127-129.
25. Lui S. L., Cheung N. H. Resonance-enhanced laser-induced plasma spectroscopy for sensitive elemental analysis: Elucidation of enhancement mechanisms. // *Applied Physics Letters*. – 2002. – V. 81, № 27. – P. 5114-5116.
26. Опачко І. І., Шимон Л. Л., Хом'як Б. Я. Динаміка йонної емісії при резонансному та нерезонансному поглинанні лазерного випромінювання плазмою на поверхні твердого тіла. // *Журнал Фізичних Досліджень*. – 1996. – Т. 1, № 1. – С. 46-51.



27. Lebedev V. F., Marchenko V. M., Melnik N. N., Myzina V.A. Synthesis of titanosilicate glass in a steady laser plume // *Quantum Electronics*. –1996. –Vol. 26, № 7. –P. 617–620.
28. Кононенко Т. В., Конов В. И., Лубнин Е. Н., Даусингер Ф. Импульсное лазерное напыление твердого углеродного покрытия при атмосферном давлении // *Квантовая электроника*. –2003. –Т. 33, № 3. –С. 189–191.
29. Millon E., Albert O., Loulergue J. C., Etchepare J., Hulin D., Seiler W., Perriere J. Growth of heteroepitaxial ZnO thin films by femtosecond pulsed-laser deposition // *Journal Of Applied Physics*. –2000. –Vol. 88, № 11. –P. 6937–6939.
30. Chu S. S., Grigoropoulos C. P. Determination of Kinetic Energy distribution in a Laser-Ablated Titanium Plume by Emission and Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy // *Journal of Heat Transfer*. –2000. –Vol. 122. –P. 771–776.
31. Chen K. R., Leboeuf J. N., Wood R. F., Geohegan D. B., Donato J. M., Liu C. L., Poretzky A. A. Mechanisms affecting kinetic energies of laser-ablated materials // *J. Vac. Sci. Technol. A*. –1996. –Vol. 14, № 3. –P. 1111–1115.
32. Pearce S. R. J., Filik J., May P. W., Wild R. K., Hallam K. R., Heard P. J. The effect of ion energy on the deposition of amorphous carbon
33. 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.
34. Ohkubo I., Matsumoto Y., Ueno K., Chikyow T., Kawasaki M., Koinuma H. Synthesis of epitaxial Y-type magnetoplumbite thin films by quick optimization with combinatorial pulsed laser deposition. // *Journal of Crystal Growth*. –2003. –V. 247. –P. 105–109.
35. Giardini Guidoni A., Marotta V., Orlando S., Parisi G. P. Photoexcitation in thin films deposited on silicon substrates by reactive pulsed laser ablation. // *International Journal of Photoenergy*. –2001. –V. 3, Is. 4. –P. 213–216.
36. Shin I. H., Lee T. D. Effect of nitrogen doping on field emission characteristics of patterned diamond-like carbon films prepared by pulsed laser deposition. // *J. Vac. Sci. Technol. B*, –2000. –V. 18, № 2. –P. 1027–1031.

37. Malyarevich A. M., Yumashev K. V., Posnov N. N., Mikhajlov V. P. Nonlinear optical properties of  $Cu_xS$  and  $CuInS_2$  nanoparticles in sol-gel glasses. // *Journal of Applied Physics*. –2000. –V. 27, № 1. –P. 212–216.
38. Иванов В. А., Викторов И. А., Гременюк В. Ф. Излучательные и фотоэлектрические свойства монокристаллов  $CuInS_2$ . // *ЖТФ*. –2002. –Т. 72, Вып. 9. –С. 134-135.
39. Зарецкая Е. П., Викторов И. А., Гременюк В. Ф., Мудрый А. В. Получение кристаллов и пленок  $CuInS_2x(Se)_2(1-x)$  и исследование их свойств. // *Письма в ЖТФ*. –2001.–Т. 27, Вып. 2. –С. 17-23.
40. Грибковский В. П. Теория поглощения и испускания света в полупроводниках. –Минск: Наука и техника, 1975. –463 с.
41. Аванесян С. М., Гусев В. Э. Возбуждение сверхкоротких импульсов деформации при поглощении оптического излучения в полупроводниках // *Квантовая электроника*. –1986. –Т. 13, № 6. –С. 1241-1249.
42. Маненков А. А., Прохоров А. М. Лазерное разрушение прозрачных твердых тел // *Успехи физических наук*. –1986. –Т. 148, Вып. 1. –С. 179-206.
43. Стрекалов В. Н. Нетепловые механические напряжения и оптическое разрушение, вызванные в прозрачном диэлектрике лазерным излучением // *Журнал Технической Физики*. –2002. –Т. 72, Вып. 9. –С. 75-80.
44. Баранова И. М., Евтюхов К. Н., Муравьев А. Н. Фотоиндуцированные электронные процессы в кремнии: влияние поперечного эффекта Дембера на нелинейное электроотражение // *Квантовая электроника*. –2003. –Т. 33, № 2. –С. 171-176.
45. Лобзенко П. В., Евтушенко Н. А., Новиков В. А., Иришин Р. Г. Влияние термоэлектронной эмиссии на поглощение ультракоротких лазерных импульсов в полупроводниках // *Журнал Технической Физики*. – 2002. –Т. 72, Вып. 1. –С. 72-75.
46. Celio Pasquini, Juliana Cortez, Lucas M. C. Silva and Fabiano B. Gonzaga J. Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *Braz. Chem. Soc.*, V. 18, No. 3, –2007.–463-512,
47. Хенней Н. Химия твердого тела. – Москва: Мир, 1971. –223 с.

48. Маненков А. А., Прохоров А. М. Лазерное разрушение прозрачных твердых тел // Успехи физических наук. –1986. –Т. 148, Вып. 1. – С. 179-206.
49. Стрекалов В. Н. Нетепловые механические напряжения и оптическое разрушение, вызванные в прозрачном диэлектрике лазерным излучением // Журнал Технической Физики. –2002. – Т. 72, Вып. 9. –С. 75-80.
50. Баранова И. М., Евтюхов К. Н., Муравьев А. Н. Фотоиндуцированные электронные процессы в кремнии: влияние поперечного эффекта Дембера на нелинейное электроотражение // Квантовая электроника. –2003. –Т. 33, № 2. –С. 171-176.
51. Harilal S. S., Bindhu C. V., Tillack M. S., Najmabadi F., Gaeris A. C. Plume splitting and sharpening in laser-produced aluminium plasma // J. Phys. D: Appl. Phys. –2002. –Vol. 35. –P. 2935-2938.
52. Bandis C., Langford S. C., Dickinson J. T., Ermer D. R. Laser desorption of energetic sodium ions from single-crystal NaNO<sub>3</sub> at 1064 nm // Applied Physics A. –1999. –Vol. 69, Issue 7. –P. S129-S132.
53. Гайдаренко Д. В., Леонов А. Г., Новобранцев И. В. О порогах плазмообразования на поверхности металлов под действием ультрафиолетового лазерного излучения // Письма в ЖТФ. – 1989. –Т. 15, Вып. 3. –С. 75-78.
54. Попов А. М., Поповичева О. Б., Рахимова Т. В. Теоретическое исследование оптического пробоя паров металлов лазерным излучением с большими квантами // Физика плазмы. –1988. –Т. 14, Вып. 3. –С. 370-374.
55. Itina T. E., Patrone L., Marine W., Autric M. Numerical analysis of TOF measurements in pulsed laser ablation // Appl. Phys. A. – 1999. –Vol. 69. –P. S59-S65.
56. Судьенков Ю. В., Филиппов Н. М., Воробьев Б. Ф., Недбай А. И. Исследование механизмов взаимодействия наносекундного лазерного излучения с металлами // Письма в ЖТФ. – 1983. –Т. 9, Вып. 7. – С. 395-398.
57. Young-Ku Choi, Hoong-Sun Im, Kwang-Woo Jung. Temporal Evolution and Ablation Mechanism of Laser-induced Graphite Plume at 355 nm // Bull. Korean Chem. Soc. –1999. – Vol. 20, № 12. – P. 1501-1506.

58. Новодворский О. А., Филипов Е. О., Храмова О. Д. Зондовые исследования эрозионного факелу при абляции тантала в вакууме излучением эксимерного лазера с длиной волны 308 нм // Квантовая электроника. –2001. –Т. 31, № 2. – С. 159-163.
59. Арутюнян Р. В., Большов Л. А., Борисов В. М., Евстратов Е. В., Степанов Ю. Ю., Тарусин С. Г. Взаимодействие излучения импульсно-периодического ХеС1-лазера с металлами // Квантовая электроника. –1990. –Т. 17, № 10. – С. 1321-1326.
60. Harilal S. S. Internal structure & expansion dynamics of laser ablation plumes into ambient gases / Harilal S. S., Bindhu C. V., Tillack M. S. // J. Appl. Phys. –2003. –V. 93. – P. 2380-2388.
61. Plume splitting and sharpening in laser-produced aluminium plasma [ / Harilal S. S., Bindhu C. V., Tillack M. S., et al.]. – J. Phys. D: Appl. Phys. – 2002. – V. 35. –P. 2935-2938.
62. Heading D.J. Optical spectroscopy of free and confined laser produced / Heading D.J., Wark J.S. // Plasmas Science – High power laser programme clf annual report. – 1997. – P. 14-15.
63. Чучман М.П. Влияние давления воздуха на пространственные характеристики лазерного факелу алюминия в припороговом режиме абляции / Чучман М.П. Шуайбов А.К., Месарош Л.В. // Журнал технической физики. – 2011. – Т. 81, В. 1. С. 121-124.
64. Месарош Л.В. Изучение временных и пространственных характеристик лазерного факелу алюминия / Месарош Л.В., Шуайбов О. К.// Збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників з міжнародною участю [«Лашкарьовські читання»], (Київ, 3–5 квітня 2012 р.) / Київ, Україна, 2012. – С. 288.
65. Sharma A.K. Plume dynamics of laser-produced aluminum lasma in ambient nitrogen / Sharma A.K., Thareja R.K. // Applied Surface Science. – 2005. – V.243. – P. 68-75.
66. Claeysens F., Lade R. J., Rosser K. N., Ashfold M. N. R. Investigations of the plume accompanying pulsed ultraviolet laser ablation of graphite in vacuum // Journal of Applied Physics. – 2001. –Vol. 89, № 1. –P. 697–709.
67. Lade R. J., Ashfold M. N. R. Studies of the ablation plume arising in 193 nm laser irradiation of graphite in vacuum // Surface and Coatings Technology. –1999. –Issue 120–121. –P. 313–318.

68. Rupp T. Laser-induced molecular beam epitaxy of group-III nitrides / Rupp T., Henn G., Gross M., Schröder H. // *Appl. Phys. A.* – 1999. –V. 69. – P. 799-802.
69. Bhattacharya D. Plasma dynamics from laser ablated solid lithium // *Pramana - journal of physics.* -2000. -Vol. 55, Issue 5-6. -P. 823-833.
70. Gordillo-Vazquez F. J., Perea A., Chaos J. A., Gonzalo J., Afonso C. N. Temporal and spatial evolution of the electronic density and temperature of the plasma produced by laser ablation of LiNbO<sub>3</sub> // *Applied Physics Letters.* -2001. -Vol. 78, № 1. -P. 7-9.
71. Weaver I., Martin G. W., Graham W. G., Morrow T., Lewis C. L. S. The Langmuir probe as a diagnostic of the electron component within low temperature laser ablated plasma plumes // *Review of Scientific Instruments.* – 1999. –Vol. 70, № 3. –P. 1801-1806.
72. Минько Л. Я., Чумаков А. Н., Ефремов В. В., Бураков В. С., Бохонов А. Ф., Неделько М. И. Пороги образования и кинетика приповерхностной плазмы при воздействии излучения ХеСl-лазера на поглощающие материалы // *ЖПС.* –1989. –Т. 51, № 5. – С. 746-752.
73. Гайдаренко Д. В., Монов А. Г., Чехов Д. И. Характеристики и динамика разлета эрозионной плазмы, образованной УФ излучением ХеСl-лазера // *Физика плазмы.* –1991. –Т. 17, Вып. 8. –С. 918-923
74. Головин А. Ф. Спектры излучения магниевой плазмы, образованной в вакууме короткими лазерными импульсами // *Квантовая электроника.* –1994. –Т. 21, № 2. – С. 175-180.
75. Евстратов Е. В., Каневський М. Ф., Ковалевич А. М., Степанов Ю. Ю. Эволюция плазмы, возникающей при облучении металлической поверхности излучением ХеСl-лазера // *Квантовая электроника.* –1988. –Т. 15, № 3. –С. 557-559.
76. Анисимов В. И., Гришина В. Г., Деркач О. Н., Себрант А.Ю., Степанова М. А. Состав и динамика эрозионной плазмы, сформированной микросекундными лазерными импульсами // *Квантовая электроника.* – 1995. –Т. 22, № 8. –С. 815-819.
77. Буфетов И. А., Буфетова Г. А., Кравцов С. Б., Федоров В.Б., Фомин В. К. Нагрев плазмы на металлической мишени наносекундными импульсами первой, второй и четвертой гармоник Nd-лазера // *Квантовая электроника.* –1995. –Т. 22, № 8. –С. 825-829.

78. Букин О. А., Базаров И. В., Бодин Н. С., Ильин А. А., Киселев В. Д., Свириденков Э. А., Царев В. И., Майор А. Ю. Влияние давления газовой атмосферы на характеристики эмиссионных спектров лазерной плазмы, генерируемой на поверхности твердых мишеней // Квантовая электроника. –1998. –Т. 25, № 8. –С. 705-709.
79. Henc-Bartoli V., Andrei Z., Stubicar M., Kunze H.J. Nitrogen Laser Beam Interaction with Copper Surface // Fizika A. –1998. – Vol. 7, № 4. –P. 205-212.
80. Young-Ku Choi, Hoong-Sun Im, Kwang-Woo Jung. Temporal Evolution and Ablation Mechanism of Laser-induced Graphite Plume at 355 nm // Bull. Korean Chem. Soc. –1999. –Vol. 20, № 12. –P. 1501-1506.
81. Toftmann B., Schou J. Angular distribution of electron temperature and density in a laser ablation plume // Physical Review Letters. – 2000. –Vol. 84, № 17. P. 3998-4001.
82. Grant K. J., Paul G. L. Electron temperature and density profiles of excimer laser-induced plasmas // Applied Spectroscopy. -1990. – Vol. 44, № 8. –P. 1349-1354.
83. Бураков В. С., Тарасенко Н. А., Чепцова Н. А. Исследование лазерной плазмы методом резонансной флуоресценции // Журнал прикладной спектроскопии. –1992. –Т. 56, № 5-6. -С. 837-842.
84. Гноевой Я. Н., Петрухин А. И., Плешанов Ю. Е., Суляев В. А. Экспериментальное исследование возникновения экранировки в парах свинца и алюминия // Письма в ЖЭТФ. –1970. –Т. 11. - С. 440-443.
85. Котлярчук Б. К., Попович Д. И., Пентко В. Я. Изучение характеристик эрозионного плазменного факела формирующегося при лазерном напылении пленок теллурида кадмия-ртути // Журнал технической физики. –1987. –Т. 57, № 9. –С. 1824-1826.
86. Бураков В. С., Бохонов А. Ф., Науменков П. А., Неделько М. И., Тарасенко Н. В. Спектрально-временные характеристики лазерной плазмы комбинированной мишени // Журнал прикладной спектроскопии.-1998. –Т. 65, № 3. –С. 426-432.
87. Вергунова Г. А., Иванов Е. М., Розанов В. Б. Спектры излучения плазмы при воздействии лазерных импульсов малой длительности и высокой интенсивности на твердотельные мишени // Квантовая электроника. –2003. –Т. 33, № 2. –С. 105-109.

88. Beenen G. J., Piepmeier E. H. Chemical dynamics of a laser microprobe vapor plume in a controlled atmosphere // *Applied spectroscopy*. –1984. –Vol. 38, № 6. –P. 851-857.
89. Geyer T. J., Weimer W. A. Parametric effects on plasma emission produced during excimer laser ablation of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  // *Applied Spectroscopy*. –1990. —Vol. 44, № 10. –P. 1659–1664.
90. Hakansson K., Hudgins R. R., Marshall A. G., O’Hair R. A. J. Electron Capture Dissociation and Infrared Multiphoton Dissociation of Oligodeoxynucleotide Dications // *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* –2003. –Vol. 14. – P. 23-41.
91. Sano H., Hirasawa H., Nakamura S., Kondo K., Sato K. Low-Temperature Deposition of  $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$  Thin Films by Ionized Cluster Beam Technique // *Jap. J. Appl. Phys.* –1998. –Vol. 37, № 1, 4 A. -P. 1760-1763.
92. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: Справочник. – М: Наука, 1979. –339 с.
93. Свойства неорганических соединений: Справочник. -Л.: Химия, 1983. 92 с.
94. Радциг А. А., Смирнов Б. М. Параметры атомов и атомарных ионов: Справочник. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 344 с.
95. Таблицы спектральных линий / Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М., Славный В. А., Шрейдер Е. Я. – Москва: Наука, 1969. –782 с.
96. Стриганов А. Р., Свентицкий Н. С. Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизированных атомов. – Москва: Атомиздат, 1966. – 899





## **РОЗДІЛ 2**

### **ТЕХНІКА ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ**

У даному розділі розглянуті методика та техніка дослідження лазерної ерозійної плазми. Обґрунтовано методи дослідження та можливості подолання впливу різного роду нестационарностей та труднощів експерименту. Зроблено аналіз похибок експерименту при динамічних та усереднених вимірюваннях характеристик лазерної плазми.

Наведено основні методики дослідження та можливості експериментальної установки з реєстрації випромінювання лазерного факелу. Перераховано основні технічні параметри апаратури та показано можливості співставлення одержаних інтенсивностей випромінювання з різних ділянок спектра.

#### **2.1. Експериментальна установка для дослідження емісійних характеристик лазерної плазми**

При дослідженні лазерного факелу виникає ряд труднощів внаслідок: малого інтервалу часу існування та малих розмірів плазми, що вимагає застосування методів діагностики з високим часовим і просторовим розділенням.

Серед існуючих методів дослідження ерозійної лазерної плазми слід згадати наступні: швидкісне фотографування, яке дозволяє визначати просторові розподіли плазми; зондова методика дозволяє визначати розподіл зарядів у просторі; інтерферометричні виміри дають інформацію про контур спектральних ліній; мас-спектрометрія дозволяє одержати дані про іонний склад плазми і кінетичну енергію іонів; емісійна спектроскопія дозволяє вивчити спектральний склад випромінювання, тобто елементний та по зарядності іонів, динаміку зміни інтенсивності випромінювання в часі та просторі. Всі ці методи дозволяють одержувати інформацію про характеристики та параметри ерозійного факелу, зокрема останній, що дає можливість розрахувати концентрацію та температуру частинок плазми, час рекомбінації іонів, заселеності енергетичних рівнів атомів та іонів, виявити особливості утворення частинок в збуджених станах.

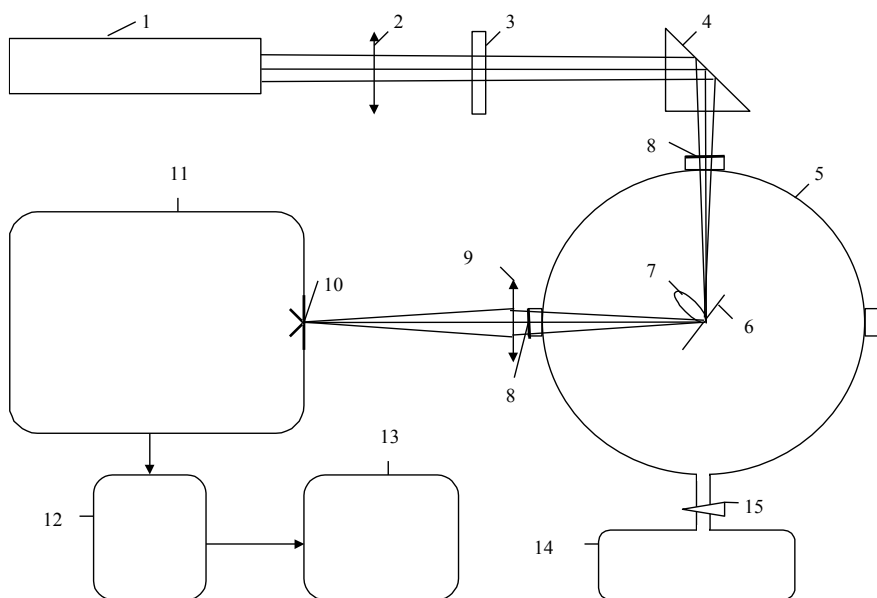
Метод емісійної спектроскопії дає досить вичерпну інформацію про плазмовий факел і відрізняється високим просторовим та часовим розділенням (десяті долі міліметра, декілька наносекунд), хоча він обмежений умовою оптично тонкої плазми, тобто відсутністю поглинання на частоті випромінювання і потребує ретельного підбору умов експерименту.

Блок-схема експериментальної установки для дослідження оптичних та часових характеристик випромінювання лазерної плазми приведена на рис. 2.1. В якості джерела лазерного випромінювання використовувався імпульсно-періодичний неодимовий лазер, який працює в режимі модульованої добротності. Активним середовищем лазера є матриця (кристал ітрій-алюмінієвого гранату  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), в яку вживлено активні центри  $\text{Nd}^{3+}$ .

Модуляція добротності досягається за допомогою комірки Керра (зміна площини поляризації під впливом прикладеної напруги). Тоді енергія накачування накопичується на верхньому лазерному рівні, не випромінюється, але через кінцеві часи життя ця енергія фіксована. Якщо тепер ввести дзеркала то пройде швидке вмикання добротності і дістанемо один потужний імпульс генерації. Даний лазер “ЛТИПЧ-5” для роботи потребує блок живлення ксенонової лампи (МИЛ-31 БР-1) та модулятора (МГИН-5). Частота повторення імпульсів генерації лазера складала 12 Гц, довжина хвилі генерації 1,06 мкм, тривалість імпульсів генерації на половині висоти – 20 нс. Лазерне випромінювання фокусувалось лінзою  $F = 50$  см в пляму діаметром 0,4 - 0,5 мм, що дозволяло одержати питому потужність  $(3 - 5) \times 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>.

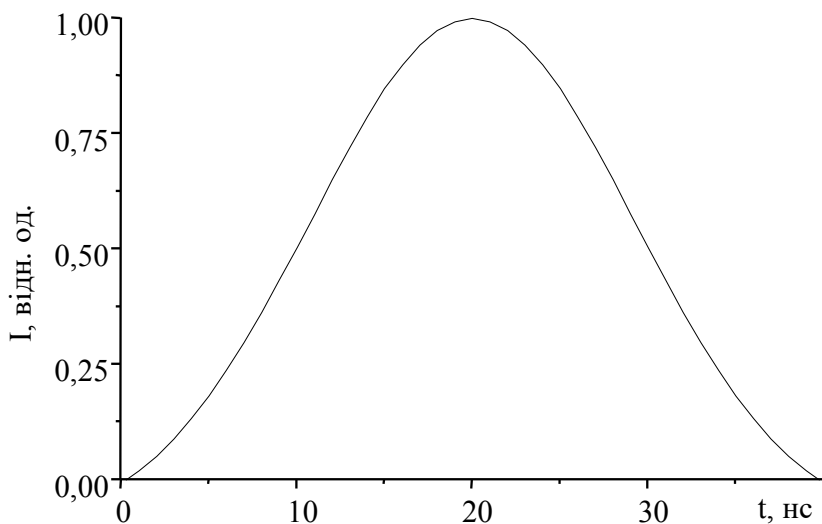
Для юстування Nd-лазера використовувався He-Ne лазер “ЛГН-207Б”, а для контролю потужності випромінювання прилад “ИМО-2”. Енергія незфокусованого лазерного променя в імпульсі досягала 20 - 50 мДж.

Зфокусоване лазерне випромінювання проходило через світлофільтр та за допомогою поворотної призми направлялося на мішень, яка знаходилася в фокусі збираючої лінзи. Світлофільтр пропускав випромінювання лазера та не пропускав випромінювання ксенонової лампи. У вакуумній камері, куди випромінювання лазера, осцилограма інтенсивності якого показана на рис. 2.2, вводилось через кварцове вікно, залишковий тиск повітря складав 3-12 Па.



