

ПЛАЗМЕННО-ХИМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ВАНАДИЯ
В ВОЗДУХЕ НЕПРЕРЫВНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ CO_2 -ЛАЗЕРА

В. И. Бойко, Н. А. Кириченко, В. И. Конов, Б. С. Лукьянчук,
Л. Нанаи^{*)}, А. В. Симакин, В. Н. Токарев, И. Хевеши^{*)},
Г. А. Шафеев

УДК 535.21:621.373.8

Исследуется динамика нагрева ванадиевых мишеней непрерывным излучением CO_2 -лазера. Показано, что поглощательная способность $A(T)$ мишени имеет минимум при температуре $T \approx 1100^\circ\text{C}$, связанный с ростом числа свободных электронов V_2O_5 при увеличении температуры.

В работе /1/ было высказано предположение о том, что при окислении металлов под действием излучения CO_2 -лазера поглощательная способность A системы может немонокотнно изменяться вследствие плазменного резонанса на свободных носителях в слое окисла. Имелось в виду следующее. При комнатной температуре плазменная частота

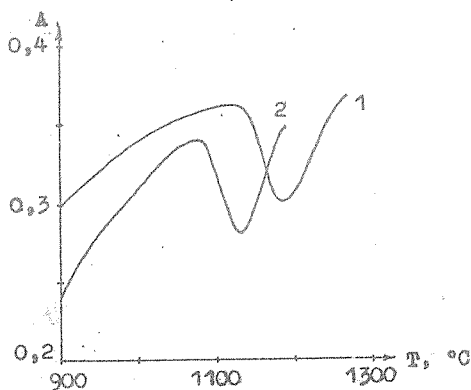
$$\omega_p = \sqrt{4\pi N e^2 / m} \quad (1)$$

свободных носителей в окисле мала (в силу малости концентрации N самих свободных носителей) по сравнению с частотой ω падающего излучения ($\omega_p \ll \omega$