**Рисунок. 2.1.** Блок-схема експериментальної установки для дослідження лазерної плазми та осцилограма лазерного імпульсу. На блок-схемі показано: 1 - неодимовий лазер, 2 - збиральна лінза, 3 - світлофільтр, 4 - поворотна призма, 5 - вакуумна камера, 6 - мішень, 7 - кварцове вікно, 8 - ерозійний факел, 9 - збиральна лінза, 10 - вхідна щілина монохроматора, 11 - монохроматор, 12 - фотопомножувач, 13 - реєструючий пристрій, 14 - система відкачування, 15 - вентиль системи відкачування

Мішень знаходилася під кутом  $60^\circ$  до напрямку поширення лазерного променя в спеціальному рухомому зажимі, що був прикріплений до верхньої стінки камери. Внаслідок властивості лазерного ерозійного факелу орієнтуватись при розльоті перпендикулярно до поверхні мішені, а також внаслідок можливості незначного відхилення від цього напрямку випромінюючої частини плазми ближче до лазерного променя відбір випромінювання проводився під кутом  $30^\circ$  до поверхні мішені. Вибір таких умов відбору випромінювання зумовлений нагріванням плазмової хмарки, що утворюється, заднім фронтом лазерного імпульсу [1], необхідністю наближення умов одержання плазми до технологічних, потребою уникати забруднення вікон.



**Рисунок 2.2.** Осцилограма лазерного імпульсу

Вакуумну камеру виготовлено із труби з нержавіючої сталі (10 мм - товщина) зовнішнім діаметром 290 мм. Довжина труби рівна 270 мм, а з флянцями 300 мм. На камері встановлено кран для відкачування газу та вакуумне з'єднання для підключення іонізаційно-термопарного вакуумметра "ВИТ-2". До вакуумної системи відкачування входить форвакуумний насос "НВР-5Д".

Реєстрація оптичних та часових характеристик випромінювання лазерної плазми проводилася за трьома каналами:

- монохроматор "МДР-2", фотопомножувач "ФЕУ-106", самописець "КСП-4";
- "МДР-2", фотопомножувач "ФОТОН", осцилограф "С1-99";
- "МДР-2", електронний лінійний помножувач "ЭЛУ 14 ФС", осцилограф "БЛОР-04".

Випромінювання аналізувалося за допомогою монохроматора МДР-2 з дифракційною ґраткою на 1200 штр./мм в спектральній області 200-600 нм. Розділення монохроматора по довжинах хвиль складало 0,2 нм. Відбір випромінювання проводився з різних ділянок плазми лазерного факелу за допомогою лінзи з фокусною відстанню 10 см. Помістивши лінзу на подвійній фокусній відстані від предмета у подвійному фокусі ми одержуємо обернене

зображення факелу яке рівне йому. Вхідною щілиною монохроматора відбирається випромінювання поперечного перерізу факелу шириною 0,3 мм та висотою щілини (~23 мм). Переміщенням лінзи відбирається випромінювання з ділянок лазерного факелу віддалених на різну відстань від мішені. Таким чином відбір випромінювання обмежується лише розмірами віконця вакуумної камери. Основні дослідження випромінювання проводилися із ядра факелу, центр якого знаходився на відстані 1 мм від поверхні металу та із області факелу, яка була віддалена від поверхні на 7 мм. Реєстрація усереднених за часом спектрів здійснювалася з застосуванням фотопомножувача “ФЕУ-106” і самописця “КСП-4”. Система “ФЕУ-106” + “МДР-2” калібрувалася, що дозволяло вимірювати відносні інтенсивності спектральних ліній.

Дослідження імпульсного випромінювання з часовим розділенням 2-3 нс і тривалістю меншою ніж 1 мкс проводилося за допомогою електронного лінійного помножувача “ЭЛУ 14 ФС” та осцилографа “БЛОР-04”. Більш довгі імпульси випромінювання реєструвалися імпульсним фотоелектронним помножувачем “ФОТОН”, який був з’єднаний з осцилографом “С1-99”. Часове розділення в даному випадку не переважало 20 нс. Система “МДР-2” + “ФОТОН” також калібрувалася, що дозволяло отримувати інформацію про часовий хід та співставляти величину інтенсивності. Більш детально калібрування чутливості апаратури описано нижче.

Блоком живлення для “ФЕУ-106” був високовольтний випрямляч (напруга до 2,2 кВ, струм до 10 мА), до фотопомножувачів “ФОТОН” ТА “ЭЛУ 14 ФС” були спеціальні блоки живлення “ВС-22” та “ВС-23”.

## 2.2. Методика вимірювання інтенсивностей випромінювання спектральних ліній лазерної плазми

При описі випромінювання плазми найбільш вживана спектральна інтенсивність  $I(\lambda)$ . За допомогою монохроматора виділяється спектральний інтервал  $\Delta\lambda$  і визначення інтенсивності в цьому інтервалі зводиться до визначення інтегралу:

$$\int_{\lambda}^{\lambda+\Delta\lambda} I(\lambda) d\lambda \quad (2.1)$$

Тобто потрібно встановити зв'язок між цією величиною і сигналом відповідного детектора, наприклад струмом фотопомножувача. Практично у всіх випадках інтенсивність випромінювання, яке заповнює апертуру монохроматора можна приймати ізотропною. Тоді вираз для потоку випромінювання, що попадає в монохроматор, має вигляд [2]:

$$F_{\text{вх}} = G \cdot w \cdot I, \quad (2.2)$$

де  $w$  - ширина вхідної щілини. Множник  $G$  враховує геометрію приладу, і звичайно не залежить від довжини хвилі, а залежить від освітлювальної системи, апертури монохроматора, висоти вхідної щілини. Величину  $G$  можна розрахувати, однак на практиці більш надійними є значення, які одержують прямим калібруванням. Із монохроматора виходить потік випромінювання [2]:

$$F_{\text{вих}} = F_{\text{вх}} \cdot \eta(\lambda) \cdot S(\Delta\lambda), \quad (2.3)$$

де  $\eta$  - коефіцієнт пропускання монохроматора, що враховує повну втрату інтенсивності. Ширина вихідної щілини враховується в апаратній функції монохроматора  $S$ . Так як сигнал детектора пропорційний падаючому потоку випромінювання [2]:

$$R = \eta_{\text{д}}(\lambda) \cdot F_{\text{вих}}, \quad (2.4)$$

де  $R$  це сигнал детектора в амперах,  $\eta_{\text{д}}$  - чутливість детектора. Тоді загальний вираз для  $R$  можна записати так:

$$R = \eta_{\text{д}}(\lambda) \cdot G \cdot w \cdot I \cdot \eta(\lambda). \quad (2.5)$$

Величина  $S$  при правильно настроєному монохроматорі рівна одиниці.

Для реєстрації спектрів сигнал детектора фіксують змінюючи довжину хвилі ( $\lambda$ ) поворотом дифракційної ґратки, при цьому вимагається умова малості часу зміни довжини хвилі в порівнянні з часом наростання сигналу детектора. За допомогою осцилографа можна зареєструвати зміну інтенсивності спектральної лінії в часі зафіксувавши монохроматором певну довжину хвилі, правда в цьому випадку потрібне значне часове розділення фотоелектронного помножувача та осцилографа для зменшення інтегрального характеру параметрів ерозійного факелу, що в наш час не складає проблеми. Крім того використані в ході

експерименту осцилографи дають змогу одночасного одержання осцилограм випромінювання лазерної плазми та самого лазера для співставлення точок відліку.

Точність вимірювання усередненої в часі відносної інтенсивності випромінювання спектральних ліній складала 5-10%, а відносна похибка осцилографічних вимірів не переважала 10%.

Таким чином маючи змогу відбирати випромінювання з різних просторових ділянок лазерної плазми є можливість детального її дослідження.

### **2.3. Калібрування чутливості апаратури для досліджуваного діапазону довжин хвиль**

Із виразу (2.5) випливає, що існують два основні методи проведення абсолютного чи відносного калібрування системи монохроматор - детектор. Можна використати детектор з відомою чутливістю  $\eta_d(\lambda)$ , визначивши інші величини окремими вимірами, або використовуючи еталонне джерело з відомою спектральною інтенсивністю. В області ультрафіолету це проблематично через низькі інтенсивності та поглинання, але їх можна розрахувати, якщо відомі інтенсивності ліній видимого спектра, які мають спільні верхні рівні з ультрафіолетовими та відомі відношення імовірностей переходів згадуваних ліній. Поглинання зменшують відкачуванням повітря з об'єму експериментальної установки.

У нашому випадку використовувалися еталонні джерела: вольфрамова стрічкова лампа "СИ 8-200У" та воднева лампа "ДВС-25", інтенсивність яких розраховують виходячи із закону Планка ( $I = f(\lambda, T)$ ). Калібрування системи монохроматор - детектор повинно проходити при абсолютно однакових умовах із експериментом для зниження неточностей.

Криві, що представляють відносну спектральну чутливість установки приведені на рис. 2.3. Криві чутливості, отримані для різних ламп «зшивались» на довжині хвилі 400 нм. В області 200 - 400 нм для калібрування використовувався континуум випромінювання молекул водню.

Фотоелектронний помножувач на сьогодні найбільш вживаний разом із дифракційним монохроматором: така система має високу роздільну здатність та чутливість, фотострум лінійно залежить від світлового потоку. Користуючись калібровочними

кривими інтенсивність у відносних одиницях знаходять наступним чином:

$$I = R / k_{\lambda}, \quad (2.6)$$

де  $k_{\lambda} = \eta_d(\lambda) \cdot \eta(\lambda)$ , а добуток величин  $G$ ,  $w$ ,  $S$  вважається константою.

Для порівняння величини інтенсивності при різних довжинах хвиль приведеного вище прийому достатньо. Додаткову калібровку інтенсивності потрібно проводити для спектрів записаних при різних підсилюючих напругах фотопомножувача. У цьому випадку сигнал струму фотопомножувача не залежить від довжини хвилі випромінювання і змінюється пропорційно з прокаліброваним сигналом. Така калібровочна крива для усередненого по часу сигналу приведена на рис. 2.4.

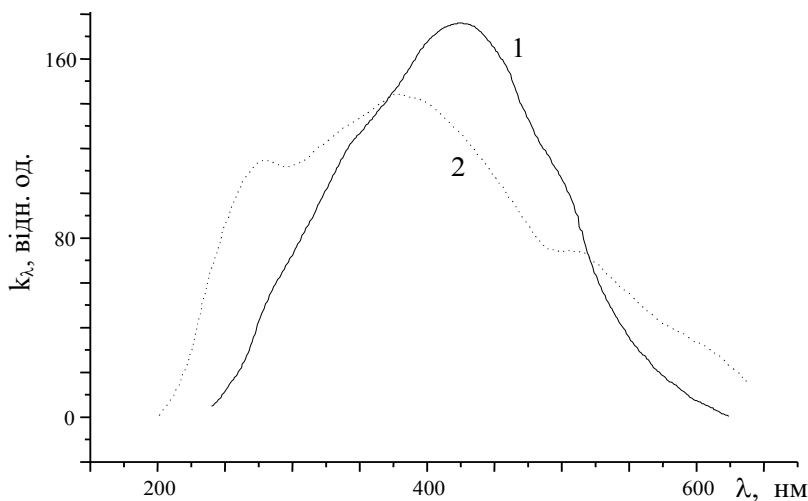
Утворення плазми і випаровування при питомій потужності лазера вище ніж  $10^7$  Вт/см<sup>2</sup> проходить одночасно, а початок наростання сигналу випромінювання відповідає початку дії лазера, але така поведінка випромінювання можлива лише на невеликих відстанях до мішені [3].

Дослідження відтворюваності спектрів при багаторазовому опроміненні однієї і тієї ж точки мішені при різній частоті дії вказує на 20–30 % точність співпадіння. Також виявлено, що маса матеріалу, який випаровується з мішені, найбільша при низьких частотах дії лазерного випромінювання [4], крім того плазмова хмарка повністю розходить до початку слідуєчого імпульсу. Відтворюваність можна збільшити використовуючи для порівняння величину процентного внеску інтенсивності спектральної лінії в сумарну інтенсивність лінійчатого спектра лазерної плазми.

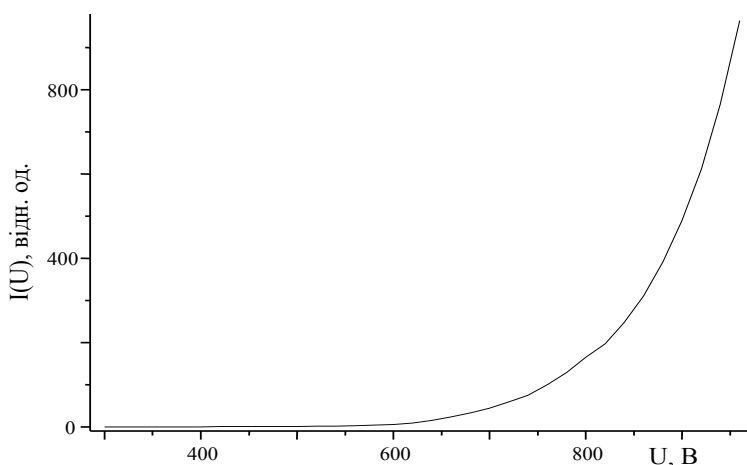
Крім неоднорідностей мішені на величину відносної інтенсивності випромінювання впливає і зміна умов розширення плазми внаслідок зміни динаміки руху при утворенні кратера в поверхні мішені. Оскільки при часі лазерної дії  $\sim 1$  нс типова товщина абльованого шару знаходиться в області  $\sim 1$  мкм [5, 6], а шар забруднення та окислу видаляється за 5 – 20 імпульсів, то з умови виникнення кратера на поверхні (глибина набагато більше діаметру) можна оцінити час квазістаціонарних умов відбору



випромінювання - 25 хвилин. Цього повністю достатньо для запису всього спектра.



**Рисунок 2.3.** Залежність відносної спектральної чутливості від довжини хвилі ( $k_\lambda(\lambda)$ ) для системи реєстрації на основі: 1 – фотоелектронного помножувача "ФОТОН" та монохроматора "МДР-2"; 2 - фотоелектронного помножувача "ФЕУ-106" та монохроматора "МДР-2"



**Рисунок 2.4.** Залежність інтенсивності випромінювання від напруги фотопомножувача для системи "ФЕУ-106" + "МДР-2"

Як показали попередні дослідження спектр випромінювання в випадку лазерного ерозійного факелу складних сполук містить велику кількість спектральних ліній, які часто перекриваються [7]. Тому не лише для порівняння механізмів лазерної абляції сполук та їх складових при однакових умовах накачування але і для полегшення розшифровки спектра багатокомпонентних факелів необхідно досліджувати лазерну ерозію матеріалів чистих елементів. У більшості випадків характеристичні спектри випромінювання лазерного факелу окремих елементів при питомій потужності лазера  $10^8 - 10^9$  Вт/см<sup>2</sup> є лінійчастими і легко розшифровуються [8–10].

Порівняння наших робіт по лазерній плазмі [7, 8], яка генерується імпульсно-періодичним лазерним випромінюванням, із аналогічними результатами одержаними іншими авторами [11], в межах пробних експериментів, вказує на подібний вигляд спектрів, осцилограм. Зокрема для алюмінію показано також добре співпадіння часів рекомбінації іонів,  $t_r$  (5 мм; Al<sup>+</sup>; [11]) = 1000 нс, а нами визначено  $t_r$  (7 мм; Al<sup>+</sup>) = 800 нс. Відмінності спричинені різними параметрами та умовами утворення плазми. Опубліковані нами результати досліджень емісійних характеристик та параметрів лазерної плазми міді [12, 13] також добре відтворені іншими групами авторів (див. табл. 1.2), що свідчить про дієспроможність застосованих у ході досліджень технічних засобів та методичних прийомів. Пробні експерименти по впливу тиску газу в вакуумній камері на випромінювання плазми лазерного факелу підтвердили висновки до розділу 1 та показали, що якісного впливу тиску газу на емісійні характеристики в межах форвакууму нижче 10 Па немає. Проведені осцилографічні дослідження також дали змогу побачити, що вид осцилограм в деяких випадках досить добре повторюється, а в деяких суттєво відрізняється, незважаючи на близькі інтенсивності та довжини хвиль. Це додатково підтверджує відповідність технічних характеристик використаного обладнання їх паспортним даним.

**Список використаних джерел**

1. Young-Ku Choi, Hoong-Sun Im, Kwang-Woo Jung. Temporal Evolution and Ablation Mechanism of Laser-induced Graphite Plume at 355 nm // Bull. Korean Chem. Soc. –1999. –Vol. 20, № 12. –P. 1501–1506.
2. Методы исследования плазмы / Под ред. В. Лохте-Хольтгревена. –Москва: Мир, 1971. –552 с.
3. Минько Л. Я., Насонов В. И., Романов Г. С., Станкевич Ю. А., Чумаков А. Н. Динамика испарения и начального эрозионного плазмообразования при воздействии квазинепрерывного лазерного излучения на металлы // Инженерно-физический журнал. –1994. –Т. 66, № 4. –С. 448-452.
4. Журавлева В. И., Янковский А. А. Стабильность условий возбуждения атомных спектров в плазме, полученной при воздействии лазерного излучения на медные сплавы // Журнал прикладной спектроскопии. –1998. –Т. 65, № 3. –С. 319-321.
5. Калитеевская Н. А., Сейсян Р. П. Фотоабляция тонких пленок оксида индия под действием импульсного излучения ArF эксимерного лазера // Письма в ЖТФ. – 2002. –Т. 28, Вып. 5. – С. 18-21.
6. Калитеевская Н. А., Коньков О. И., Теруков Е. И., Сейсян Р. П. Исследование порога абляции для аморфных алмазоподобных пленок под действием излучения ArF эксимерного лазера // Письма в ЖТФ. –2000. –Т. 26, Вып. 23. – С. 11-16.
7. Шуабов А. К., Шимон Л. Л., Чучман М. П. Оптические характеристики лазерной плазмы кадмия и слоистого кристалла CdAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> // Журнал технической физики. –2001. –Т. 71, Вып. 5. –С. 83-89.
8. Шуабов А. К., Шимон Л. Л., Дашенко А. И., Чучман М. П. Оптические характеристики и параметры плазмы лазерного факелу с поверхности цинка // Теплофизика высоких температур. –2001. –Т. 39, № 4. –С. 665-667.
9. Месарош Л.В. Фізика процесів у низькотемпературній лазерній і газорозрядній плазмі алюмінію, олова і повітря: дис. ... канд. фіз.-мат. наук : 01.04.04. Ужгород – 2014. 173 с.

10. Чучман М.П. Емісійні характеристики та фізика процесів в лазерній плазмі галію, індію, свинцю, сурми і сполук на їх основі повітря: дис... канд. фіз.-мат. наук: 01.04.04. Ужгород – 2005. 167 с.
11. Сухов Л. Т. Лазерный спектральный анализ. – Ново-сибирск: Наука, 1990. –143 с.
12. Шуаїбов О. К., Чучман М. П., Шимон Л. Л., Качер І. Є. Дослідження оптичних характеристик та параметрів лазерної плазми полікристалічної шихти  $\text{CuInS}_2$  та її складових // Український фізичний журнал. –2003. –Т. 48, № 3. –С. 223-231.
13. Шуаїбов А. К., Чучман М. П. Параметры лазерной плазмы на основе поликристалла  $\text{CuInS}_2$ , меди и индия // Письма в ЖТФ. – 2003. –Т. 29, Вып. 12. –С. 1–6.

### РОЗДІЛ 3

## ДОСЛІДЖЕННЯ СПЕКТРАЛЬНИХ ХАРАКТЕРИСТИК НИЗЬКОЕНЕРГЕТИЧНОЇ ЛАЗЕРНОЇ ПЛАЗМИ

У даному розділі представлено результати спектроскопічного дослідження випромінювання низькоенергетичної (припорогової) лазерної плазми методом емісійної спектроскопії з високим часовим розділенням. В якості елементів, що досліджувались було вибрано **алюміній, олово, мідь, індій, сурма, галій, срібло, свинець та германій.**

Обґрунтованість вибору мішеней, як впливає з літературних даних, приведених у Розділі 1, показує, що напрямок досліджень є актуальним. Проведені в ПНДЛ фізичної електроніки, експериментальні і теоретичні дослідження сприяли кращому розумінню процесів, які проходять у низькоенергетичній лазерній плазмі. Мішені розміщувалися у вакуумній камері при тиску залишкових газів ( $N_2$ ,  $O_2$ ) 6–7 Па.

Одна із основних задач експериментальної фізики плазми полягає в визначенні стану плазми або у визначенні її окремих параметрів. Такими параметрами можуть бути температура, концентрація електронів, або інші величини, які представляють інтерес для розуміння процесів, які проходять у лазерній плазмі у зв'язку з впровадженням їх для розробки приладів та покращенням розуміння фізичних процесів.

Спектр випромінювання однокомпонентної плазми дає інформацію про ступені іонізації та енергетичні стани випромінюючих частинок. Повна енергія спектральної лінії дає величини температури збудження і концентрацію збуджених часток цього сорту. З безперервного фону часто можна визначити концентрацію електронів. З інтенсивності в максимумі спектральної лінії можливо визначити температуру плазми [1].

Труднощі спектроскопічної діагностики полягають в необхідності детальної інтерпретації спектру, що одержаний в експерименті. Якщо відволіктися від декількох простих випадків, коли можливо оцінити параметри плазми безпосередньо за

вимірними величинами, узятих із спектру, то щоб визначити стан плазми потрібно більш детально аналізувати її випромінювання.

Далі представлені спектри випромінювання лазерного факелу плазми, які були зафіксовані на відстанях 1 і 7 мм від різних мішеней. У таблицях 3.1.-3.9. наведено найбільш інтенсивні спектральні лінії випромінювання ерозійної плазми, довжину хвилі ( $\lambda$ ), відносні інтенсивності випромінювання на 1 мм від мішені ( $I_1/I_M$ ) та на 7 мм від мішені ( $I_7/I_M$ ), електронну конфігурацію, терми та енергію верхнього енергетичного стану, статистичну вагу ( $g$ ), перехід, імовірності переходів ( $A$ ). В усереднених за часом спектрах випромінювання ерозійної лазерної плазми не враховано відносну спектральну чутливість установки ( $k_\lambda$ ).

### 3.1. Спектроскопічні дослідження ерозійного лазерного факелу алюмінію

Алюміній використовують для поліпшення фізико-хімічних властивостей електронних пристроїв і захисних покриттів оскільки він має високий і стабільний у широкому спектральному діапазоні коефіцієнт відбивання [2–4], управління хімічними процесами, отримання кластерних структур [5, 6]. Плівки AlN, отримані шляхом випаровування Al в атмосфері азоту, використовуються як буферні шари [7, 8]. Внаслідок складності процесів, які відбуваються при їх синтезі, значних флуктуаціях параметрів плівкових структур, лазерне випаровування Al в атмосфері азоту представляє значний науковий і практичний інтерес.

Спектри випромінювання лазерного факелу плазми алюмінію, які були зафіксовані на відстанях 1 і 7 мм від мішені представлені на рис. 3.1. На відстані 1 мм від мішені найбільш інтенсивними були атомарні спектральні лінії алюмінію з довжинами хвиль: 305,7; 308,2; 309,3; 394,4; 396,2 нм, іонні 281,6; 358,7; 466,3 нм. Інтенсивність кожної з них складала більше 10% від інтенсивності найбільш інтенсивної спектральної лінії атома алюмінію (308,2 нм) [9]. Іонізаційний склад плазми вказує на наявність одно та двозарядних іонів. При густині потужності лазерного випромінювання  $1 \text{ ГВт/см}^2$  концентрація нейтральних

атомів алюмінію була вища на холодній периферії лазерного факелу порівняно з центральним регіоном плазми [10]. У центральній зоні факелу, більшість атомів алюмінію знаходяться в іонізованому стані. Плазмове ядро містить найвищі концентрації багатократно іонізованих атомів алюмінію. Найвища концентрація двозарядних іонів алюмінію знаходиться саме там і спадає до нуля на краю плазми. Подібна поведінка була характерною і для іонів  $Al^{3+}$  і  $Al^{4+}$  [10]. Кількість іонів  $Al^{4+}$  була найнижчою через високий іонізаційний потенціал. Зовнішня частина лазерного факелу в основному складалась з нейтральних атомів і однозарядних іонів алюмінію, тоді як у плазмовому ядрі найвищу концентрацію мали іони  $Al^{2+}$ , а за ним слідували іони  $Al^{3+}$  та  $Al^+$ , атоми  $Al$  та  $Al^{4+}$ .

На відстані 7 мм від мішені найбільш чітко проявляються лише чотири спектральні атомарні лінії: 308,2; 309,3; 394,4; 396,2 нм, інтенсивність всіх інших спектральних ліній були  $\leq 3\%$  від інтенсивності найбільш інтенсивної спектральної лінії атома алюмінію ( $\lambda=309,3$  нм).

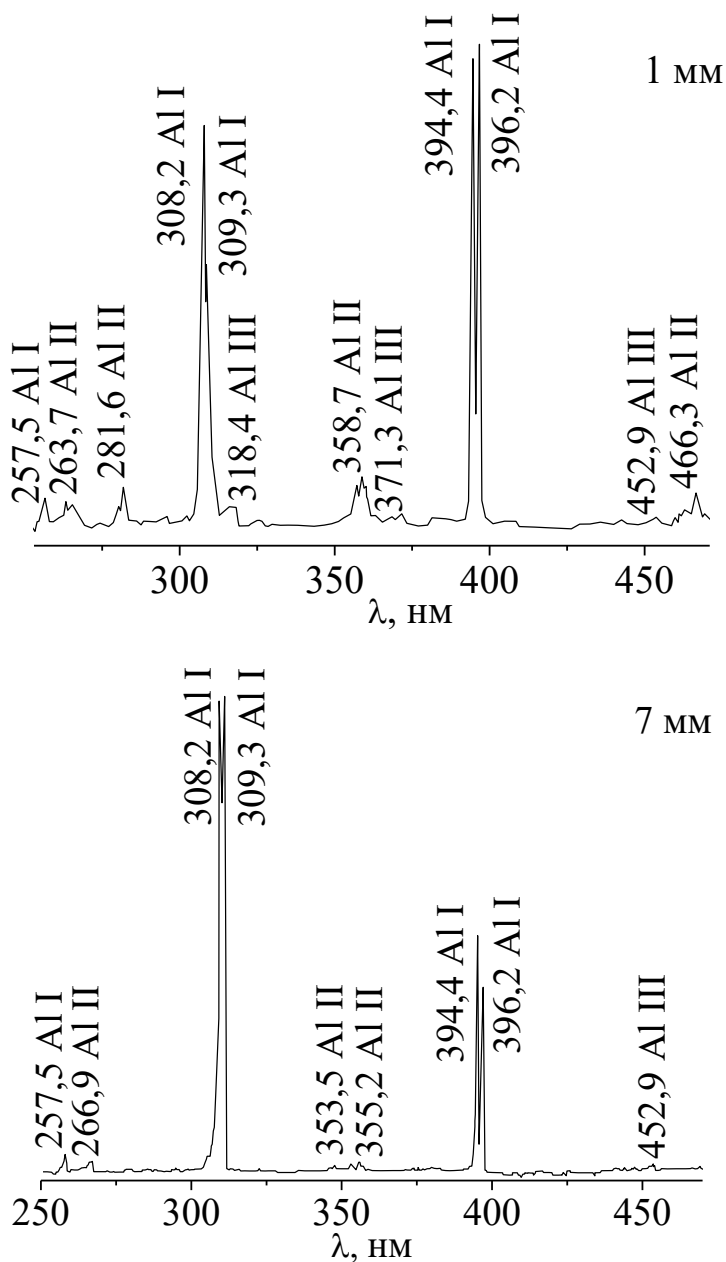
У спектрі випромінювання лазерної плазми алюмінію зафіксовано одно та двозарядні іони, але їх інтенсивність була, у середньому, в  $\sim 7$  разів меншою ніж для атомів і різко спадала при збільшенні відстані від мішені. У спектрі лазерної плазми олова двозарядні іони не зафіксовані, отже вони дуже швидко рекомбінують, хоча їх наявність підтверджувалась розподілом заселеностей збуджених станів однозарядних іонів на відстані 1 мм від мішені.

Випромінювання на довжинах хвиль 308,2 та 309,3 нм при відстані 7 мм від алюмінієвої мішені було більш інтенсивним ніж при 1 мм. Із збільшенням відстані від мішені з'являлось випромінювання, яке відповідало переходам із зміщених станів і збільшувалась кількість переходів із цих станів. Значно зменшувалась кількість спектральних ліній, які відповідали випромінюванню іонізованих частинок, проте посилювалась інтенсивність спектральних ліній однозарядних іонів, верхні енергетичні стани яких знаходяться в діапазоні 17-19 еВ. Для

двозарядних іонів, спектральні лінії, які відповідали переходам із високозбуджених станів зовсім зникають.

Положенню вузького місця рекомбінаційного потоку (енергетичний терм із найбільшим значенням енергії, із якого спостерігається випромінювання) для атомів алюмінію при відстанях 1 та 7 мм від мішені відповідали енергетичні стани із енергіями  $E = 9,06$  еВ та  $8,3$  еВ [12]. Ці енергетичні стани зміщені, вони відповідали енергіям вище потенціалу іонізації атома алюмінію і утворювались завдяки двоелектронному збудженню. У випадку однозарядних іонів  $E = 18,12$  еВ та  $18,55$  еВ, а для двозарядних:  $E = 26,02$  еВ та  $20,55$  еВ при відстанях 1 і 7 мм від мішені, відповідно. Для однозарядних іонів різниця енергетичного положення вузького місця рекомбінаційного потоку і енергії іонізації складала  $0,7$  еВ та  $0,27$  еВ при відстані 1 та 7 мм від мішені відповідно. Це означає, що значення електронної температури знаходилась в межах десятих долей електронвольта. Хоча такі ж дані для двозарядних іонів на відстані 1 мм від мішені свідчать про те, що температура електронів біля 2 еВ. Очевидно, що через різне просторове положення іонів різної зарядності ці дані дають уявлення про температуру електронів у різних просторових областях плазми. На це, зокрема, вказують енергетичні спектри іонів різної зарядності [13]. Також необхідно відмітити, що тризарядних іонів у плазмі до відстані 7 мм від мішені, через рекомбінаційні процеси залишається дуже мало і вони перестають визначати утворення верхніх збуджених станів двозарядних іонів. Енергії іонізованих станів взяті з довідника [14].





**Рисунок 3.1.** Спектри випромінювання лазерної плазми алюмінію, одержані на двох відстанях від мішені [11]

Таблиця 3.1.

*Інтенсивності та спектроскопічні дані емісійних ліній алюмінію [10]*

$\lambda$ , нм	$I_1$ , в.о.	$I_7$ , в.о.	Атом, іон	$A$ , с <sup>-1</sup>	$E_m$ , еВ	Конфігурація	Перехід	$J_p J_m$
245,9	0,07	-	II	-	18,1155	<b>3s10s <sup>3</sup>S</b>	<b><sup>3</sup>P<sup>0</sup>-<sup>3</sup>S</b>	2-1
257,5	0,10	0,11	I	2,8E7	4,8272	<b>3s2(1S)nd <sup>2</sup>P<sup>o</sup></b>	<b><sup>2</sup>P<sup>o</sup>-<sup>2</sup>D</b>	3/2-5/2
263,7	0,09	0,05	II	-	16,5457	<b>3s5f <sup>3</sup>D</b>	<b><sup>3</sup>D-<sup>3</sup>F<sup>o</sup></b>	3-4
266,9	0,08	0,07	II	-	4,6436	<b>3s3p</b>	<b><sup>1</sup>S-<sup>3</sup>P<sup>o</sup></b>	0-1
281,6	0,14	-	II	3,83E8	11,8219	<b>3s4s</b>	<b><sup>1</sup>P<sup>o</sup>-<sup>1</sup>S</b>	1-0
293,6	-	0,03	I	-	9,0482	<b>3s3p(3P<sup>o</sup>)3d</b>	<b><sup>2</sup>D-<sup>2</sup>F<sup>o</sup></b>	3/2-5/2
296,1	0,04	-	I	-	9,0482	<b>3s3p(3P<sup>o</sup>)3d</b>	<b><sup>2</sup>D-<sup>2</sup>F<sup>o</sup></b>	3/2-5/2
304,1	0,05	-	II	-	17,7249	<b>3s8p</b>	<b><sup>1</sup>D-<sup>1</sup>P<sup>o</sup></b>	2-1
305,7	0,16	-	I	-	7,6676	<b>3s3p(3P<sup>o</sup>)4s</b>	<b><sup>4</sup>P-<sup>4</sup>P<sup>o</sup></b>	5/2-5/2
308,2	1,37	2,79	I	6,3E7	4,0214	<b>3s23d</b>	<b><sup>2</sup>P<sup>o</sup>-<sup>2</sup>D</b>	1/2-3/2
309,3	0,76	3,47	I	7,4E7	4,0216	<b>3s23d</b>	<b><sup>2</sup>P<sup>o</sup>-<sup>2</sup>D</b>	3/2-5/2
313,5	0,09	-	II	-	17,2090	<b>3s7s</b>	<b><sup>1</sup>P<sup>o</sup>-<sup>1</sup>S</b>	1-0
318,4	0,08	-	III	-	26,0205	<b>2p68s</b>	<b><sup>2</sup>P<sup>o</sup>-<sup>2</sup>S</b>	3/2-1/2
324,1	-	0,03	I	-	9,0604	<b>3s3p(3P<sup>o</sup>)3d</b>	<b><sup>2</sup>D-<sup>2</sup>F<sup>o</sup></b>	5/2-7/2
327,6	0,04	-	II	-	15,6057	<b>3s5p</b>	<b><sup>1</sup>S-<sup>1</sup>P<sup>o</sup></b>	0-1
347,9	-	0,04	I	-	8,3891	<b>3s3p(3P<sup>o</sup>)3d</b>	<b><sup>2</sup>D-<sup>2</sup>D<sup>o</sup></b>	5/2-5/2
353,5	-	0,04	II	-	17,3477	<b>3s7p</b>	<b><sup>1</sup>S-<sup>1</sup>P<sup>o</sup></b>	0-1
355,2	-	0,05	II	-	18,5516	<b>3s14f</b>	<b><sup>3</sup>D-<sup>3</sup>F<sup>o</sup></b>	3-4
358,7	0,17	0,03	II	-	15,3025	<b>3s4f</b>	<b><sup>3</sup>D-<sup>3</sup>F<sup>o</sup></b>	1-4
365,5	0,04	-	II	6,9E6	16,4679	<b>3s5d</b>	<b><sup>3</sup>P<sup>o</sup>-<sup>3</sup>D</b>	2-2
371,3	0,04	-	III	2,27E8	21,1563	<b>2p65s</b>	<b><sup>2</sup>P<sup>o</sup>-<sup>2</sup>S</b>	3/2-1/2
377,1	-	0,03	II	-	18,1763	<b>3s10p</b>	<b><sup>3</sup>S-<sup>3</sup>P<sup>o</sup></b>	3-3
394,4	1,28	0,86	I	4,93E7	3,1427	<b>3s24s</b>	<b><sup>2</sup>P<sup>o</sup>-<sup>2</sup>S</b>	1/2-1/2
396,2	1,32	0,68	I	9,8E7	3,1427	<b>3s24s</b>	<b><sup>2</sup>P<sup>o</sup>-<sup>2</sup>S</b>	3/2-1/2
408,3	0,04	-	III	-	25,1590	<b>2p67s</b>	<b><sup>2</sup>P<sup>o</sup>-<sup>2</sup>S</b>	1/2-1/2
452,9	0,08	0,04	III	2,54E8	20,5548	<b>2p64d</b>	<b><sup>2</sup>P<sup>o</sup>-<sup>2</sup>D</b>	3/2-5/2
466,3	0,17	-	II	5,3E7	13,2564	<b>3s4p</b>	<b><sup>1</sup>D-<sup>1</sup>P<sup>o</sup></b>	2-1

### 3.2. Спектроскопічні дослідження ерозійного лазерного факелу олова

Покриття гальванічним методом – найбільш важливе застосування олова, воно є найважливішим легуючим компонентом при отриманні конструкційних сплавів титану, застосовується в хімічних джерелах струму як анодний матеріал, а також у свинцево-оловяному акумуляторі [15, 16]. Лазерна плазма олова, яка є джерелом м'якого рентгенівського випромінювання, перспективна у фотолітографії наступного покоління з розділенням кращим за 1-2 нм [17].

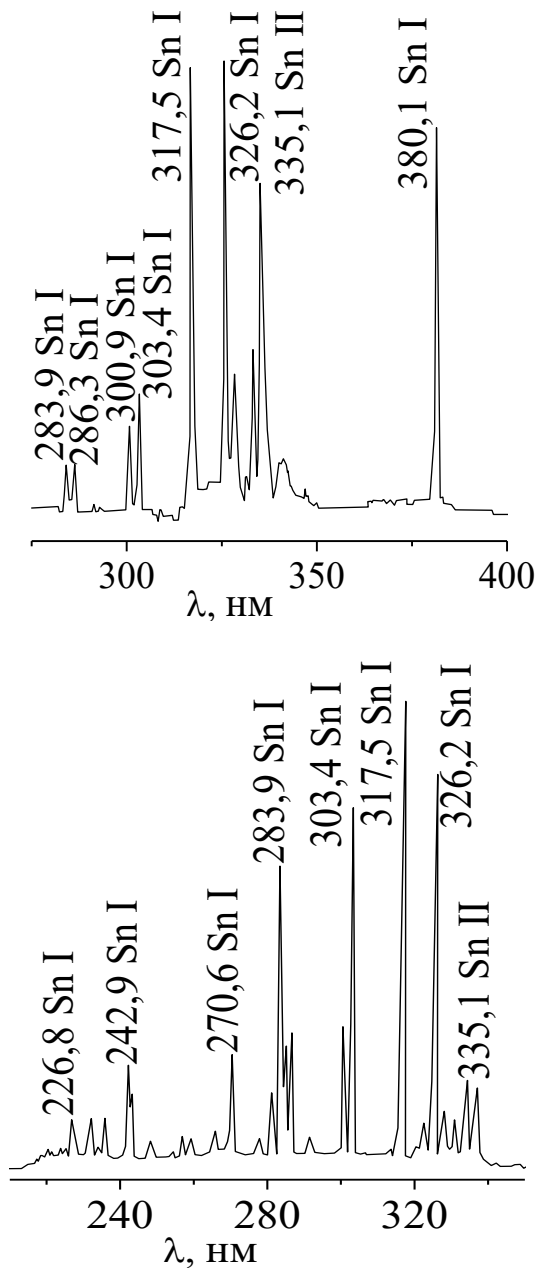
У випадку мішені з олова найбільш інтенсивними в лазерній плазмі були наступні спектральні лінії випромінювання: 283,9 нм, 303,4 нм, 317,5 нм, 326,2 нм, 380,1 нм, які відповідали атомарним переходам та спектральні лінії однозарядних іонів при  $\lambda=328,6$  нм і 335,1 нм [18].

Із збільшенням відстані від мішені, у випадку лазерної плазми олова, зменшувалась інтенсивність випромінювання однозарядних іонів (у 3-6 разів). Діапазон інтенсивного випромінювання спостерігається при відстані 1 мм і  $\lambda=280-380$  нм, а для відстані 7 мм цей діапазон складав 220-340 нм [19].

З таблиці. 3.2 випливає, що при збільшенні відстані від мішені значно посилювалась інтенсивність випромінювання із збуджених станів олова, які можуть ефективно заселятися в результаті рекомбінаційних процесів і збільшувалась кількість спектральних ліній, які відповідають переходам з верхніх збуджених станів атомів.

Положення вузького місця рекомбінаційного потоку для олова при відстанях 1 і 7 мм від мішені відповідало енергетичним станам з  $E = 4,86$  еВ і 6,53 еВ, відповідно. Різниця енергетичного положення вузького місця рекомбінаційного потоку і енергії іонізації атома олова на відстанях 1 і 7 мм від мішені була рівною 2,48 і 0,81 еВ, відповідно. Це вказує на зменшення температури електронів плазми при її русі від мішені.

Основним механізмом заселення верхніх збуджених станів атомів в лазерній плазмі, що розширюється у вакуум, є механізм рекомбінації електронів з іонами. Ймовірно, що подібний механізм має місце і у випадку елемента четвертої групи – олова.



**Рисунок 3.2.** Спектр випромінювання лазерної плазми олова на двох відстанях від мішені [19]

**Таблиця 3.2.**

*Розшифровка спектру випромінювання лазерної плазми на основі мішені з олова на відстанях 1 та 7 мм від неї [20]*

$\lambda$ , нм	$I_7$ , в. о.	$I_7/I_M$ , в. о.	$I_1$ , в. о.	$I_1/I_M$ , в. о.	$A$ , $10^8 \text{ c}^{-1}$	Атом, іон	$E_B$ , еВ	Терм <sub>B</sub>	g
226,8	0,59	0,21	-	-	1,14	Sn I	5,88	5p5d <sup>3</sup> F <sub>3</sub>	7
231,7	0,67	0,23	-	-	2,22	Sn I	6,41	p6d <sup>3</sup> D <sub>3</sub>	7
235,4	0,56	0,20	-	-	1,94	Sn I	5,47	p5d <sup>3</sup> D <sub>2</sub>	5
242,9	1,09	0,39	-	-	1,77	Sn I	5,52	p5d <sup>3</sup> D <sub>3</sub>	7
266,1	0,25	0,08	-	-	0,16	Sn I	4,86	p6s <sup>2</sup> P <sub>1</sub>	3
270,6	0,74	0,26	-	-	0,50	Sn I	4,78	p6s <sup>3</sup> P <sub>2</sub>	5
277,9	0,17	0,06	-	-	0,18	Sn I	5,52	p5d <sup>3</sup> D <sub>3</sub>	7
281,3	0,47	0,16	-	-	0,66	Sn I	6,53	p7s <sup>1</sup> P <sub>1</sub>	3
283,9	1,94	0,69	0,38	0,12	1,57	Sn I	4,78	p6s <sup>3</sup> P <sub>2</sub>	5
286,3	0,86	0,30	0,40	0,13	0,58	Sn I	4,32	p6s <sup>3</sup> P <sub>1</sub>	3
300,9	0,89	0,31	0,66	0,21	0,37	Sn I	4,32	p6s <sup>3</sup> P <sub>1</sub>	3
303,4	2,28	0,81	0,92	0,30	1,51	Sn I	4,29	p6s <sup>3</sup> P <sub>0</sub>	1
317,5	2,81	1,00	3,08	1,00	0,84	Sn I	4,32	p6s <sup>3</sup> P <sub>1</sub>	3
326,2	2,28	0,81	3,03	0,99	3,31	Sn I	4,86	p6s <sup>1</sup> P <sub>1</sub>	3
333,0	0,43	0,15	1,06	0,34	0,16	Sn I	4,78	p6s <sup>3</sup> P <sub>2</sub>	5
335,1	0,38	0,13	2,14	0,69	1	Sn II	11,07	5s <sup>2</sup> 4f <sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	8
347,2	-	-	0,38	0,12	0,16	Sn II	12,43	-	4
357,5	0,09	0,03	-	-	0,13	Sn II	12,44	-	6
365,5	0,14	0,05	-	-	0,59	Sn I	5,51	p6s <sup>3</sup> D <sub>1</sub>	3
380,1	1,34	0,47	2,22	0,72	0,37	Sn I	4,32	p6s <sup>3</sup> P <sub>1</sub>	3
452,4	0,13	0,04	0,92	0,30	0,14	Sn I	4,86	p6s <sup>1</sup> P <sub>1</sub>	3

### 3.3. Спектроскопічні дослідження ерозійного лазерного факелу міді

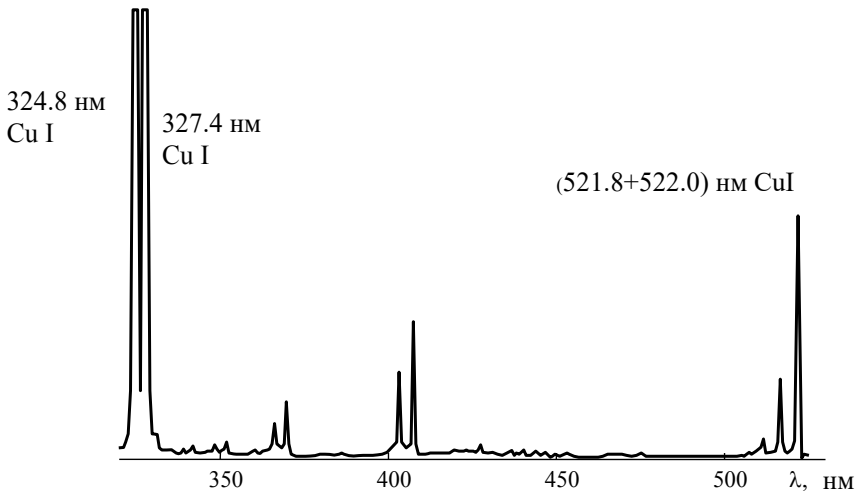
Мікроелемент мідь є необхідним елементом для всіх вищих рослин та тварин. Окреме питання – створення активних наночастинок (НЧ), вивчення питання їх унікальних властивостей та проблеми впливу наноматеріалів та НЧ міді на якість життя людини, тварин, рослин, а також одне з цікавих питань – токсичність НЧ. У зв'язку з цим необхідно враховувати екологічну та медичну користь НЧ. Метал мідь активно реагує з галогенами, але не вступає в реакцію з азотом, вуглецем та воднем при досить високій температурі. Маючи низький питомий опір, мідь застосовується в електротехніці при виробництві силових кабелів, проводів, а також проводів для трансформаторів. Також важлива її якість – це висока теплопровідність, що дозволяє застосовувати її в радіаторах охолодження, системах кондиціонування та опаленні. Важливе значення у промисловості мають сплави міді: бронза та латунь [21].

Ділянка спектра, зареєстрованого з області, віддаленої від поверхні мішені на відстань 1 мм (ядро лазерного факелу), подана на рис. 3.3. У таблиці наведені результати дослідження випромінювання факелу лазерної плазми ( $r = 7$  мм). Величина  $I/k_\lambda$  є відносною інтенсивністю спектральної лінії випромінювання, а  $\Delta I/k_\lambda$  - це відношення інтенсивності окремої спектральної лінії до сумарної інтенсивності всіх ліній випромінювання в області 210 - 600 нм. Відношення  $\Delta I/k_\lambda$  характеризує розподіл потоків випромінювання між рівнями атома міді в лазерній плазмі без врахування континууму.

Спектральні лінії випромінювання з плазми ядра факелу спостерігалися на фоні слабкого континууму у всій досліджуваній області спектра. З віддаленням від поверхні мішені до  $r = 5 - 10$  мм інтенсивність суцільного випромінювання плазми зменшувалася практично до нуля. Найбільш інтенсивним було випромінювання резонансних ліній 327,4; 324,8 нм **Cu I**. Інша група інтенсивних ліній міді знаходилася в УФ - області довжин хвиль 210 - 230 нм і належить переходам з зміщених рівнів. У спектрах випромінювання плазми були присутні і слабкі лінії з зміщених

рівнів, енергія яких перевищувала потенціал однократної іонізації атома міді  $E_i(\text{Cu}) = 7,73$  еВ.

На даний час завершена картина формування зарядового складу і заселення збуджених станів іонів і атомів металів відсутня. За даними праці [23] у плазмі, яка сформована лазерним випромінюванням потужністю  $\leq 10^9$  Вт/см<sup>2</sup> і розширюється у вакуум, потрібна рекомбінація з захопленням електрона на верхній рівень є основним процесом заселення збуджених станів атомів або іонів мішені з металу. Як і в праці [24] для алюмінієвої мішені, у даному випадку найбільш ймовірним механізмом заселення збуджених станів атома міді є діелектронна рекомбінація.



**Рисунок 3.3.** Спектр випромінювання плазми ядра лазерного факелу міді [22]

**Таблиця 3.3.**

Розподіл інтенсивності випромінювання в спектрі лазерного факелу міді

№	$\lambda$ , нм CuI	ПЕРЕХІД	j	$E_B$ , еВ	$I/k_\lambda$ , відн. од.	$\Delta I/k_\lambda$ , %
1.	521,8	$4p^2P^0 - 4d^2D$	3/2-5/2	6,19	0,80	10
2.	515,3	$4p^2P^0 - 4d^2D$	1/2-3/2	6,19	0,25	3
3.	510,6	$4s^2^2D - 4p^2P^0$	5/2-3/2	3,82	0,05	0,6
4.	427,5	$4p^4P^0 - 5s^4D$	5/2-7/2	7,74	0,05	0,6

Продовження таблиці 3.3.

№	$\lambda$ , нм CuI	П Е Р Е Х І Д	j	$E_B$ , еВ	$I/k_\lambda$ , відн. од.	$\Delta I/k_\lambda$ , %
5.	406,3(2)	$4p^2P^0 - 5d^2D$	3/2-3/2,5/2	6,87	0,25	3,0
6.	402,3	$4p^2P^0 - 5d^2D$	1/2-3/2	6,87	0,15	1,8
7.	368,7	$4p^2P^0 - 6d^2D$	3/2-5/2	7,18	0,10	1,2
8.	365,6	$4p^4D^0 - 4d^2G$	7/2-5/2	8,78	0,05	0,6
9.	351,2	$4p^4D^0 - 4d^2G$	7/2-9/2	8,92	0,05	0,6
10.	348,4	$4p^4D^0 - 4d^2G$	5/2-7/2	9,06	0,05	0,6
11.	341,5 +341,3	$4p^2D^0 - 4d^2D$ $4p^2P^0 - 4d^2P$	3/2-3/2 1/2-1/2	9,35 9,31	0,05	0,6
12.	330,8	$4p^4F^0 - 4d^2G$	9/2-1/2	8,82	0,05	0,6
13.	327,4	$4s^2S - 4p^2P^0$	1/2-1/2	3,79	1,00	12,0
14.	324,8	$4s^2S - 4p^2P^0$	1/2-3/2	3,82	1,00	12,0
15.	276,6	$4s^2D - 5p^2P^0$	3/2-3/2,1/2	6,12	0,05	0,6
16.	261,8	$4s^2D - 5p^2P^0$	5/2-3/2	6,12	0,15	1,8
17.	254,7	$4p^4P^0 - 7s^4D$	5/2-7/2	9,70	0,05	0,6
18.	249,2	$4s^2S - 4p^4P^0$	1/2-3/2	4,97	0,10	1,1
19.	239,3	$4s^2D - 6p^2P^0$	3/2-3/2	6,82	0,10	1,1
20.	229,4	$4s^2D - 6p^2P^0$	5/2-3/2	6,79	0,55	6,3
21.	226,4	$4s^2D - 7p^2P^0$	3/2-1/2	7,12	0,45	5,1
22.	224,4	$4s^2S - 4p^4D^0$	1/2-3/2	5,52	0,45	5,1
23.	223,0	$4s^2D - 4p^2F^0$	5/2-7/2	6,95	0,90	11,0
24.	221,5	$4s^2D - 4p^2P^0$	5/2-3/2	6,98	0,90	11,0
25.	219,9(8)	$4s^2D - 4p^2D^0$	3/2-3/2	7,28	0,70	9,0

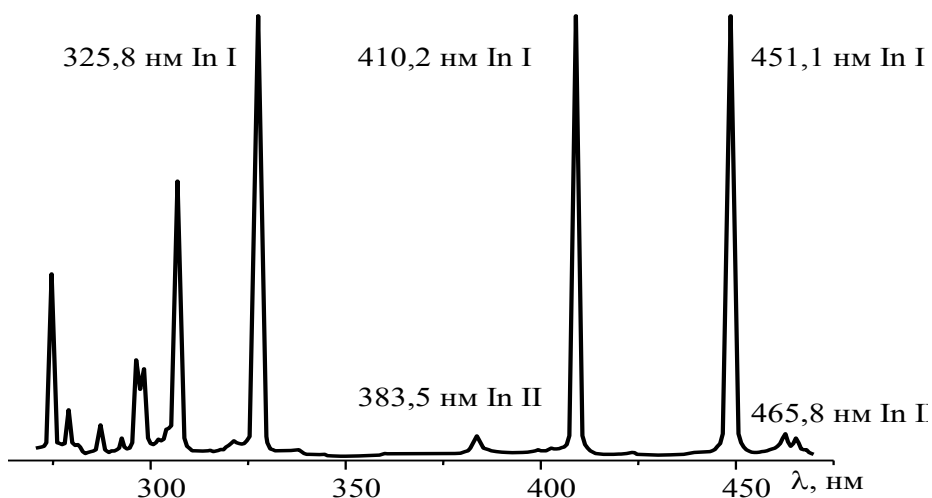
### 3.4. Спектроскопічні дослідження ерозійного лазерного факелу індію

Індію є важливим складовим елементом кристалів  $CuInS_2$ ,  $CuInSe_2$  та ін., широко використовуваних при лазерному напиленні тонких плівок. Для дослідження механізмів і параметрів лазерної плазми на основі таких з'єднань оптичними методами важливо детальне дослідження їх окремих складових [25].



Спектр випромінювання індію (рис. 3.4) включав континуум по всій досліджуваній області довжин хвиль на фоні якого спостерігалися найбільш інтенсивні спектральні лінії матеріалу мішені. У всіх випадках спостерігалися лише спектральні лінії збуджених атомів та однозарядних іонів, а випромінювання іонів більш високої кратності не спостерігалось [26].

Лінійчате випромінювання на переходах **In I** та **In II** спостерігалося на фоні неперервного випромінювання, інтенсивність якого була максимальною поблизу поверхні мішені. Найбільш інтенсивними спектральними лініями випромінювання в плазмі лазерного факелу **In I** були лінії: 451,1; 410,2; 325,8; 271 нм, а їх інтенсивність складала 75% від сумарної (табл. 3.4). Порівняння розподілу інтенсивності випромінювання плазми, яка формується на відстанях 1 - 7 мм від поверхні металу з перерізами збудження спектральних ліній атомів та іонів електронами показує, що вони в цілому не корелюють між собою [26], тому механізм утворення збуджених частинок також може бути зумовлений процесом рекомбінації **In II** та **In III** з електронами.



**Рисунок. 3.4.** Спектр випромінювання ядра ерозійної лазерної плазми індію [26]

Таблиця 3.4.

Розподіл інтенсивності випромінювання в спектрі лазерного факелу індію [26]

№	$\lambda$ , нм	Атом, іон	ПЕРЕХІД	$E_B$ , еВ	$I/k_\lambda$ , в.о.	$\Delta I/k_\lambda$ , %
1.	511,7	InII	-	-	<0,05	(<1)
2.	468,5	InII	-	15,32	0,05	<5
3.	465,8	InII	$5^3D_{1,2,3} - 4^3F_{2,3,4}$	21,12	0,05	<5
4.	451,1	InI	$5^2P_{3/2} - 6^2S_{1/2}$	3,02	1,00	20
5.	410,2	InI	$5^2P_{1/2} - 6^2S_{1/2}$	3,02	0,75	15
6.	383,5	InII	-	15,33	<0,05	(<1)
7.	325,8 (6)	InI	$5^2P_{3/2} - 5^2D_{5/2,3/2}$	4,08	0,85	20
8.	303,9	InI	$5^2P_{1/2} - 5^2D_{3/2}$	4,08	0,50	10
9.	295,7	InI	$5^2P_{3/2} - 5^4P_{3/2}$	4,47	0,20	<5
10.	293,2	InI	$5^2P_{3/2} - 7^2S_{1/2}$	4,50	0,20	<5
11.	289,1	InII	$5^1P_1 - 4d^{10}5p^2 \ ^1D_1$	17,88	<0,05	(<1)
12.	283,7	InI	$5^2P_{3/2} - 5^4P_{5/2}$	4,64	0,05	<5
13.	275,3	InI	$5^2P_{1/2} - 7^2S_{1/2}$	4,50	0,10	<5
14.	271,0 (4)	InI	$5^2P_{3/2} - 6^2D_{5/2,3/2}$	4,84	0,35	10
15.	260,1	InI	$5^2P_{3/2} - 8^2S_{1/2}$	5,05	<0,05	(<1)
16.	256,0	InI	$5^2P_{1/2} - 6^2P_{3/2}$	4,84	0,10	<5

### 3.5. Спектроскопічні дослідження ерозійного лазерного факелу сурми

Особливістю використання масивного зразка сурми, як мішені для розпорошення під дією лазерного випромінювання, у порівнянні з мішенями із **In**, та **Cu** є те, що нейтральна складова парів сурми представлена в вигляді молекул, а не атомів. Так при температурі поверхні мішені 1200 К пари сурми складаються на 84 % з молекул **Sb<sub>4</sub>**, на 16 % з молекул **Sb<sub>2</sub>** і лише на 0,1 % з атомів сурми [27].

Спектри випромінювання плазми лазерного факелу сурми в області 200 - 600 нм представлені на рис. 3.5 вони склалися з

слабого континууму та спектральних ліній **Sb I** і **Sb II** [28]. Відносні інтенсивності основних спектральних ліній представлені в таблиці 3.5. Не ототоженені на даний час енергетичні стани **Sb I** наведені в таблиці лише у вигляді величини їх енергії в  $\text{см}^{-1}$ . Спектр випромінювання лазерної плазми включав інтенсивні спектральні лінії атомів **Sb I** 217,0 - 388,8 нм і лінії однозарядних іонів сурми 347,4 - 461,3 нм. У видимому діапазоні спостерігалися малоінтенсивні спектральні лінії **Sb II**: 441,7; 434,5; 421,9; 413,4; 372,3; 359,7; 347,4 нм. Лінії сурми більш високої кратності іонізації в спектрах не проявлялися. Найбільш інтенсивні спектральні лінії **Sb I** належать переходам між електронними станами  $5p^2 6s$  і  $5p^3 \ ^2P^0$ ,  $5p^3 \ ^2D^0$ ,  $5p^3 \ S_{3/2}$ , а їх інтенсивність була на порядок вища ніж у випромінювання іонів. Випромінювання молекулярних смуг **Sb<sub>2</sub>** не виявлено. Випромінювання континууму реєструвалося при  $r \leq 3$  мм і також мало характерний вид із двома максимумами в часі. Причому підкладка випромінювання була значно завищена в місцях розміщення смуг димерів сурми  $\Delta\lambda = 210 - 230$  нм, що добре видно на спектрі. Ділянка спектра з найбільш інтенсивними спектральними лініями сурми (при  $r = 7$  мм), наведена на рис. 3.5.

Розподіл ефективних перерізів дисоціативного збудження молекул **Sb<sub>4</sub>** електронами не відповідав розподілу відносних інтенсивностей спектральних ліній **Sb I** у лазерній плазмі. Так відношення  $\sigma_1(\lambda_1 = 363,8 \text{ нм})/\sigma_2(\lambda_2 = 259,8 \text{ нм})$  складало 43 [28], а відношення інтенсивностей відповідних спектральних ліній в умовах нашого експерименту було рівним 1,2. Поріг дисоціативного збудження спектральних ліній **Sb I** електронами знаходиться в діапазоні 16 – 18 еВ [28]. У плазмі лазерного факелу електрони з такою високою енергією відсутні [29], тому більш вірогідним механізмом заселення верхніх збуджених станів **Sb I** є дисоціативна рекомбінація іонів **Sb<sub>4</sub><sup>+</sup>** і **Sb<sub>2</sub><sup>+</sup>** з повільними електронами. Константи швидкості подібних реакцій переважають  $10^7 \text{ см}^3/\text{с}$  [29], а для їх продуктів характерним є селективне заселення низькорозміщених електронних рівнів.

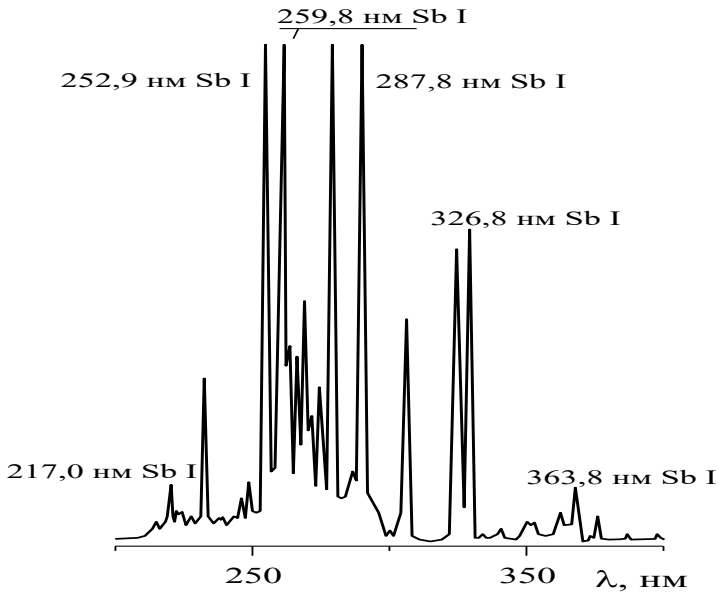


Рисунок 3.5. Спектр випромінювання плазми лазерного факелу сурми [29]

Таблиця 3.5.

Розподіл інтенсивності випромінювання збуджених атомів сурми в плазмі лазерного факелу ( $r=7$  мм) [29]

$\lambda$ , нм	ПЕРЕХІД	J	$E_B$ , eV	$I/k_\lambda$ , в. о.
363,8	$5p^3\ ^2P_0 - 5p^2(^3P_1)6s^4P$	$3/2-3/2$	5,696	0,82
338,3	$5p^3\ ^2P_0 - 5p^2(^3P_1)6s^4P$	$3/2-3/2$	5,696	0,05
326,8	$5p^3\ ^2P_0 - 5p^2(^3P_1)6s^2P$	$1/2-1/2$	5,826	0,55
323,3	$5p^3\ ^2P_0 - 5p^2(^3P_1)6s^2P$	$3/2-3/2$	6,124	0,50
303,0	$5p^3\ ^2P_0 - 5p^2(^3P_1)6s^2P$	$1/2-3/2$	6,124	0,40
287,8	$5p^3\ ^2P_0 - 5p^2(^3P_0)6s^4P$	$3/2-1/2$	5,362	0,40
285,1	$5p^3\ ^2P_0 - 53528$ [см <sup>-1</sup> ]	$3/2-3/2$	6,637	0,15
277,0	$5p^3\ ^2D_0 - 5p^2(^3P_1)6s^4P$	$5/2-3/2$	5,696	0,80
271,9	$5p^3\ ^2P_0 - 55252$	$3/2-5/2$	6,850	0,30
267,1	$5p^3\ ^2P_0 - 5p^2(^3P_1)6s^4P$	$3/2-5/2$	5,696	0,45
+268,3	$- 5p^2(^1D_2)6s^2D$	$1/2-3/2$	6,909	
265,3	$5p^3\ ^2P_0 - 56152$	$3/2-3/2$	6,962	0,35
259,8	$5p^3\ ^2P_0 - 5p^2(^3P_1)6s^2P$	$3/2-1/2$	5,826	1,00
252,9	$5p^3\ ^2P_0 - 5p^2(^3P_2)6s^2P$	$5/2-3/2$	6,124	0,95

Продовження таблиці 3.5.

$\lambda$ , нм	ПЕРЕХІД	J	$E_b$ , eV	$I/k_\lambda$ , в. о.
247,8	$5p^3^2P_0 - 56733$	$1/2-3/2$	7,034	0,15
231,2	$5p^3^4S - 5p^2(^3P_0)6s^4P$	$3/2-1/2$	5,362	0,80
226,3	$5p^3^2P_0 - 60581$	$1/2-3/2$	7,511	0,20
225,5	$5p^3^2D_0 - 53443$	$3/2-5/2$	6,626	0,30
220,9	$5p^3^2D_0 - 55121$	$5/2-5/2$	6,834	0,35
217,0	$5p^3^4S^0 - 5p^2(^1D_2)6s^4P$	$3/2-3/2$	5,694	0,80
214,0	$5p^3^2D^0 - 56528$	$3/2-3/2$	7,006	0,50

### 3.6. Спектроскопічні дослідження ерозійного лазерного факелу галію

Основна область застосування галію - напівпровідникова техніка. галій утворює з елементами групи азоту сполуки типу  $A^{III}B^V$ : GaN, GaAs, GaP та ін., що володіють напівпровідниковими властивостями. Їх, головним чином, застосовують при виробництві світлодіодів, сонячних елементів і інтегральних схем, які використовуються повсюдно в смартфонах і бездротових комунікативних пристроях [30, 31].

На рис. 3.6 приведено усереднений за часом спектр випромінювання ерозійної плазми ядра факелу галію. Спектр випромінювання включає континуум по всій області довжин хвиль, що досліджувалась, на фоні якого спостерігались спектральні лінії **Ga I** та **Ga II**. Випромінювання іонів галію більш високої кратності не зареєстровано. Ототоженні спектральні лінії випромінювання та розподіл ефективних потоків випромінювання між переходами **Ga I** та **Ga II** в області спектра 210 - 600 нм ( $\Delta I/k_\lambda$ ) представлені в таблиці 3.6. Як випливає з таблиці, найбільш ефективно заселяються нижні  $5^2S_{1/2}$  ( $E_b = 3,07$  eV) та  $4^2D_{5/2, 3/2}$  ( $E_b = 4,31$  eV) стани **Ga I**. На чотири найбільш інтенсивні лінії атома галію приходиться 90% загальної інтенсивності лінійчастого випромінювання факелу. Порівняння розподілу інтенсивності випромінювання плазми, що формується на відстанях 1 - 7 мм від поверхні металу, з перерізами збудження спектральних ліній **Ga I** та **Ga II**

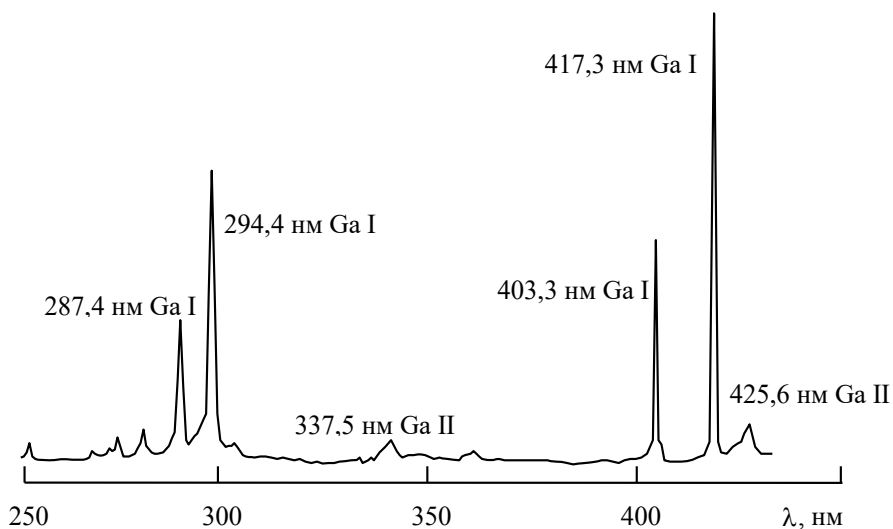
електронами показує, що вони не корелюють між собою. Тому максимальна температура електронів навіть в ядрі лазерного факелу значно нижче потенціалів збудження самих низькорозміщених енергетичних станів **Ga I** ( $E_b = 3,07$  eV). Як і для лазерної плазми алюмінію [24], основним механізмом заселення збуджених станів **Ga I** та **Ga II** є процеси рекомбінації електронів з іонами галію. При цьому електрон найбільш ефективно захоплюється на високорозміщені стани **Ga I**. У подальшому при зіткненнях **Ga<sup>\*\*</sup>** з тепловими електронами спостерігається пониження енергії рівнів **Ga I** до стану (вузьке місце рекомбінаційного потоку), з якого вже спостерігається випромінювання.

Для лазерної плазми мішені з галію спектральні лінії з нижніх рівнів **Ga I**  $E_b = 4,31; 3,07$  eV вносять 87,4 % в сумарну інтенсивність спектра при  $r = 7$  мм. Внесок інтенсивності в спектр майже для всіх спектральних ліній атомів зростає з відстанню, а для іонів навпаки різко спадає (див. табл. 3.6).

Радіаційні часи життя збуджених станів **Ga I** не перевищують (6,6 - 6,8) нс, тому тривалість випромінювання на окремих переходах **Ga I** визначається часом рекомбінації іонів **Ga II**, а тривалості випромінювання спектральних ліній збуджених однозарядних іонів - часом рекомбінації іонів **Ga III** та електронів.

Два максимуми в динаміці випромінювання галію спостерігаються лише при переходах з нижніх збуджених станів. Інтенсивність випромінювання при дії лазера весь час збільшується як для іонів, так і для атомів.

Тривалість випромінювання атомів та іонів сумірна. Максимум інтенсивності для спектральних ліній настає тим швидше, чим менша довжина хвилі. Порівняно низькі втрати енергії для випаровування та збудження обумовлюють явно виражену залежність лише від нагрівання та охолодження плазми. Енергії, яка випромінюється з плазми факелу недостатньо для повторного утворення високорозміщених станів.



**Рисунок 3.6.** Спектр випромінювання ядра лазерної ерозійної плазми галію [32]

**Таблиця 3.6.**

Процентний внесок інтенсивності випромінювання спектральних ліній в сумарну інтенсивність спектра лазерної плазми галію [26]

$\lambda$ , нм	Атом, іон	$E_b$ , eV	Терм	$\Delta I/k_\lambda$ , % $r = 1$ мм	$\Delta I/k_\lambda$ , % $r = 7$ мм
417,3	<b>Ga I</b>	3,07	<b>5s<sup>2</sup>S<sub>1/2</sub></b>	29,8	29,8
403,3	<b>Ga I</b>	3,07	<b>5s<sup>2</sup>S<sub>1/2</sub></b>	15,1	14,2
294,4	<b>Ga I</b>	4,31	<b>4d<sup>2</sup>D<sub>5/2</sub></b>	24,6	29,3
287,5	<b>Ga I</b>	4,31	<b>4d<sup>2</sup>D<sub>3/2</sub></b>	12,0	14,1
272	<b>Ga I</b>	4,66	<b>6s<sup>2</sup>S<sub>1/2</sub></b>	2,6	2,9
266,5	<b>Ga I</b>	4,75	<b>4p<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub></b>	1,6	1,6
250,1	<b>Ga I</b>	5,01	<b>5d<sup>2</sup>D<sub>5/2</sub></b>	2,8	4,1
245	<b>Ga I</b>	5,01	<b>5d<sup>2</sup>D<sub>3/2</sub></b>	1,6	1,3
425,6	<b>Ga II</b>	23,01	-	3,7	0,5
278,1	<b>Ga II</b>	19,21	<b>5s<sup>1</sup>S<sub>0</sub></b>	3,4	1,6
337,5	<b>Ga II</b>	23	-	3,0	0,4

### 3.7. Спектроскопічні дослідження ерозійного лазерного факелу срібла

Срібло широко використовується в сучасній мікроелектроніці для отримання тонких плівок, а також є важливим компонентом полікристалічної шихти на основі сполук  $\text{AgGa}(\text{Al}, \text{In})\text{S}(\text{Se})_2$ , які, як і з'єднання  $\text{CuInS}(\text{Se})_2$ , можуть застосовуватися для виготовлення робочих елементів сонячних батарей. Для отримання якісних плівок срібла або багатокомпонентних сполук на основі срібла важливе значення мають параметри відповідної лазерної плазми [33].

Типовий вигляд спектра випромінювання показано на рисунку 3.7. Розшифрування спектра з врахуванням чутливості фотопомножувача і монохроматора подано в таблиці 3.7. У таблиці наведено відсотковий внесок випромінювання в лінійчатий спектр плазми. Найбільш інтенсивними були спектральні лінії з довжинами хвиль 546,5; 520,9; 421,1; 405,5; 338,3; 328,1 нм.

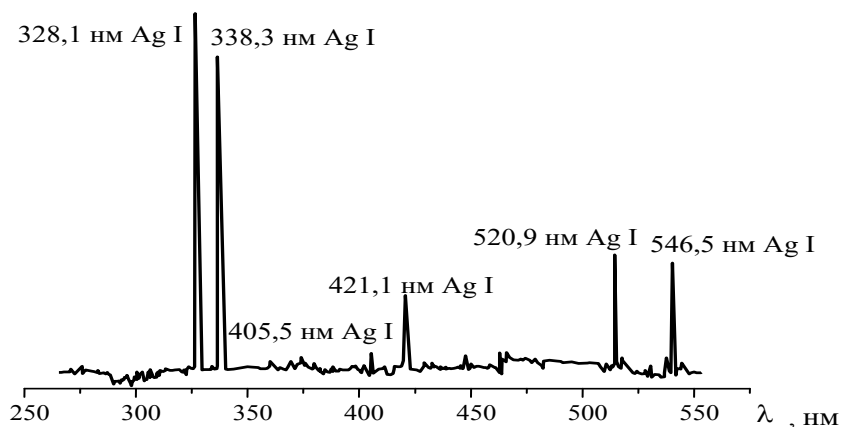
Випромінювання іонів срібла в лазерній плазмі не виявлено, але проявлялися переходи зі зміщених термів. Із збільшенням відстані від мішені процентний внесок інтенсивності випромінювання спектральних ліній, верхні стани яких  $5d^2D_{5/2, 3/2}$ , збільшується, а для переходів із нижчих рівнів  $5p^2P_{3/2, 1/2}$  - спадає. Внесок в інтенсивності випромінювання від спектральних переходів з цих рівнів залишається високим на всіх відстанях.

При русі плазми від 1 до 7 мм збільшується відсотковий внесок інтенсивності випромінювання, яке відповідає переходам з верхніх збуджених станів атомів срібла, а також зменшується інтенсивність при переходах з нижніх. Це говорить про перевагу рекомбінаційного заселення збуджених станів при поширенні плазми.

Відсутність випромінювання іонів у лазерному факелі свідчить про те, що основна їх маса знаходиться в основному стані. Сама наявність заряджених частинок в лазерному факелі срібла при подібних умовах опромінення підтверджується його дослідженнями за допомогою зондів Ленгмюра. Однією з причин повільності процесів рекомбінації може бути висока температура



внаслідок степеневої залежності часу рекомбінації від температури електронів  $t_r \sim T_e^{9/2}$  [24].



**Рисунок 3.7.** Характерний усереднений за часом спектр випромінювання лазерної плазми срібла на відстані від мішені 7 мм [34]

**Таблиця 3.7.**

Відсотковий внесок інтенсивності окремої спектральної лінії срібла в сумарну інтенсивність спектра на відстані 1 та 7 мм від мішені [34]

$\lambda$ , нм	$\Delta I/k\lambda$ , % 1 мм	$\Delta I/k\lambda$ , % 7 мм	$E_b$ , еВ	Терм
546,5	16,9	19,3	6,05	<b>5d <math>^2D_{5/2}</math></b>
520,9	7,9	16,0	6,04	<b>5d <math>^2D_{3/2}</math></b>
467,7	--	1,4	9,94	-
466,8	1,4	0,8	6,43	<b>7s <math>^2S_{1/2}</math></b>
461,6	1,3	0,9	10,49	-
447,6	0,5	1,4	6,43	<b>7s <math>^2S_{1/2}</math></b>
421,1	5,5	5,8	6,72	<b>6d <math>^2D_{5/2}</math></b>
405,5	2,7	1,1	6,72	<b>6d <math>^2D_{3/2}</math></b>
381,1	0,9	0,6	7,02	-
370,9	0,7	0,9	7,12	-
338,3	26,1	23,2	3,66	<b>5p <math>^2P_{1/2}</math></b>
328,1	36,0	28,1	3,78	<b>5p <math>^2P_{3/2}</math></b>

Оскільки утворення іонів срібла та Рідбергівських станів його атомів є енергетично найвигідніший процес на поверхні мішені внаслідок дії лазерного випромінювання, то наступна їх релаксація визначатиметься умовами в ерозійному факелі, в деякій мірі впливаючи і на просторово-часову зміну інтенсивності.

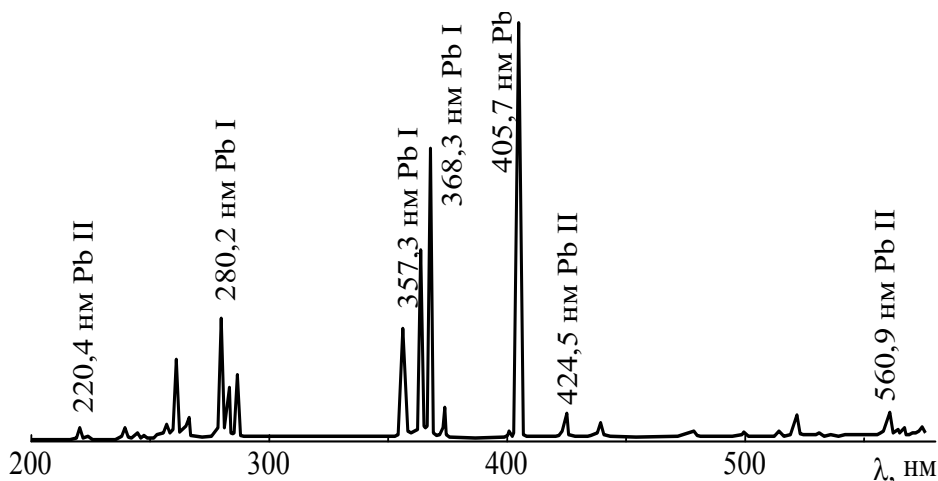
Знання процесів збудження часток в лазерному факелі та динаміки її розльоту особливо важливі для проведення кількісного спектрального аналізу та при напиленні тонких плівок. Якість плівок сильно залежить від внесеної частинками на підкладку енергії. У цьому відношенні важливу роль відіграє їх кінетична енергія та енергія збудження. Бажаним є попадання на підставку часток помірної кінетичної енергії, щоб перешкодити руйнування вже сформованих шарів та внесення значної кількості енергії збудженими частками, що дає змогу проводити напилення при кімнатних температурах.

### 3.8. Спектроскопічні дослідження ерозійного лазерного факелу свинцю

Свинець широко використовується в мікроелектроніці, так як входить до складу багатокомпонентних сполук, наприклад, таких як PbS, PbGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, і кераміки. Для спрощення діагностики і контролю лазерної ерозійної плазми свинцю або що містять його з'єднань в різних технологічних процесах досліджувалися емісійні характеристики лазерного факелу чистого свинцю, що дозволяє визначити фундаментальні характеристики лазерної плазми при її поширенні [35, 36].

Усереднений за часом спектр випромінювання плазми лазерного факелу з поверхні свинцю представлено на рис. 3.8. Він складався з слабого континууму та лінійчастого випромінювання **Pb I**, **Pb II**. Випромінювання іонів **Pb III** та іонів більш високої кратності іонізації не спостерігалось. Як впливає з таблиці 3.8, найбільш ефективно заселялися низькорозміщені енергетичні стани **Pb I** із енергією 4,34 - 4,37 eV та **Pb II** із  $E_v = 14,79$  eV. Нижніми рівнями для найбільш інтенсивних спектральних ліній **Pb I** є метастабільні стани  $6p^2\ ^3P_1$  та  $6p^2\ ^3P_2$  ( $E_v = 0,97; 1,32$  eV), час життя яких - 0,14; 2,6 с [37]. Порівняно низька інтенсивність випромінювання резонансної лінії 283,3 нм **Pb I** пов'язана із значним самопоглинанням у плазмі лазерного факелу.

У спектрі випромінювання лазерної плазми свинцю виявлено більш значну зміну інтенсивності випромінювання при варіюванні умов опромінення мішені, ніж в випадку інших елементів, тому у табл. 3.8 приведено процентний внесок випромінювання основних спектральних ліній у сумарну інтенсивність лінійчатого спектра.



**Рисунок. 3.8.** Спектр випромінювання плазми лазерного факелу, що формується з поверхні свинцю ( $r = 7$  мм) [38]

Аналіз таблиці показує, що в ерозійній плазмі чистого свинцю найбільш інтенсивним є випромінювання, що відповідає переходам із нижніх збуджених станів іонів та атомів, а також з рівнів, близьких до вузького місця рекомбінаційного потоку. При віддаленні області відбору випромінювання від мішені енергія рівнів, з яких спостерігається максимум інтенсивності, знижується. Так при  $r = 1$  мм інтенсивність спектральних ліній  $\lambda = 261,4; 280,2; 405,7$  нм **Pb I** ( $E_v = 5,71; 5,74; 4,37$  еВ) складала 31,7 % сумарної, а при  $r = 7$  мм інтенсивність спектральних ліній  $\lambda = 364; 368,3; 405,7$  нм **Pb I** ( $E_v = 4,37; 4,34; 4,37$  еВ) складала 45,3 % сумарної. Випромінювання іонів **Pb II** з довжинами хвиль  $\lambda = 220,4; 560,9$  нм ( $E_v = 14,79; 17$  еВ) складало при  $r = 1$  та 7 мм відповідно 12,3 % та 8,7 %. Близьке розміщення енергетичних рівнів сприяє ефективному каскаду безвипромінювальних переходів атомів вниз при тричастинковій рекомбінації до рівня  $rbd^3F_3$  випромінювальні переходи з якого дають найбільший процентний внесок інтенсивності в спектр – 12,4% на довжині хвилі 280,2 нм.

Таблиця 3.8.

*Процентний внесок інтенсивності спектральних ліній в сумарну інтенсивність спектра випромінювання низькоенергетичної лазерної плазми свинцю [39]*

$\lambda$ , нм	Атом, іон	$E_b$ , eV	Терм	$\Delta I/k_i$ , % $r = 1$ мм	$\Delta I/k_i$ , % $r = 7$ мм
220,4	<b>Pb II</b>	14,79	<b>7s<sup>2</sup>S<sub>1/2</sub></b>	9,3	4,7
224,7	<b>Pb I</b>	6,48	<b>p7d<sup>3</sup>D<sub>2</sub></b>	1,7	1,6
239,4	<b>Pb I</b>	6,5	<b>p7d<sup>3</sup>F<sub>3</sub></b>	1,5	1,6
244,4	<b>Pb I</b>	6,04	<b>p8s<sup>3</sup>P<sub>0</sub></b>	1,2	0,8
244,6	<b>Pb I</b>	6,036	<b>p8s<sup>3</sup>P<sub>1</sub></b>	1,4	0,5
247,6	<b>Pb I</b>	5,97	<b>p7s<sup>3</sup>P<sub>2</sub></b>	1,5	0,6
257,7	<b>Pb I</b>	6,13	<b>p7s<sup>1</sup>P<sub>1</sub></b>	3,0	1,2
261,4	<b>Pb I</b>	5,71	<b>p6d<sup>3</sup>D<sub>2</sub></b>	9,7	5,6
266,3	<b>Pb I</b>	5,97	<b>p7s<sup>3</sup>P<sub>2</sub></b>	4,7	1,5
280,2	<b>Pb I</b>	5,74	<b>p6d<sup>3</sup>F<sub>3</sub></b>	12,4	7,4
283,3	<b>Pb I</b>	4,37	<b>p7s<sup>3</sup>P<sub>1</sub></b>	6,5	3,1
287,3	<b>Pb I</b>	5,63	<b>p6d<sup>3</sup>F<sub>2</sub></b>	5,0	3,8
326,1	<b>Pb II</b>	20,79	<b>10s<sup>2</sup>S<sub>1/2</sub></b>	1,6	0,3
357,3	<b>Pb I</b>	6,13	<b>p7s<sup>1</sup>P<sub>1</sub></b>	4,2	5,8
364	<b>Pb I</b>	4,37	<b>p7s<sup>3</sup>P<sub>1</sub></b>	4,8	9,6
368,3	<b>Pb I</b>	4,34	<b>p7s<sup>3</sup>P<sub>0</sub></b>	5,1	14,5
374	<b>Pb I</b>	5,97	<b>p7s<sup>3</sup>P<sub>2</sub></b>	3,7	1,7
401,9	<b>Pb I</b>	5,74	<b>p6d<sup>3</sup>F<sub>3</sub></b>	1,0	0,4
405,7	<b>Pb I</b>	4,37	<b>p7s<sup>3</sup>P<sub>1</sub></b>	9,6	21,2
427,5	<b>Pb II</b>	18,89	-	2,2	1,53
438,7	<b>Pb II</b>	18,89	-	1,6	1,0
478,8	<b>Pb II</b>	-	-	0,2	0,5
500,5	<b>Pb I</b>	6,13	<b>p7s<sup>1</sup>P<sub>1</sub></b>	0,3	0,6
520,1	<b>Pb I</b>	6,04	<b>p8s<sup>3</sup>P<sub>1</sub></b>	0,8	2,3
530,7	<b>Pb II</b>	21,55	-	0,5	0,6
536,7	<b>Pb II</b>	18,88	-	0,9	0,4
560,9	<b>Pb II</b>	17	-	3,0	4,0
571,4	<b>Pb II</b>	21,39	-	0,6	1,2
576,8	<b>Pb II</b>	21,34	-	0,9	1,7
298,7	<b>Pb II</b>	20,79	-	1,2	0,2

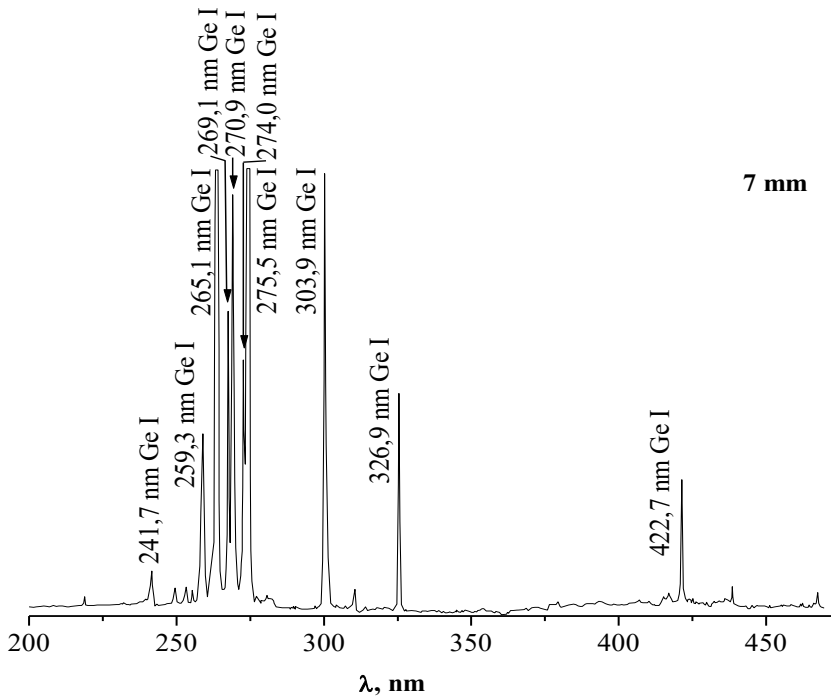
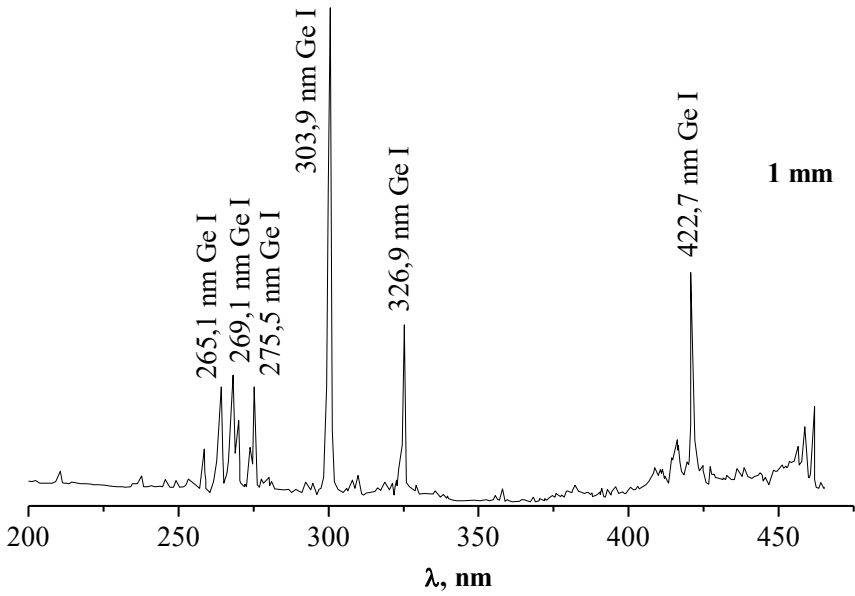
### 3.9. Спектроскопічні дослідження ерозійного лазерного факелу германію

Германій один з найбільш широко використовуваних в електронній техніці напівпровідників. Разом з цим він входить до складу ряду сполук (оксидних і халькогенідних), оптичні властивості яких використовують в оптоелектроніці, квантової електроніки, фотоніки [40-42]. Серед таких властивостей необхідно відзначити: прозорість в інфрачервоній області спектра і високу фоточутливість для ультрафіолетової області спектра, що широко використовується, зокрема в хвилеводах і для оптичного запису інформації. Багатокомпонентність застосовуваних сполук з германієм і наявність в таких з'єднаннях легких елементів ускладнює отримання якісних плівок з необхідним стехіометричним складом термічними методами. Тому найбільш перспективним, для отримання плівок таких сполук як активних елементів різних приладів, виступає метод імпульсного лазерного напилення. Підбором умов напилення можна отримувати необхідні властивості плівок від наноструктур до однорідних, від кристалічних до аморфних, від сплавів і розчинів до стехіометричних хімічних сполук.

Більшість досліджень лазерного факелу на основі германію стосуються переважно плазми, створеної внаслідок впливу ультрафіолетового УФ лазерного випромінювання на мішені з германію або оксиду германію [43-45], тому дослідження енергетичних характеристик і складу плазми лазерного факелу, а також фізичних процесів які мають місце в такій плазмі, дає необхідну інформацію для оптимізації імпульсного лазерного напилення плівок і для управління їх властивостями при потужності лазерного випромінювання  $W=5 \times 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>.

Спектри випромінювання лазерної ерозійної плазми на відстанях 1 і 7 мм і від мішені є лінійчатими. Основний внесок в інтенсивність спектра випромінювання в області довжин хвиль 200-600 нм вносять спектральні лінії атомів германію. Випромінювання спектральних ліній іонів не зафіксовано.

Порівняння спектрів випромінювання лазерної плазми германію на відстані 1- 7 мм і від мішені показано на рис. 3.9. На даному рисунку інтенсивності випромінювання спектральних ліній представлені без урахування спектральної чутливості реєструючої апаратури. Порівняння відносних інтенсивностей спектральних ліній, як по спектру, так і в разі спектрів отриманих на різних відстанях від мішені представлені у таблиці 3.9. На відстані 1 мм від мішені можна відзначити наявність двох спектральних ліній різко відрізняються від всіх інших по інтенсивності. Це спектральні лінії 210,6 нм, 303,9 нм **Ge**, **Ge I** і **I** Їх процентний внесок у загальну інтенсивність спектра в даній області довжин хвиль становить більше для кожної 20%. На відстані 7 мм від мішені найбільш інтенсивними спектральними лініями атомів германію є: 265,1 нм; 269,1 нм; 270,9 нм; 275,5 нм; 303,9 нм. Їх процентний внесок у загальну інтенсивність спектра становить більше для кожної 10%. При русі плазми від 1 мм до 7 мм від мішені інтенсивність спектральних ліній як правило збільшується для спектральних ліній з відносно високими значеннями ймовірностей переходів. Високі інтенсивності випромінювання мають спектральні лінії з відносно низькими енергіями верхніх збуджених станів, у той час як на відстані 1 мм від мішені висока інтенсивність випромінювання належить переходам з високозбуджених рівнів [46].



**Рисунок 3.9.** *Спектри випромінювання лазерної ерозійної плазми германію на відстанях 1 та 7 мм від мішені [46]*

Таблиця 3.9.

*Відносні інтенсивності спектральних ліній, як по спектру, так і спектрів отриманих на різних відстанях від мішені*

$\lambda$ , nm	A, $10^8 \text{ s}^{-1}$	$g_{\text{up}}$	$E_{\text{up}}$ , eV	$K_{\text{up}}$	$K_{\text{low}}$	$I_1$ , a.u.	$I_7$ , a.u.	$\Delta I_1$ , %	$\Delta I_7$ , %
210,6	0,17	5	6,06	<b>p4d <math>^3D_2</math></b>	<b>4p<math>^2</math> <math>^3P_2</math></b>	1091,8	-	22,6	-
219,9	0,31	7	6,52	<b>p4d <math>^1F_3</math></b>	<b>4p<math>^2</math> <math>^1D_2</math></b>	-	209,8	-	2,9
241,7	1,1	5	6,01	<b>p4d <math>^1D_2</math></b>	<b>4p<math>^2</math> <math>^1D_2</math></b>	124,1	147,5	2,6	2,1
249,8	0,14	3	4,96	<b>p5s <math>^1P_1</math></b>	<b>4p<math>^2</math> <math>^3P_0</math></b>	91,6	68,2	1,9	0,9
253,3	0,11	3	4,96	<b>p5s <math>^1P_1</math></b>	<b>4p<math>^2</math> <math>^3P_1</math></b>	86,4	65,8	1,8	0,9
255,6	0,15	3	6,87	<b>4p<math>^2</math> <math>^1P_1</math></b>	<b>4p<math>^2</math> <math>^1S_0</math></b>	-	51,5	-	0,7
259,3	0,77	5	4,85	<b>p5s <math>^3P_2</math></b>	<b>4p<math>^2</math> <math>^3P_1</math></b>	154,1	435,8	3,2	6,2
265,1	1,65	5	4,85	<b>p5s <math>^3P_2</math></b>	<b>4p<math>^2</math> <math>^3P_2</math></b>	283,6	1110,6	5,9	15,9
269,1	0,52	3	4,67	<b>p5s <math>^3P_1</math></b>	<b>4p<math>^2</math> <math>^3P_1</math></b>	305,7	717,8	6,3	10,2
270,9	2,74	1	4,64	<b>p5s <math>^3P_0</math></b>	<b>4p<math>^2</math> <math>^3P_1</math></b>	192,9	1009,5	3,9	14,4
274	1,87	3	6,55	<b>p4d <math>^1P_1</math></b>	<b>4p<math>^2</math> <math>^1S_0</math></b>	135,4	271,8	2,8	3,9
275,5	0,91	3	4,67	<b>p5s <math>^3P_1</math></b>	<b>4p<math>^2</math> <math>^3P_2</math></b>	267,6	1031,2	5,5	14,7
279,4	0,31	3	6,47	<b>p6s <math>^3P_1</math></b>	<b>4p<math>^2</math> <math>^1S_0</math></b>	57,3	32,2	1,2	0,5
282,9	0,33	3	6,41	<b>p4d <math>^3P_1</math></b>	<b>4p<math>^2</math> <math>^1S_0</math></b>	67,9	32,2	1,4	0,5
303,9	2,52	3	4,96	<b>p5s <math>^1P_1</math></b>	<b>4p<math>^2</math> <math>^1D_2</math></b>	1082	1008	22,4	14,4
312,5	0,031	5	4,85	<b>p5s <math>^3P_2</math></b>	<b>4p<math>^2</math> <math>^1D_2</math></b>	69,4	44,5	1,4	0,6
326,9	0,25	3	4,67	<b>p5s <math>^3P_1</math></b>	<b>4p<math>^2</math> <math>^1D_2</math></b>	365,6	453,1	7,6	6,5
422,7	0,21	3	4,96	<b>p5s <math>^1P_1</math></b>	<b>4p<math>^2</math> <math>^1S_0</math></b>	449,0	264,2	9,3	3,8
468,6	0,099	3	4,67	<b>p5s <math>^3P_1</math></b>	<b>4p<math>^2</math> <math>^1S_0</math></b>	-	52,6	-	0,8



## Список використаних джерел

1. Методы исследования плазмы / Под ред. В. Лохте-Хольтгревена. – Москва: Мир. – 1971. – 552 с.
2. Я. Рабек. Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике. М: Мир, 1985, 68 с.
3. Beck G. Correlation between optical appearance and orientation of aluminium/ Beck G., Funk S. // *Surface & Coatings Technology*. – 2012. – V. 206. – P. 2371-2379.
4. Dinda G. P. Evolution of microstructure in laser deposited Al–11.28%Si alloy / Dinda G. P., Dasgupta A. K., Mazumder J. // *Surface & Coatings Technology*. – 2012. – V. 206. – P. 2152-2160.
5. Structures of Al+(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub> clusters: Mass-selected photodissociation and ab initio calculations / [Yuan J., Zhao Y., Hou G., et. al.]. – *International Journal of Mass Spectrometry*. – 2012. – V. 309. – P. 49-55.
6. Growth kinetics of Al clusters in the gas phase produced by a magnetron-sputtering source / [Luo Z., Woodward W. H., Smith J. C., Castleman A.W.]. – *International Journal of Mass Spectrometry*. – 2012. – V. 309. – P. 176-181.
7. M. A. Sánchez-García, E. Calleja, E. Monroy, F. J. Sánchez, F.Calle, J. Cryst. Growth 170, 329. (1999).
8. I. Grzegory, M. Bockowski, B. Lucynik, J. Mater. Sci. Semicond. Process. 4, 535. (2001).
9. Шуайбов А.К. Эмиссионные характеристики лазерного факела на основе олова / Шуайбов А.К, Чучман М.П. Месарош Л.В. // *Теплофизика высоких температур*. – 2012. – Т 50, № 5. – С. 620-624.
10. Pakhal H. R. Spectral measurements of incipient plasma temperature and electron number density during laser ablation of aluminum in air / Pakhal H. R., Lucht R. P., Laurendeau N. M. // *Appl. Phys. B*. – 2008. – V. 90. – P. 15-27.
11. Месарош Л.В. Дослідження емісійних характеристик лазерної плазми алюмінію/ Месарош Л.В., Чучман М.П., Шуайбов О.К. // *Науковий вісник УжНУ. Серія Фізика* – 2012. – № 31. – С. 136-139.
12. Mesarosh L.V. Emission characteristics and parameters of aluminium laser plasma / Mesarosh L. V., Shuaibov A. K. / *International Conference «Non-Euclidean Geometry in Modern*

- Physics and Mathematics BGL-8». 22-25, May, 2012, Uzhgorod, Ukraine. – 2012. – P. 37.
13. Альтудов Ю. К. Лазерные микротехнологии и их применение в электронике / Ю. К. Альтудов, А. Г. Гарицын– М: Радио и связь, 2001. – 632 с.
  14. 84th Edition of the CRC Handbook of Chemistry and Physics / Lide D. R. // 2004. – 2475 p.
  15. Zervos M. Synthesis of Tin Nitride  $\text{Sn}_x\text{N}_y$  Nanowires by Chemical Vapour Deposition / Zervos M., Othonos A. // *Nanoscale Res Lett.* – 2009. – V. 4. – P. 1103–1109.
  16. Neudecker B.J. Li-Ion Thin-Film Batteries With Tin and Indium Nitride and Subnitride Anodes  $\text{MeN}_x$  (Me = Sn, In) / Neudecker B.J., Zuhr R.A. // *Proceedings of the Electrochemical Society.* – 1999. –V. 24. – P. 295 – 306
  17. Dynamics of Plume Propagation and Splitting during Pulsed-Laser Ablation / [Wood R.F., Chen K.R., Leboeuf J.N., et. al.]. – *Physical Review Letters.* – 1997. – V. 79, N 8. – P. 1571–1574.
  18. Месарош Л.В. Спектроскопічна діагностика лазерної плазми олова / Месарош Л.В., Шуаїбов О.К. // Всеукраїнська науково-технічна конференція з міжнародною участю «Лазерні технології. Лазери та їх застосування». 21-24 червня 2011.: тези доповідей. Дрогобич, Україна. – 2011. – С. 89.
  19. Месарош Л.В. Дослідження спектральних і часових характеристик лазерної плазми олова / Месарош Л.В., Шуаїбов О.К., Качер І.Е., Чучман М.П. / *Науковий вісник УжНУ. Серія Фізика* – 2010. – № 28. – С. 129-134.
  20. Эмиссионные характеристики и параметры лазерного факелу олова и соединения  $\text{CuSbSe}_2$  / Чучман М.П., Месарош Л.В., Ласлов Г.Е., Шуаїбов О.К. // *Оптика и спектроскопия.* – 2012. – Т. 113, № 6.– С. 635-641.
  21. Мідь – наномідь: хіміко-фармацевтичний аспект: монографія / Г.О. Сирова, В.О. Макаров, М.М. Мішина, В.Л. Авраменко, В.В. Лапшин, В.В. Макаров – X: «Планета-Принт». – 2019. – 91 с.
  22. Шуаїбов О. К., Чучман М. П., Шимон Л. Л., Качер І. Є. Дослідження оптичних характеристик та параметрів лазерної плазми полікристалічної шихти  $\text{CuInS}_2$  та її складових // *Український фізичний журнал.* –2003. –Т. 48, № 3. –С. 223–231.
  23. Радциг А. А., Смирнов Б. М. Параметры атомов и атомарных ионов: Справочник. –М.: Энергоатомиздат, 1986. -344 с.

24. Сухов Л. Т. Лазерный спектральный анализ. -Новосибирск: Наука, 1990. 143 с.
25. Шуайбов А.К., Дашченко А.И., Шевера И.В. Оптическая диагностика лазерной плазмы индия Письма в ЖТФ, 2000, Том 26, Вып. 18. 57–62
26. Shuaibov A. K., Shimon L. L., Dashchenko A. J., Chuchman M. P. Optical characteristics of erosion gallium, indium and copper laser plasma // Uzhgorod Scientific Herald. – 2000. –Series Physics, Issue 8, Part 2. – P. 348-352.
27. Шуабов А. К., Шимон Л. Л., Чучман М. П. Оптические характеристики лазерной плазмы кадмия и слоистого кристалла  $CdAl_2Se_4$  // Журнал технической физики. –2001. –Т. 71, Вып. 5. –С. 83–89.
28. Смирнов Ю. М. Неупругие столкновения медленных электронов с молекулами сурьмы // Химия высоких энергий. – 1992. –Т. 26, № 1. –С. 7–12.
29. Шуайбов О. К., Шимон Л. Л., Дашченко А. Й., Чучман М. П. Спектроскопічна діагностика плазми лазерного розпорошення масивної мішені з сурми // Український фізичний журнал. – 2001. Т. 46, № 11. – С. 1144–1147.
30. Dumortier R., Weber M. E., Vera J. H. Removal and recovery of gallium from aqueous solutions by complexation with sodium di-(n-octyl) phosphinate // Hydrometallurgy. 2005. V. 76. P. 207–215.
31. Gupta B., Niti M., Begum Z. I, Singh I. Extraction and recovery of Ga(III) from waste material using Cyanex 923. Hydrometallurgy. 2007. V. 87. P. 18–26.
32. Шуайбов А. К., Шимон Л. Л., Дашченко А. И., Шевера И. В, Чучман М. П. Оптические характеристики лазерной плазмы галлия. Физика плазмы. –2001. –Т. 27, № 1. –С. 85–88.
33. Shuaibov A. K. The Optical Characteristics of Laser-Erosion Silver Plasma. Technical Physics Letters, Vol. 27, No. 10, 2001, pp. 801–802.
34. Шуайбов О. К., Чучман М. П., Шимон Л. Л. Спектроскопічне дослідження характеристик лазерної плазми срібла // Український фізичний журнал. –2004. –Т. 49, № 9. –С. 866–870
35. Lecoer P., Gupta A., Duncombe P. R., Gong G. Q., Gang Xiao. Emission studies of the gas-phase oxidation of Mn during pulsed laser deposition of manganates in O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O atmospheres // J. Appl. Phys. –1996. –Vol. 80, № 1. –P. 513–518.
36. Шуайбов А.К., Чучман М.П.. Пространственное изменение характеристик эрозионной плазмы свинца при

- распространении лазерного факелу от мишени. Журнал технической физики, 2006, Т. 76, В. 11. 61–65.
37. Свойства неорганических соединений: Справочник. Л.: Химия, 1983. –392 с
38. Шуайбов А. К., Чучман М. П., Шимон Л. Л. Эмиссионные характеристики лазерной эрозионной плазмы свинца // Журнал технической физики. –2004. –Т. 74, Вып. 2. –С. 133–135.
39. Шуайбов А. К., Чучман М. П., Шимон Л. Л. Спектроскопическая диагностика лазерной эрозионной плазмы свинца // Письма в ЖТФ. –2004. –Т. 30, Вып. 24. –С. 49–55.
40. Fayek S. A. The effects of Sn addition on properties and structure in Ge–Se chalcogenide glass. *Infrared Physics & Technology*. 2005. V. 46. P. 193.
41. Martino M., Caricato A.P., Fernandez M., Leggieri G., Jha A., Ferrari M., Mattarelli M. Pulsed laser deposition of active waveguides. *Thin Solid Films*. 2003. V. 433. P. 39.
42. Caricato A. P., De Sario M., Fernandez M., Ferrari M., Leggieri G., Luches A., Martino M., Montagna M., Prudenzano F., Jha A. Chalcogenide glass thin film waveguides deposited by excimer laser ablation. *Applied Surface Science*. 2003. V. 208–209. P. 632.
43. Mailis S., Reekie L., Pissadakis S., Barrington S. J., Eason R. W., Vainos N. A., Grivas C. Large photo-induced refractive index changes in pulsed laser deposited lead germanate glass waveguides with controllable refractive index sign change.// *Appl. Phys. A*. 1999. V. 69. P. S671.
44. Riabinina D., Chaker M., Rosei F. Correlation between plasma dynamics and porosity of Ge films synthesized by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett*. 2006. V. 89. P. 131501.
45. Riabinina D., Durand Ch., Chaker M., Rowell N., Rosei F. A novel approach to the synthesis of photoluminescent germanium nanoparticles by reactive laser ablation. *Nanotechnology*. 2006. V. 17. P. 2152.
46. Чучман М. П., Шуайбов А. К. Усредненные по времени эмиссионные характеристики и параметры плазмы лазерного факелу, образующегося при воздействии мощного импульсно–периодического инфракрасного лазерного излучения на германиевую мишень. *Физика плазмы*, 2008, Т. 34, № 4, с. 340–346.

## РОЗДІЛ 4

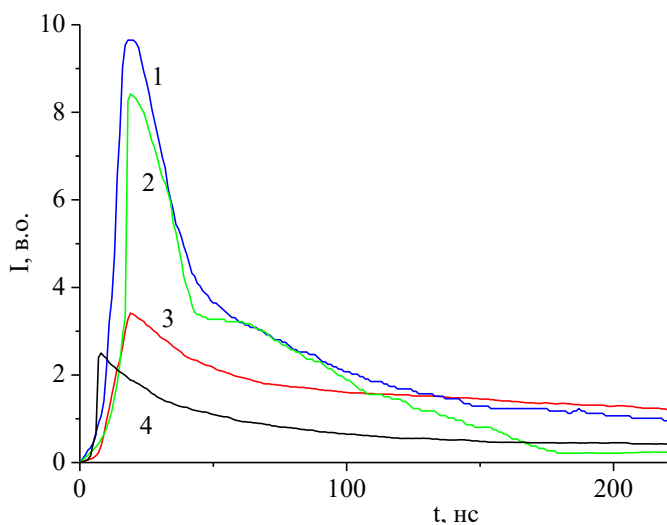
# ДОСЛІДЖЕННЯ ДИНАМІКИ ВИПРОМІНЮВАННЯ НИЗЬКОЕНЕРГЕТИЧНОЇ ЛАЗЕРНОЇ ПЛАЗМИ

У даному розділі описана методика й результати діагностики ерозійного плазмового факелу (алюміній, олово, мідь, індій, сурма, галій, срібло, свинець та германій) за допомогою осцилограм випромінювання плазми. Осцилограми випромінювання спектральних ліній дають змогу вивчати час рекомбінації іонів, структуру лазерної плазми, вплив на утворення збуджених частинок різних процесів у плазмі і швидкість її поширення.

### **4.1. Діагностика випромінювання лазерної плазми алюмінію**

Осцилограми інтенсивності спектральних ліній атомів алюмінію на відстані 1 мм від мішені показано на рис. 4.1. Тривалість свічення складала  $t > 200$  нс. Для спектральних ліній із меншою довжиною хвилі максимуми спостерігались швидше, а тривалість випромінювання була більшою і досягала 500 нс. Поява максимумів припадає на часовий інтервал 8-20 нс. Максимум на довжині хвилі 394,4 нм був приблизно в чотири рази меншим за інтенсивністю ніж для спектральної лінії з  $\lambda=308,2$  нм, проте тривалість випромінювання була в три рази більшою.

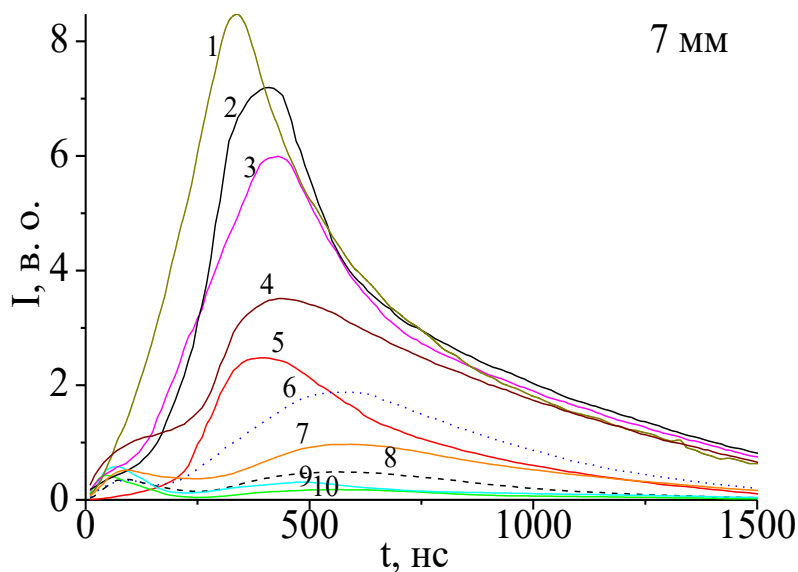
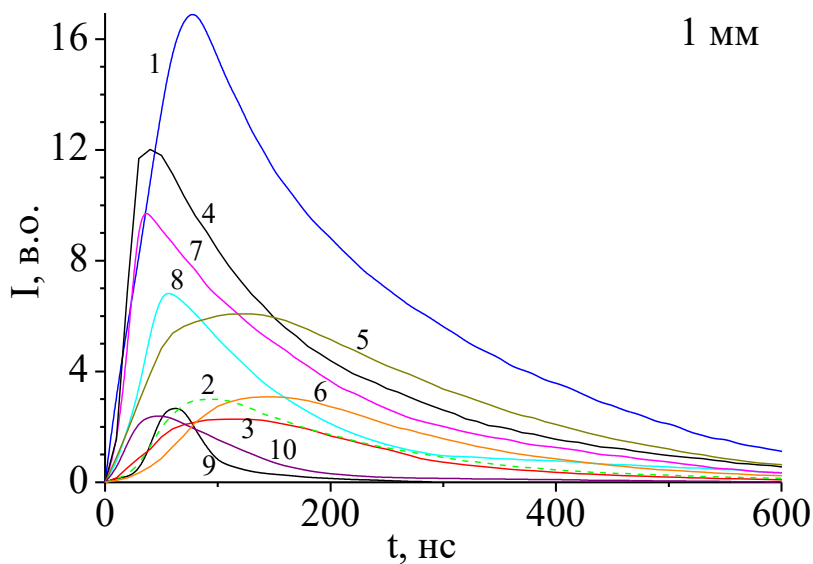
Швидкість поширення атомів лазерній плазмі алюмінію, визначена за положенням максимумів інтенсивності на осцилограмах на відстані 1 мм від мішені знаходилась в межах  $(0,13-0,05) \times 10^6$  м/с.



**Рисунок 4.1.** Осцилограми випромінювання спектральних ліній атомів алюмінію з лазерної плазми на відстані 1 мм від мішені: 1-308,2, 2-309,3; 3-396,2; 4-394,4 нм [1]

#### 4.2. Діагностика випромінювання лазерної плазми олова

На відстані 1 мм від мішені на осцилограмах лазерної плазми олова (рис. 4.2) спостерігався один максимум як для іонних, так і для атомарних спектральних ліній. Після часу  $t=200$  нс інтенсивність випромінювання іонів була низькою, хоча випромінювання атомарних ліній спектра спостерігалось і після часу  $t=600$  нс. На передньому і задньому фронтах осцилограм найбільш вираженим було випромінювання для переходів із нижніх збуджених станів атомів. У центральних ділянках лазерного факелу, разом із випромінюванням іонів, спостерігалось і випромінювання атомів на переходах з верхніх збуджених станів. При часі  $t \approx 50$  нс, що відповідав максимуму інтенсивності випромінювання іонів та випромінюванню на переходах із верхніх збуджених станів атомів, найбільш ефективно проходили рекомбінаційні процеси. Концентрація нейтральних атомів більша в холодній периферійній частині лазерного факелу порівняно з центральною його частиною. Максимум інтенсивності був найбільшим для переходів з нижніх збуджених станів і зменшувався при збільшенні енергії верхнього збудженого стану.



**Рисунок 4.2.** Осцилограми спектральних ліній випромінювання із лазерної плазми олова: 1 - 303,4 Sn I; 2 - 317,5 Sn I; 3 - 326,2 Sn I; 4 - 283,9 Sn I; 5 - 380,1 Sn I; 6 - 333 Sn I; 7 - 270,6 Sn I; 8 - 242,9 Sn I; 9 - 328,3 Sn II; 10 - 335,1 Sn II [2]

На відстані 7 мм від мішені на передньому фронті спостерігався інтенсивний максимум випромінювання іонів олова, а для атомів при переходах з нижніх збуджених станів в тому ж часовому діапазоні, максимум не спостерігався, хоча інтенсивність і була високою і вона досягала максимуму при  $t=335$  нс. Для атомів олова найбільш вираженим був другий максимум, який спостерігався при  $t=335-548$  нс (при більших часах, чим вищий енергетичний рівень). Максимум інтенсивності випромінювання був найбільшим для переходів з нижніх збуджених станів атомів олова і зменшувався із збільшенням енергії верхнього збудженого стану.

Розподіл концентрації частинок олова в лазерній плазмі на відстані 7 мм змінювався порівняно з відстанню в 1 мм, очевидно внаслідок розширення лазерної плазми, і тривалість випромінювання була майже в три рази довшою, ніж у попередньому випадку. Газодинамічні ефекти приводять до появи іонів, які випромінюють при часі  $t=200$  нс, тобто на передньому фронті плазми. Іони, які рекомбінували, після чого з'явилися у верхніх збуджених станах атоми, у випромінюванні проявляються на задньому фронті плазми. Співвідношення інтенсивності випромінювання в максимумі для атомів та іонів складало близько 1:0,1.

На відстані 1 мм від мішені спостерігалось короткочасне випромінювання іонів, при  $t=235$  нс та 360 нс для - 328,3 нм **Sn II** та - 335,1 нм **Sn II**, відповідно. Найбільш інтенсивною була іонна спектральна лінія 328,3 нм **Sn II**, яка мала в часі максимум при  $t=60$  нс та спостерігалась до  $t=235$  нс. Порівняно з найбільш інтенсивною атомною лінією, тривалість її свічення була майже в тричі меншою.

На відстані 7 мм від мішені максимальна інтенсивність випромінювання досягалась при часі  $t=62$  нс для найінтенсивнішої іонної лінії 328,3 нм **Sn II**, а другий її максимум спостерігався в діапазоні  $t=430-550$  нс. Для спектральної лінії 335,1 нм **Sn II** перший максимум проявлявся при  $t=44$  нс, а повторне збільшення її інтенсивності спостерігалось в діапазоні часів  $t=540-660$  нс.

На відстані 7 мм від мішені тривалість свічення іонів (на довжині хвилі 328,3 нм **Sn II**) більша ніж на 1 мм у 6,5 рази, а



інтенсивність у 4,5 рази менша. Для  $\lambda=335,1$  нм Sn II на відстані 7 мм від мішені тривалість свічення була  $\sim$  у 5 разів більшою від тривалості свічення на відстані 1 мм, а її інтенсивність була близько у 2 рази меншою.

Іони розсіюються на частинках зовнішнього газу, через що ми спостерігаємо другий максимум випромінювання іонів на відстані 7 мм при порівняно великих часах, у цьому ж часовому інтервалі спостерігається максимальне випромінювання на переходах із верхніх збуджених станів.

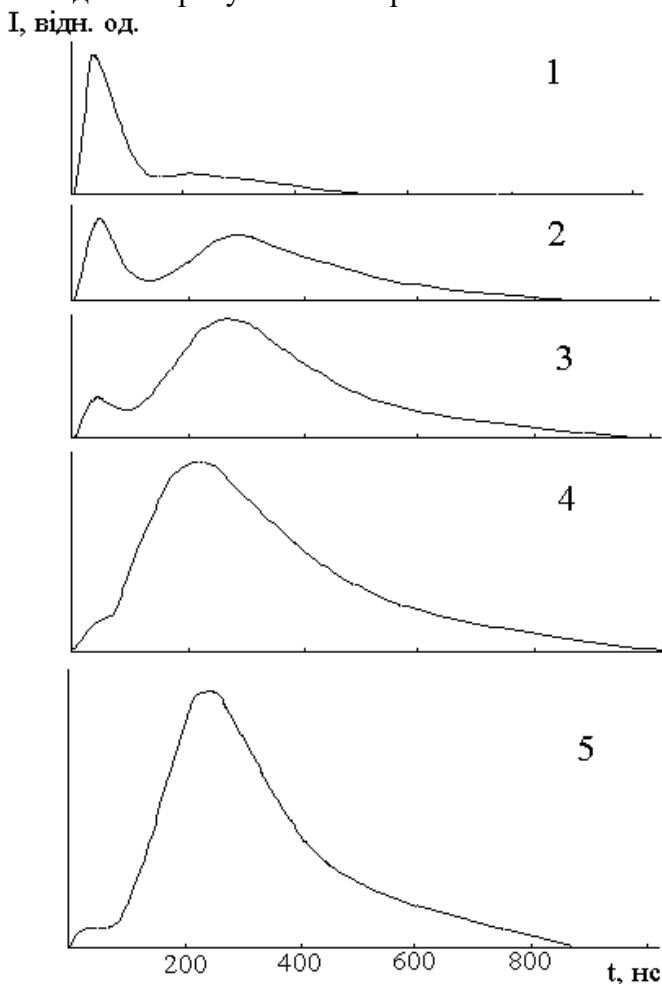
Швидкість поширення атомів та іонів у лазерній плазмі олова, визначена за положенням максимумів інтенсивності на осцилограмах. На відстані 1 мм від мішені швидкість поширення атомів складала  $(0,014-0,018) \times 10^6$  м/с, а іонів  $(0,015-0,022) \times 10^6$  м/с, на відстані 7 мм швидкість поширення атомів  $(0,001-0,003) \times 10^6$  м/с, а іонів  $(0,014-0,020) \times 10^6$  м/с. Різницю у швидкостях порівняно з випадком плазми алюмінію можна пояснити тим, що у випадку алюмінію велика частина енергії, яка була вкладена у мішень перетворюється у кінетичну енергію, а у випадку олова вона затрачається на її руйнування, тому ймовірною причиною може бути велика різниця атомних мас.

#### 4.3. Діагностика випромінювання лазерної плазми міді

На рис. 4.3 наведені осцилограми випромінювання спектральних ліній міді, зареєстровані з ядра лазерної плазми. Відносні інтенсивності по осі ординат осцилограм приведені без врахування спектральної чутливості системи "МДР-2 + ФЭУ "Фотон". Більшість осцилограм лазерної плазми міді мають два чітких максимуми, що пов'язано з існуванням двох фаз поверхневого випаровування металу під дією лазерного випромінювання: перший максимум пов'язаний із дією лазерного імпульса, а другий - із розігрівом поверхні теплопровідністю та випромінюванням ядра лазерного факелу [3].

Аналіз осцилограм випромінювання показує, що для найбільш інтенсивної зеленої лінії 521,8 нм Cu I і резонансних ліній основним є другий максимум випромінювання. Це може бути пов'язане з каскадним заселенням верхніх енергетичних рівнів для

цих ліній і із явищем самопоглинання на резонансних лініях міді в початковій стадії випаровування поверхні мішені.



**Рисунок 4.3.** Осцилограми випромінювання спектральних ліній атома міді із ядра лазерного факелу [4]: 1 – 219,9 нм; 2 – 229,4 нм; 3 – 276,6 нм; 4 – 521,8 нм; 5 – 327,4 нм **Cu I**

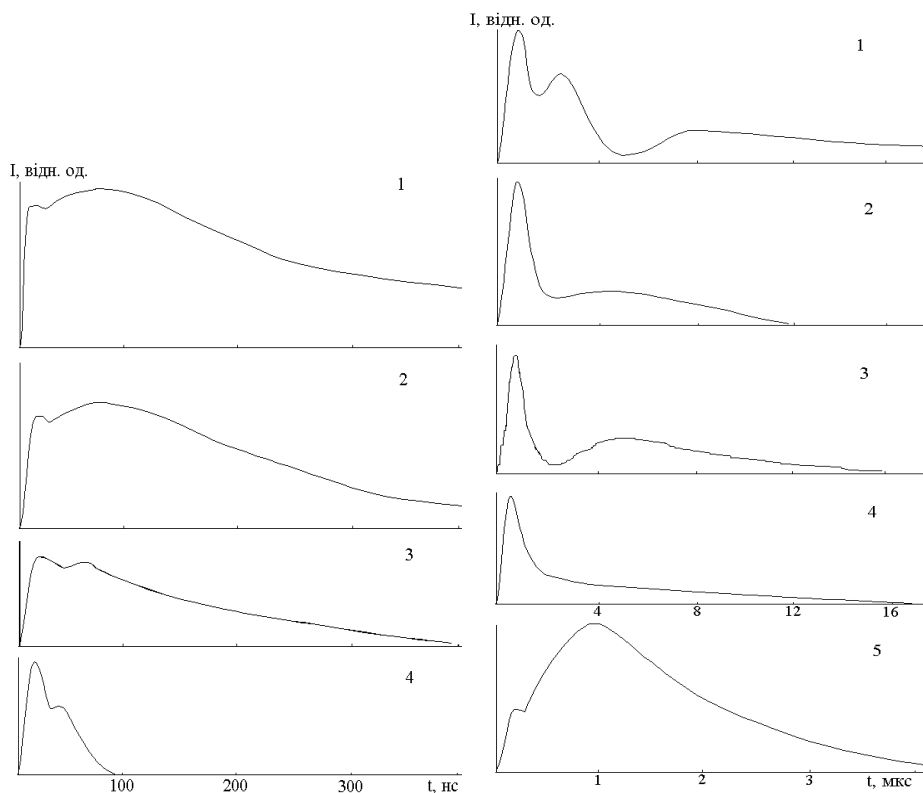
Спектральні лінії в ультрафіолетовій області спектра: 219,96(8); 229,4 і 276,6 нм **Cu I** мають метастабільні рівні, що призводить до ефекту самообмеження й утворення сильно вираженого провалу між максимумами на осцилограмах випромінювання. Наступною особливістю випаровування мішені є

значна інерційність даного процесу, мабуть через значну теплопровідність матеріалу.

Відносні інтенсивності по осі ординат осцилограм (див. рис. 4.3) приведені без врахування спектральної чутливості системи "МДР-2 + ФЭУ "Фотон". Більшість осцилограм мають два чітких максимуми, що пов'язано з існуванням двох фаз поверхневого випаровування металу під дією лазерного випромінювання: перший максимум пов'язаний із дією лазерного імпульса, а другий - із розігрівом поверхні теплопровідністю та випромінюванням ядра лазерного факелу [3]. Розгляд осцилограм випромінювання показав, що для найбільш інтенсивної зеленої лінії 521,8 нм **Cu I** і резонансних ліній основним є другий максимум випромінювання. Це може бути пов'язане з каскадним заселенням верхніх енергетичних рівнів для цих ліній і із самопоглинанням на резонансних лініях міді в початковій стадії випаровування поверхні мішені. Ультрафіолетові спектральні лінії 219,96(8); 229,4 і 276,6 нм **Cu I** у якості нижніх станів мають метастабільні рівні, що призводить до ефекту самообмеження й утворення сильно вираженого провалу між максимумами на осцилограмах випромінювання. Наступною особливістю випаровування мішені є значна інерційність даного процесу, мабуть через значну теплопровідність матеріалу.

#### 4.4. Діагностика випромінювання лазерної плазми індію

Початок розгортки осцилограм лазерної плазми індію (рис. 4.4) відповідає передньому фронту лазерного імпульсу. Мінімальна тривалість випромінювання зафіксована для континууму (20 нс). Тривалість випромінювання збуджених іонів індію не перевищувала 80 – 100 нс, а випромінювання атомів індію 500 – 700 нс, що також свідчить на користь рекомбінаційного механізму заселення. Тривалість випромінювання зростає зі зменшенням енергії верхнього стану. Це може бути пов'язано з каскадними переходами на рівень  $6^2S_{1/2}$  та самим процесом рекомбінаційного заселення.



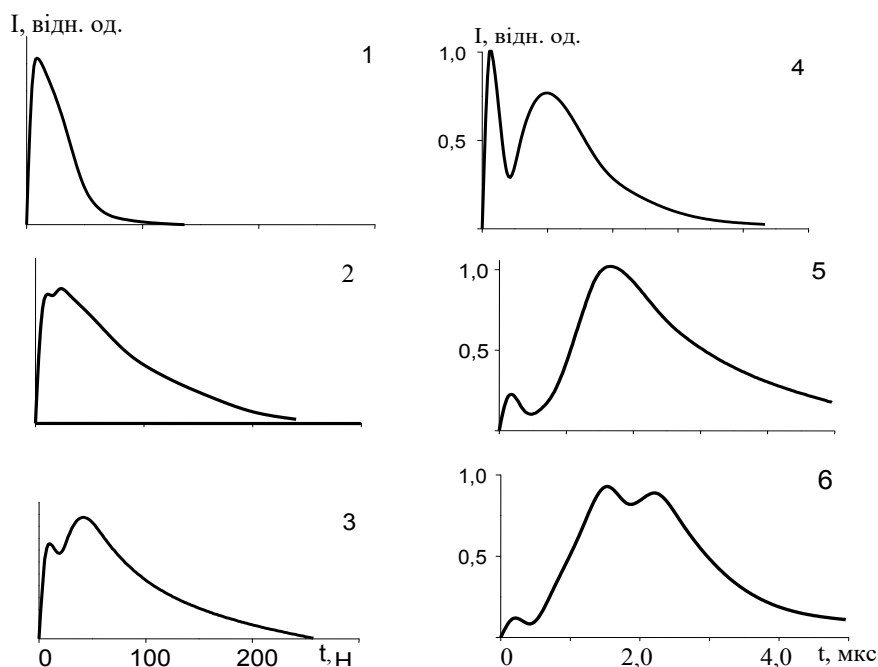
**Рисунок 4.4.** Осцилограми випромінювання спектральних ліній лазерної плазми індію на відстані 1 мм від мішені (а): 1 - 451,1 нм; 2 - 325,9 нм; 3 - 303,9 нм In I; 4 - 383,5 нм In II; 7 мм від мішені (б): 1 - 451,1 нм; 2 - 410,2 нм; 3 - 325,9 нм; 4 - 303,9 нм In I; 5 - 383,5 нм In II [4]

Найбільш коротким було випромінювання іонних ліній через те, що значна кількість їх швидко рекомбінувала, а для резонансних спектральних ліній атома індію - через самопоглинання. При переході з області віддаленої від поверхні мішені на 1 мм до 7 мм тривалість свічення зростає до декілька мікросекунд для іонів та десятків мікросекунд для атомів. Це засвідчує значне видовження плазми в просторі при розльоті та зміну її просторової структури. Це може бути пов'язано з рекомбінаційним підігрівом та зіткненнями електрон - важка частинка в початкові моменти часу біля мішені, де інтенсивність континууму значна, а також зіткненнями між важкими частинками на кінцевій стадії життя плазми [5].

#### 4.5. Діагностика випромінювання лазерної плазми сурми

Осцилограми випромінювання на переходах **Sb II** і **Sb I** плазми лазерного розпорошення сурми наведені на рис.4.5. Для ядра лазерної плазми найбільш коротким було випромінювання іонних спектральних ліній ( $\tau \leq 50$  нс на рівні 0,5 від максимуму), а тривалість випромінювання атомів сурми становила  $\leq 250$  нс. При збільшенні відстані від поверхні мішені тривалість випромінювання спектральних ліній **Sb II** і **Sb I** зростала до 3 - 5 мкс. Типовий вигляд осцилограм вказує на два максимуми випромінювання, за винятком випромінювання іонів поблизу поверхні мішені. З збільшенням відстані від мішені число максимумів для переходів із рівнів атомів, що мають низьку енергію, і іонів сурми зростає на один. Співвідношення тривалості випромінювання збуджених іонів та атомів сурми відповідає рекомбінаційному механізму заселення їх верхніх станів [5]. Радіаційні часи життя рівнів конфігурації **Sb I** (**5p<sup>2</sup>6s**) склали 4 – 6 нс, а для **Sb II** (**6p<sup>1</sup>P<sub>1</sub>**) ( $\lambda = 461,3$  нм) – 10 нс [7]. Тому динаміка випромінювання **Sb II** і **Sb I** в ядрі плазми визначається часами відповідних рекомбінаційних процесів. Для констант швидкості реакцій дисоціативної рекомбінації характерною є залежність від температури електронів в вигляді  $k_1 \sim (T_e)^{-1}$ , а для електронно-іонної рекомбінації як  $k_2 \sim (T_e)^{-9/4}$  [5]. Тому при високих значеннях  $T_e$  будуть переважати реакції дисоціативної рекомбінації, а з зменшенням  $T_e$  – реакції електрон - іонної рекомбінації. Найбільш повно це проявлялось з віддаленням від поверхні мішені. У цьому випадку в випромінюванні всіх спектральних ліній **SbI** основним стає другий широкий максимум. Для спектральних ліній **Sb II** найбільшим залишався перший максимум тривалістю 0,2 мкс.

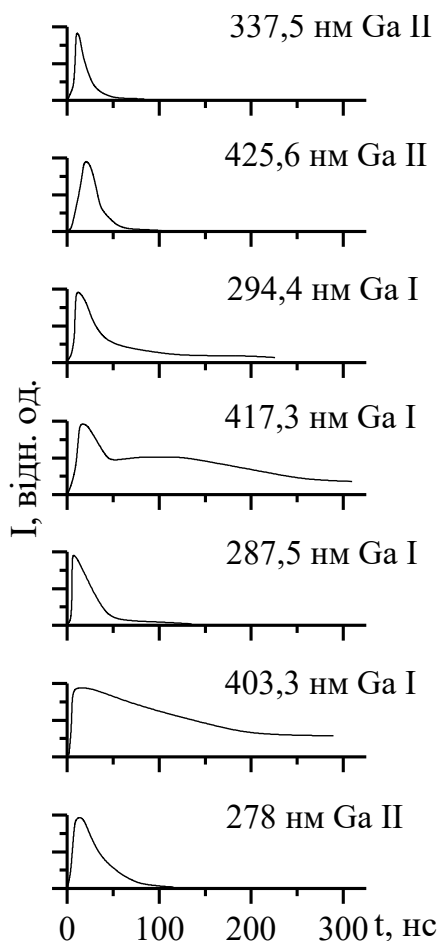
Дослідження динаміки випромінювання плазми лазерного розпорошення індію і галію (нейтральна складова парів яких складається переважно з атомів) не виявило першого короткого максимуму на їх осцилограмах та роздвоєння другого максимуму, що спостерігалось в лазерній плазмі сурми і може бути пов'язане з реакціями дисоціативної рекомбінації іонів **Sb<sub>4</sub><sup>+</sup>**, **Sb<sub>2</sub><sup>+</sup>** та електронів.



**Рисунок 4.5.** Осцилограми випромінювання спектральних ліній сурми в плазмі лазерного факелу на відстані 1 мм (1-3) та 7 мм від мішені: 461,3 *Sb II* (1, 4); 326,8 *Sb I* (2, 5) і 287,8 *Sb I* (3, 6) [6]

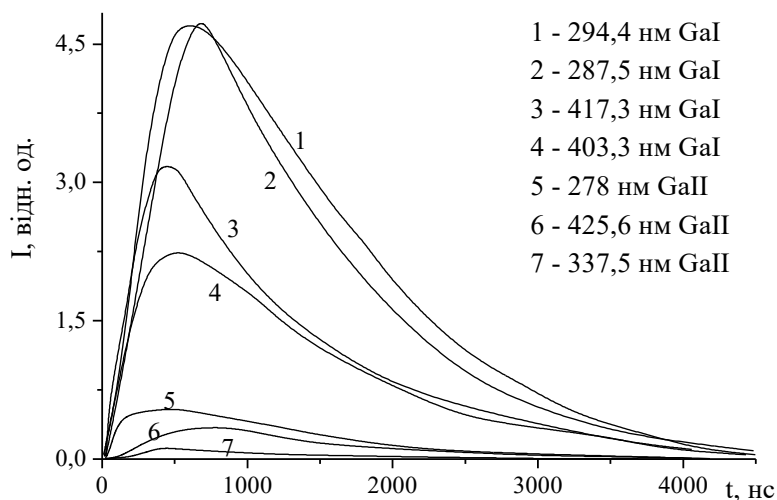
#### 4.6. Діагностика випромінювання лазерної плазми галію

Для детального вивчення механізму заселення збуджених станів атома галію проводилося дослідження динаміки випромінювання на переходах **Ga I** та **Ga II**. Осцилограми випромінювання найбільш інтенсивних спектральних ліній **Ga I**, **Ga II** з ядра лазерного факелу приведені на рис. 4.6. Тривалість випромінювання континууму складала 20 нс, що співпадало з тривалістю генерації неодимового лазера. Найбільш коротким ( $t \leq 50$  нс) було випромінювання іонів **Ga II** та резонансної лінії  $\lambda = 287,4$  нм **Ga I** (що можливо пов'язано із значним самопоглинанням). Тривалість випромінювання на інших інтенсивних переходах **Ga I** досягала 300 - 400 нс. Характерним для випромінювання з низькорозміщених рівнів **Ga I** є максимальна тривалість.



**Рисунок 4.6.** Осцилограми випромінювання спектральних ліній із плазми лазерного факелу галію ( $r = 1$  мм) [7]

Радіаційні часи життя збуджених станів **Ga I** не перевищують (6,6 - 6,8) нс, тому тривалість випромінювання на окремих переходах **Ga I** визначається часом рекомбінації іонів **Ga II**, а тривалості випромінювання спектральних ліній збуджених однозарядних іонів - часом рекомбінації іонів **Ga III** та електронів. Два максимуми в динаміці випромінювання галію спостерігаються лише при переходах з нижніх збуджених станів. Інтенсивність випромінювання при дії лазера весь час збільшується як для іонів, так і для атомів. Тривалість випромінювання атомів та іонів сумірна.



**Рисунок 4.7.** Динаміка випромінювання спектральних ліній з лазерного факелу галію при  $r = 7$  мм [7]

Максимум інтенсивності для спектральних ліній наступає тим швидше, чим менша довжина хвилі. Порівняно низькі втрати енергії для випаровування та збудження обумовлюють явно виражену залежність лише від нагрівання та охолодження плазми. Енергії, яка випромінюється з плазми факелу недостатньо для повторного утворення високозбуджених станів.

При відборі випромінювання з точки осі лазерного факелу, що знаходиться на відстані 7 мм від поверхні, повна тривалість імпульсів випромінювання спектральних ліній **Ga I** та **Ga II** збільшувалась до 2 - 4 мкс (рис. 4.7). Динаміка випромінювання на переходах атомів та іонів галію якісно узгоджується із відповідними даними для ліній **Al I** та **Al II** [3]. Оцінка середньої швидкості поширення плазми галію (при  $r = 1 - 7$  мм), проведена по осцилограмі випромінювання лінії **Ga I**, показує, що вона складає - 12,6 км/с.

На відстані 7 мм від мішені на осцилограмах спостерігається лише один максимум, який появляється в порядку збільшення  $E_{\nu}$ , що свідчить про підігрівання плазми ближче до заднього фронту.

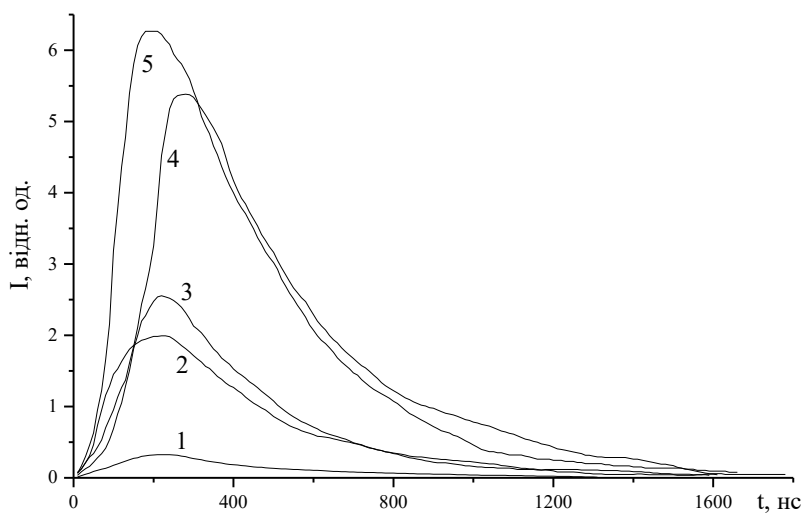
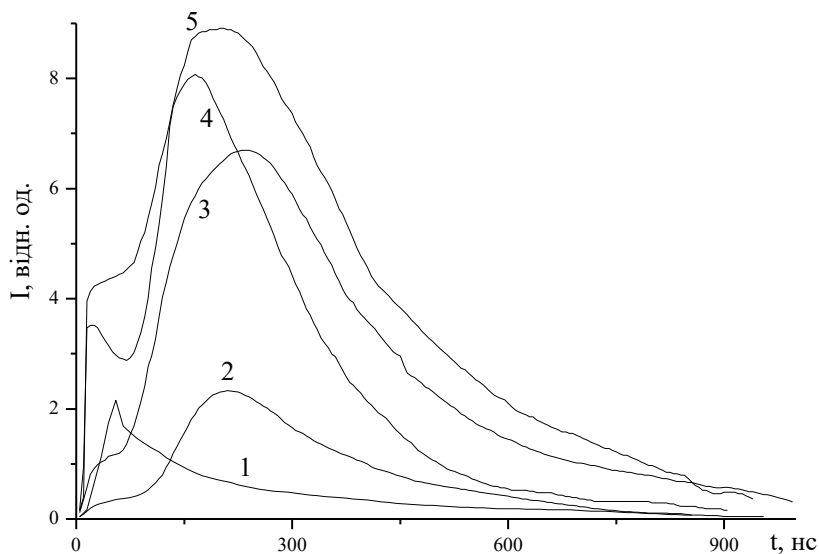


#### 4.7. Діагностика випромінювання лазерної плазми срібла

Знання процесів збудження часток в лазерному факелі та динаміки її розльоту особливо важливі для проведення кількісного спектрального аналізу та при напиленні тонких плівок. Якість плівок сильно залежить від внесеної частинками на підкладку енергії. У цьому відношенні важливу роль відіграє їх кінетична енергія та енергія збудження. Бажаним є попадання на підставку часток помірної кінетичної енергії, щоб перешкодити руйнування вже сформованих шарів та внесення значної кількості енергії збудженими частками, що дає змогу проводити напилення при кімнатних температурах.

Часову зміну інтенсивності випромінювання спектральних ліній лазерної плазми срібла показано на рис. 4.8. З даного рисунка випливає, що інтенсивності майже всіх спектральних ліній зменшуються при збільшенні відстані від мішені з 1 до 7 мм. Також різко змінюється вигляд осцилограм. На відстані 1 мм зафіксовано два максимуми для верхніх збуджених станів, в той час як на відстані 7 мм лише один, а тривалість випромінювання тут приблизно в 1,5 разів більша. Це говорить про розширення плазмової хмарки при розльоті. Також порівнюючи енергії верхніх рівнів, динаміку інтенсивності випромінювання та імовірності спектральних переходів, можна говорити про те, що незважаючи на незначну відмінність в імовірностях переходів близьких по енергії верхніх станів, їх випромінювальний розпад проявляє селективність. Це скоріш за все обумовлено фотогенерацією збуджених частинок або іонів та їх рекомбінацією, оскільки кореляції інтенсивності з поперечним перерізом збудження електронним ударом не виявлено [8]. Оскільки швидкість розлітання є високою (декілька десятків кілометрів за секунду), то часова зміна інтенсивності в основному визначається динамікою розширення. Це може порушуватися лише для нижніх збуджених станів, які чутливі до температури. З цих міркувань, висока температура супроводжуватиме перший максимум випромінювання і особливо проявляється між першим та другим піками, на що вказує зміна інтенсивності спектральної лінії

338,3 нм в часі. Хоча переходи з довжинами хвиль 328,1 та 546,5 нм, для верхніх рівнів яких поперечний переріз збудження електронним ударом найвищий, є найбільш інтенсивними на передньому фронті першого та другого максимумів, а енергія верхнього рівня переходу з довжиною хвилі 328,1 нм менша від середньої температури електронів, але більша від верхнього рівня для переходу з довжиною хвилі 338,3 нм. На відстані 7 мм від мішені швидко збільшення інтенсивності спостерігається для переходів з рівнів високих енергій, а інтенсивність випромінювання спектральних ліній 328,1 та 546,5 нм сильно виділяється лише на задньому фронті. Це свідчить про різні швидкості іонів та нейтральних частинок срібла, що може бути однією з причин зміни динаміки руху лазерного факелу, а також вказує на значну роль кулонівської взаємодії зарядів при його формуванні.



**Рисунок 4.8.** Осцилограми найбільш інтенсивних спектральних ліній в лазерній плазмі срібла на відстані 1 (а) та 7 мм (б) від мішені: 1- 338,3 нм Ag I; 2- 421,1 нм Ag I; 3- 520,9 нм Ag I; 4- 328,1 нм Ag I; 5- 546,5 нм Ag I [9]

#### 4.8. Діагностика випромінювання лазерної плазми свинцю

Для більшості спектральних ліній динаміка випромінювання лазерного факелу свинцю має два максимуми (рис. 4.9). Ієрархія тривалостей випромінювання на переходах **Pb II** та **Pb I** і повторюваність максимумів відповідає рекомбінаційному механізму заселення їх верхніх збуджених станів. Два максимуми на осцилограмах випромінювання **Pb II** та **Pb I** можуть бути пов'язані з двома фазами поверхневого випаровування мішені: перший обумовлений дією лазерного імпульса, а другий пов'язаний із випромінюванням плазми ядра лазерного факелу [3].

Для свинцю інтенсивність випромінювання іонів сильно зменшується вже при  $t = 70$  нс. Виявлені спектральні переходи з одним максимумом інтенсивності відрізняються строгою заборонаю по сумарному орбітальному квантовому числу **L** або дуже коротким часом життя. Очевидно, на динаміку інтенсивності таких спектральних переходів сильно впливають умови при яких утворюються та розпадаються збуджені стани. Інші спектральні переходи вказують на динаміку випаровування мішені. Поява максимумів випромінювання для них підпорядковується таким закономірностям. Перший максимум інтенсивності випромінювання (0-25 нс) появляється тим швидше, чим менша енергія верхнього рівня, що відповідає розігріву пари з мішені. Другий максимум інтенсивності (25-50 нс) з'являється тим швидше, чим більша довжина хвилі переходу. Це відповідає зменшенню самопоглинання атомами свинцю в основному стані з часом і свідчить про зменшення ролі безвипромінювальних переходів. Основна роль при збудженні атомів та іонів зміщується від фотостимульованих термічних до випромінювальних процесів.

Один широкий максимум випромінювання спектральної лінії 357,3 нм **Pb I** ( $E_v = 6,13$  еВ) внаслідок рекомбінаційного заселення короткоживучого верхнього рівня зміщений в сторону максимальної інтенсивності випромінювання іонів. Максимум випромінювання на довжині хвилі 280,2 нм **Pb I** навпаки чітко виражений, наступає перед закінченням дії лазера і відповідає комбінації термів із заборонаю по сумарному орбітальному

квантовому числу  $6p^2 \ ^3P_2 - p6d \ ^3F_3$ . Можливість такого переходу буде тим більша, чим вище тиск в плазмі.

Таким чином, можна підкреслити, що до початку зменшення потужності дії лазера на мішень у плазмі домінують електрон-атомні зіткнення. Прослідкувати ефективність даної взаємодії можна по інтеркомбінаційному випромінюванню 520,1 нм **Pb I**. Заборона інтеркомбінаційного переходу менш строга, а його здійсненню сприяє дія вільних електронів. Перший максимум інтенсивності цього випромінювання добре повторює форму лазерного імпульсу, а другий може бути наслідком випаровування прогрітих внутрішніх шарів матеріалу при дії випромінювання самої плазми.

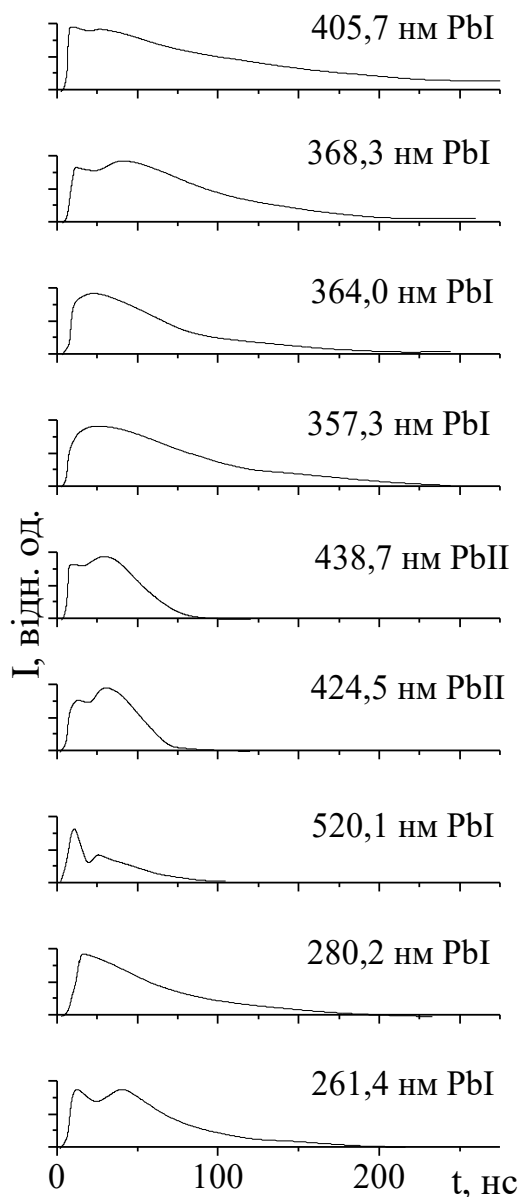
Згідно цього, концентрація електронів добре описує вид лазерного імпульсу та повторно збільшується на передньому фронті другого максимуму випаровування. Максимум гідродинамічного тиску досягається під кінець лазерного імпульсу та плавно зменшується.

Порівнюючи динаміку емісії при переході з спільного верхнього рівня (405,7 нм, 364,0 нм) видно, що нагрівання плазми здійснюється переносом випромінювання, на ефективність якого значно впливають безвипромінювальні переходи. Так як нижні стани для обох переходів метастабільні, причому  $E_n(405,7 \text{ нм}) > E_n(364,0 \text{ нм})$ , то при переходах атомів по нижніх рівнях енергії вгору можливе більш виражене самообмеження для переходу 405,7 нм **Pb I**, хоча по динаміці випромінювання також видно, що обидва переходи мають заборону по сумарному орбітальному квантовому числу  $L$ .

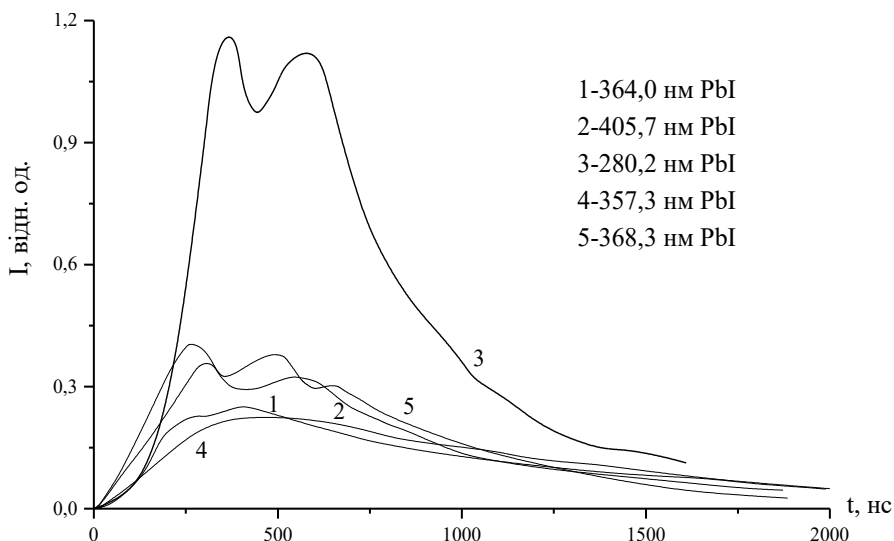
Про еволюцію лазерного факелу свинцю на відстані від мішені 7 мм можна судити по рис. 4.10. Цей факел значно розтягнутий в просторі, тривалість випромінювання досягає декілька мікросекунд. Динаміка випромінювання **Pb I** значно ускладнюється, приймаючи вид затухаючого коливання. Випромінювання спектральних ліній **Pb II** було дуже слабим.

Оцінка середньої швидкості ( $v$ ) поширення плазми лазерного факелу проводилася по передньому фронту осцилограм ліній 405,7 та 364,0 нм **Pb I**. Величина  $v = 18 - 20$  км/с. Для лінії 280,2 нм **Pb I** спостерігалася значна затримка переднього фронту осцилограми випромінювання ( $t_z = 200$  нс) в порівнянні з

спектральними лініями  $\lambda = 405,7; 364,0$  нм **Pb I** із більш низьколежачих енергетичних рівнів.



**Рисунок 4.9.** Осцилограми випромінювання спектральних ліній із плазми лазерного факелу свинцю ( $r = 1$  мм) [10]



**Рисунок 4.10.** Динаміка випромінювання спектральних ліній з лазерного факелу свинцю при  $r = 7$  мм [11]

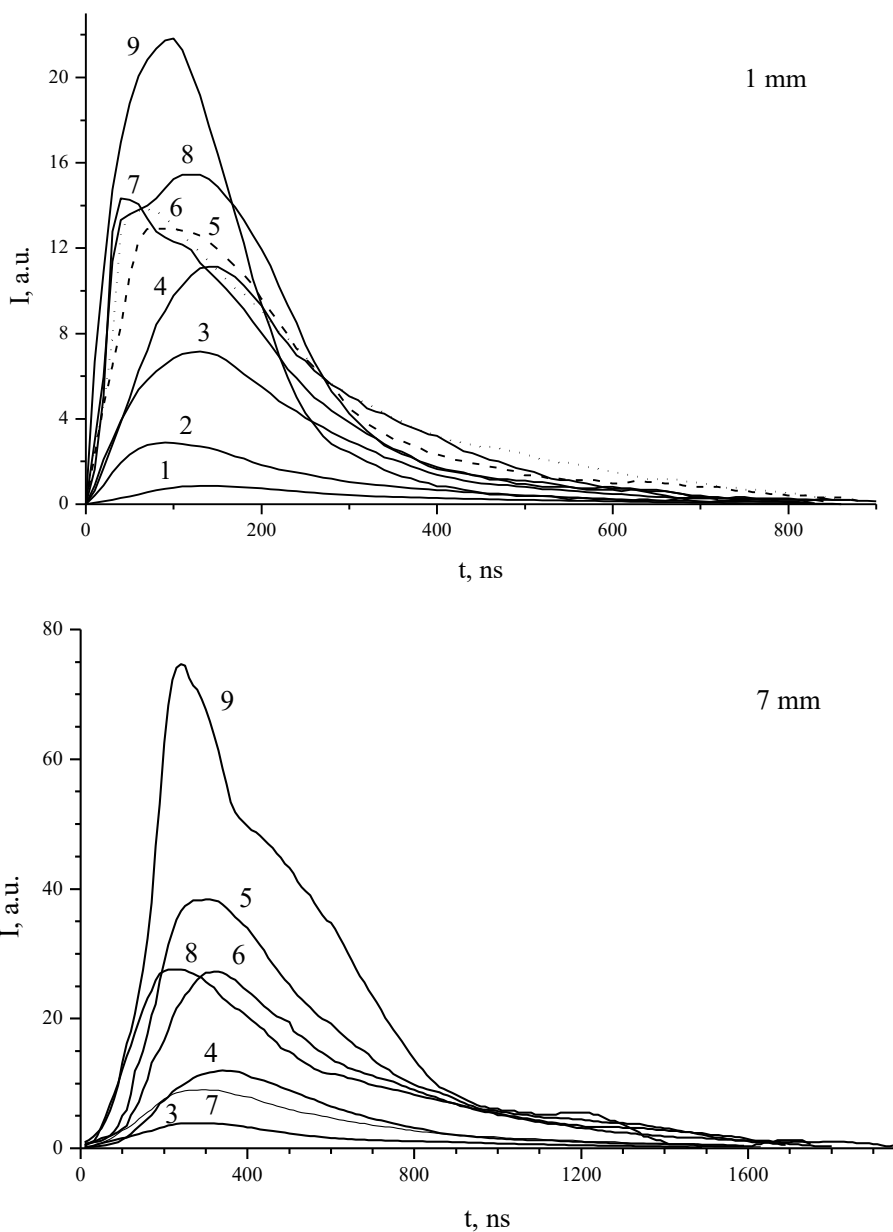
Нижнім станом для випромінювання  $\lambda = 280,2$  та  $405,7$  нм **Pb I** є метастабільний рівень  $6p^2 \ ^3P_2$ , тому затримка випромінювання лінії  $280,2$  нм зумовлена різними механізмами заселення їх верхніх станів. Така ж затримка в часі була виявлена для осцилограми спектральної лінії  $261,3$  нм **Pb I**, на верхні рівні яких каскадні переходи відсутні. Перший максимум на осцилограмах випромінювання **Pb I** з'являється в порядку збільшення  $E_v$ , що свідчить про підігрів плазми від переднього фронту до центральних участків. Для свинцю також добре видно подібну динаміку інтенсивності для спектральних переходів з спільним нижнім рівнем (2, 3 рис. 4.10). Інтенсивність випромінювання при переходах з спільного верхнього рівня змінюється майже в протифазі (1, 2 рис. 4.10). Виявлені коливальні процеси можуть бути наслідком підігрівання в межах низькоенергетичних нижніх рівнів і більш вираженого самообмеження для довжин хвиль  $\lambda = 405,7$  та  $280,2$  нм **Pb I** у центральних областях факелу.

#### 4.9. Діагностика випромінювання лазерної плазми германію

Інтенсивність випромінювання спектральних ліній атомів германію при віддаленні плазми від мішені від одного до семи міліметрів збільшується або змінюється мало. На рис. 4.11 показані осцилограми інтенсивності випромінювання спектральних ліній з урахуванням спектральної чутливості реєструючої апаратури. На відстані 1 мм від мішені на осцилограмах випромінювання спектральних ліній можна відзначити наявність двох максимумів. Перший максимум спостерігається при часу близько 70 нс, а другий при 130 нс. На кривих залежності інтенсивності випромінювання від часу для деяких спектральних ліній є лише один максимум випромінювання, що співпадає з часом появи першого або другого максимуму.

У різних просторових областях плазми умови і процеси утворення збуджених станів атомів германію відрізняються. На відстані 1 мм від мішені на вигляді осцилографу випромінювання спектральних ліній ще може проявлятися специфіка випаровування мішені і утворення плазми, і вже повинна виявлятися специфіка взаємодії розширюється полум'яного факелу з зовнішнім газом. Судячи з часу появи максимумів для випромінювання спектральних ліній при переходах з рівнів, що мають найбільшу і найменшу енергію, можна припустити, що на передньому фронті плазми переважає збудження атомів германію при зіткненнях з електронами, а при часу появи другого максимуму випромінювання переважають рекомбінаційні процеси, що призводять до утворенню високозбуджених частинок. Це свідчить про більш високій температурі переднього фронту факелу, ніж інших його частин, і про значну роль кінетичних процесів на задньому фронті плазми лазерного факелу.





**Рисунок 4.11.** Осцилограми випромінювання лазерної ерозійної плазми германію на відстанях 1 та 7 мм від мішені: 1 – 241.7; 2 – 359.3; 3 – 265.1; 4 – 269.1; 5 – 275.5; 6 – 270.9; 7 – 422.7; 8 – 326.9; 9 – 303.9 нм Ge I [12]

На відстані 7 мм від мішені залежність інтенсивності випромінювання спектральних ліній з лазерної плазми має чітко виражений один максимум, час появи якого для більшості спектральних ліній становить близько 300 нс. Процеси утворення збуджених станів атомів проходять досить монотонно і однотипно у всіх областях плазми. Параметри і склад лазерної плазми повинні бути більш однорідними, ніж на відстані 1 мм від мішені. Проте при переходах з одного верхнього рівня на різні нижні спостерігається відхилення часу появи максимуму випромінювання спектральної лінії від середнього значення. Час спостереження максимумів на осцилограмах інтенсивності випромінювання відрізняється для спектральних ліній 326,9; 275,5; 269,1 нм **Ge I**, а також швидкість збільшення і зменшення інтенсивності [12].

#### Список використаних джерел

1. Месарош Л.В., Чучман М.П., Шуаїбов О.К. Дослідження емісійних характеристик лазерної плазми алюмінію // Науковий вісник УжНУ. Серія Фізика – 2012. – № 31. – С. 136-139.
2. Чучман М.П., Месарош Л.В., Ласлов Г.Е., Шуаїбов О.К. Эмиссионные характеристики и параметры лазерного факела олова и соединения CuSbSe<sub>2</sub>. Оптика и спектроскопия. – 2012. – Т. 113, № 6. – С. 635-641.
3. Сухов Л. Т. Лазерный спектральный анализ. –Новосибирск: Наука, 1990. –143 с.
4. Шуаїбов О. К., Чучман М. П., Шимон Л. Л. 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.
5. Шуаїбов А. К., Чучман М. П., Шимон Л. Л. Оптические характеристики и параметры лазерной плазмы сурьмы // Журнал технической физики. – 2003. – Т. 73, Вып. 4. – С. 77-81.
6. Радциг А. А., Смирнов Б. М. Параметры атомов и атомарных ионов: Справочник. -М.: Энергоатомиздат, 1986. -344 с.

7. Шуайбов А. К., Шимон Л. Л., Дашенко А. И., Шевера И. В., Чучман М. П. Оптические характеристики лазерной плазмы галлия // Физика плазмы. –2001. –Т. 27, № 1. – С. 85-88.
8. Шуайбов А. К. Оптические характеристики плазмы лазерной эрозии серебра // Письма в ЖТФ. –2001. –Т. 27, Вып. 19. –С. 1-4.
9. Шуайбов О. К., Чучман М. П., Шимон Л. Л. Спектроскопічне дослідження характеристик лазерної плазми срібла // Український фізичний журнал. –2004. –Т. 49, № 9. –С. 866-870.
10. Шуайбов А. К., Чучман М. П., Шимон Л. Л. Эмиссионные характеристики лазерной эрозионной плазмы свинца // Журнал технической физики. –2004. –Т. 74, Вып. 2. –С. 133-135.
11. Чучман М. П. Спектроскопічна діагностика низькоенергетичної лазерної плазми свинцю // Конференція молодих учених та аспірантів “ІЕФ’2003”. Програма конференції та тези доповідей. –Ужгород (Україна). –2003. – С. 48.
12. М. П. Чучман, А. К. Шуайбов Временные зависимости интенсивности излучения спектральных линий из плазмы, образующейся при воздействии мощного импульсно-периодического инфракрасного лазерного излучения на германиевую мишень. Журнал технической физики, 2008, Т. 78, В. 4. 104-107.



## ВИСНОВКИ

У результаті проведених ретельних досліджень емісійних характеристик лазерної плазми дістало подальший розвиток вивчення низькоенергетичної лазерної плазми, яка утворюється на поверхні твердотільних мішеней внаслідок дії випромінювання неодимового лазера. Вперше отимано відомості про її характеристики і параметри у біляпороговому режимі абляції.

Систематичні дослідження фізики процесів у низькоенергетичній лазерній плазмі твердотільних мішеней у припороговому режимі абляції імпульсами наносекундної тривалості не досліджувались, що стримує розвиток технологій синтезу тонких плівок та наноструктур на їх основі.

З приведеного огляду літератури випливає, що інтенсивність випромінювання лазерної плазми можна регулювати покращуючи випаровування багатоімпульсною дією лазерів комбінуючи ІЧ та УФ довжини хвиль, збільшуючи кількість дефектів мішені, дією резонансного до одного з переходів атома мішені випромінювання. Найбільша маса абльованого матеріалу одержується при дії ІЧ випромінювання, найвище відношення концентрації атомів до концентрації молекул речовини досягається при дії УФ випромінювання. Просторова структура ерозійної плазми визначається специфікою руйнування мішені та газодинамікою розширення.

Максимальне переміщення фронту хвилі зміни фазового стану на опроміненій ділянці мішені має місце при інтенсивності випромінювання лазера  $10^8 - 10^9$  Вт/см<sup>2</sup> та часу дії 10-20 нс, що відповідає порогу плазмоутворення. Оптимальні умови для діагностики лазерного факелу методом емісійної спектроскопії відповідають тиску в вакуумній камері < 150 Па та відстані від мішені 5-15 мм.

Виявлено, що протягом лазерної ерозії мають місце фотопроекти, електростатична взаємодія, теплові та хімічні процеси. Утворення збуджених станів випромінюючих частинок ерозійної плазми визначається в основному рекомбінацією іонів.

У спектрі лазерної плазми зафіксовано атоми та однозарядні і двозарядні іони, найінтенсивніше випромінювання яких спостерігається на довжинах хвиль, які відповідають переходам із високо- та низькоенергетичних рівнів.

Зокрема для алюмінію це 308,2; 309,3; 394,4; 396,2 нм Al I, 281,6; 358,7; 466,3 нм Al II, для олова 283,9; 303,4; 317,5; 326,2; 380,1 нм Sn I, 328,6; 335,1 нм Sn II. Спектральні лінії міді 327,4; 324,8; 521,8; і 515,3 нм Cu I є характеристичними для даної плазми і можуть використовуватися як діагностичні. Основний внесок у випромінювання лазерного факелу індію вносять спектральні лінії 452,1; 410,2; 325,8; 271,1 нм In I. Головним механізмом заселення збуджених станів In I та In II є діелектронна рекомбінація In II та In III.

Для лазерної плазми сурми встановлено, що найбільш інтенсивними є спектральні лінії атомів сурми в діапазоні 217,0 - 388,8 нм.

Спектроскопічна діагностика лазерної плазми срібла дала змогу виявити інтенсивні спектральні лінії, які відповідають одноелектронним переходам атомів срібла, а також слабкі спектральні лінії, які відповідають радіаційній релаксації зміщених рівнів. Найбільший процентний внесок інтенсивності в усереднений за часом спектр дають лінії з довжинами хвиль 546,5; 520,9; 421,5; 405,5; 338,3; 328,1 нм. Їх спільна інтенсивність складає на відстані 1 та 7 мм відповідно 95,1 % та 93,5 % від інтенсивності всього спектра.

Найбільш інтенсивні спектральні лінії атомів, які можливо використовувати для діагностики лазерної плазми та процесу імпульсного лазерного напилення чистих матеріалів Pb, Ga наступні 261,4; 280,2; 405,7; 364; 368,3 нм Pb I ( $E_v = 5,74 - 4,34$  eV);  $\lambda = 287,5; 294,4; 403,3; 417,3$  нм Ga I ( $E_v = 4,31 - 3,07$  eV). Їх внесок у повну інтенсивність лінійчатого спектра переважає 50 %.

Основний внесок в інтенсивність спектра випромінювання лазерної ерозійної плазми германію вносять спектральні лінії атомів германію, випромінювання спектральних ліній іонів не зафіксовано. Перспективним для спектроскопічної діагностики лазерного факелу на основі германієвої мішені є область довжин

хвиль 250-310 нм, де сконцентрована значна кількість спектральних ліній. При віддаленні зони відбору випромінювання від мішені збільшується кількість спектральних ліній, які мають відносно високу інтенсивність.

Осцилограми інтенсивності спектральних ліній атомів алюмінію на відстані 1 мм від мішені показують тривалість свічення  $t > 200$  нс. Для спектральних ліній із меншою довжиною хвилі максимумами спостерігались швидше, а тривалість випромінювання була більшою і досягала 500 нс. Поява максимумів припадає на часовий інтервал 8-20 нс.

Іони олова розсіюються на частинках зовнішнього газу, через що ми спостерігаємо другий максимум випромінювання іонів на відстані 7 мм при порівняно великих часах, у цьому ж часовому інтервалі спостерігається максимальне випромінювання на переходах із верхніх збуджених станів.

Осцилограми інтенсивності випромінювання спектральних ліній міді складаються з двох максимумів, що зумовлено двома фазами поверхневого випаровування. На першій фазі випаровування мішені резонансні лінії Cu I малоінтенсивні, а досягнення максимальної їхньої інтенсивності пов'язано з внеском каскадних переходів із станів, що розташовані вище, і самопоглинанням на першій фазі випаровування поверхні.

При переході з області віддаленої від поверхні мішені на 1 мм до 7 мм тривалість свічення випромінювання індію зростає від сотень наносекунд до декілька мікросекунд для іонів та десятків мікросекунд для атомів. Це засвідчує значне видовження плазми при розлітанні та зміну її просторової структури внаслідок електричної та кінетичних взаємодій.

Тривалість випромінювання Sb I та Sb II при переході від 1 до 7 мм зростає з 200 – 400 нс до 3-5 мкс, на осцилограмах з'являються додаткові максимуми. Динаміка випромінювання спектральних ліній Sb I в плазмі лазерного факелу зумовлена реакціями дисоціативної рекомбінації молекулярних іонів сурми ( $Sb^{4+}$ ,  $Sb^{2+}$ ) з електронами та діелектронною рекомбінацією атомарних іонів.

При лазерному напиленні плівок на основі свинцю основними будуть процеси за участю іонів та особливості перерозподілу енергії в лазерному факелі, які зумовлені динамікою процесів випаровування та перенесенням випромінювання до поверхні мішені.

Основний внесок у випромінювання лазерної плазми галію роблять чотири лінії атома галію із верхніми рівнями  $5^2S_{1/2}$  та  $4^2D_{5/2, 3/2}$ ; рівні  $5^2D_{5/2, 3/2}$  Ga I ( $E_v = 5,01$  eV) є вузьким місцем при рекомбінаційному заселенні збуджених станів Ga I, а рівень  $4^2D_5$  Ga II ( $E_v = 23$  eV) відповідно для іонів Ga II. Заселення збуджених станів Ga I та Ga II не пов'язано з прямим електронним збудженням, а визначається рекомбінацією іонів галію з повільними електронами.

Часовий хід випромінювання срібла свідчить про зміну структури лазерного факелу при розлітанні від роздвоєного до суцільного згустку плазми.

На динаміку випромінювання германію значно впливає самопоглинання, швидкість утворення та розпаду збуджених станів, а для заборонених правилами відбору спектральних ліній – параметри плазми зумовлені динамікою випаровування.

Характер взаємодії імпульсного випромінювання з поверхнею твердого тіла приводить до того, що випаровування та утворення плазми проходить у два етапи: фотоабляційний та тепловий. Швидкість поширення плазми складає  $\sim 10$  км/с. Динаміка випромінювання та розподіл інтенсивності по спектру в значній мірі визначаються дисоціативною та діелектронною рекомбінацією іонізованих продуктів ерозії, специфікою розширення плазми. Ефективність кінетичних реакцій зростає з часом. Аналіз залежностей від часу інтенсивностей випромінювання атомів та іонів в лазерному ерозійному факелі, швидкості руху плазми, дає можливість стверджувати, що процес лазерної ерозії є затухаючими автоколиваннями абляції речовини при фотостимуляції нагрівання та прояві ефектів пов'язаних з градієнтом тиску, а також поглинанням вільними електронами та електронами провідності енергії випромінювання. Коротка тривалість випромінювання для переходів з рівнів близьких до



вузького місця говорить про фотостимульоване утворення атомарних іонів, а динаміка випромінювання про вибірковість механізмів заселення збуджених станів.

Одержані результати можуть бути використані для оптимізації і контролю умов лазерного напилення металів, для оптимізації хімічних процесів при поширенні лазерної плазми металів в атмосфері хімічно активного газу, вибору умов лазерного спектрального аналізу та можливості локалізації плазми лазерного факелу з метою покращення роботи та мініатюризації електронних пристроїв.



**М 58 Лівія Месарош – Михайло Чучман**

Дослідження емісійних характеристик лазерної плазми. Наукове видання (монографія) Закарпатського угорського інституту імені Ференца Ракоці II / Автори: Лівія Месарош та Михайло Чучман. Берегове: ЗУІ ім. Ференца Ракоці II, 2023. – 130 с. (українською мовою)

**ISBN 978-617-8143-13-8 (PDF)**

У монографії узагальнено результати експериментальних досліджень емісійних характеристик лазерної плазми твердотільних мішеней. Матеріали, які наведені у монографії, представляють інтерес для розробки якісних матеріалів для потужних високотемпературних або високочастотних електронних пристроїв. Монографія є завершеною цілісною роботою, що має наукову новизну та теоретичну цінність, адресована фахівцям, аспірантам та магістрам, що спеціалізуються в галузі квантової електроніки.

**УДК 530(477.87)**

*Наукове видання*

**Лівія Месарош – Михайло Чучман**

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ЕМІСІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛАЗЕРНОЇ ПЛАЗМИ**

Монографія

2023 р.

*Рекомендовано до видання в електронній формі (PDF) рішенням Вченої ради  
Закарпатського угорського інституту імені Ференца Ракоці II  
(протокол №8 від «27» серпня 2021 року)*

Підготовлено до видання в електронній формі (PDF)  
Видавничим відділом спільно з кафедрою математики та інформатики  
Закарпатського угорського інституту імені Ференца Ракоці II

Рецензенти:

*Анатолій Завілопуло – доктор фізико-математичних наук, професор,  
заступник директора з наукової роботи, Інститут електронної фізики  
НАН України (м. Ужгород)*

*Віктор Мікла – доктор фізико-математичних наук, професор,  
завідувач кафедри фізико-математичних дисциплін,  
Українсько-угорський навчально-науковий інститут (м. Ужгород)*

Технічне редагування: *Лівія Месарош та Олександр Добош*

Верстка: *Лівія Месарош та Ласло Веждед*

Коректура: *авторська*

Дизайн обкладинки: *Ласло Веждед*

УДК: *Бібліотека ім. Опаці Чері Яноша при ЗУІ ім. Ф.Ракоці II*

Відповідальний за випуск:

*Олександр Добош (начальник Видавничого відділу ЗУІ ім. Ф.Ракоці II)*

За зміст монографії відповідальність несуть автори.

Зміст наукового видання було перевірено  
на наявність збігів і запозичень сервісом «Unichesk»

**Видавництво: Закарпатський угорський інститут імені Ференца Ракоці II** (адреса:  
пл. Кошута 6, м. Берегове, 90202. Електронна пошта: foiskola@kmf.uz.ua) *Свідомо про  
внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру видавців, виготовлювачів  
і розповсюджувачів видавничої продукції Серія ДК 7637 від 19 липня 2022 року*

Шрифт «Times New Roman».

Розмір сторінок монографії: B5 (165x240 мм).

Обсяг в авторських аркушах 5,03 (201 104 знаків із пробілами)



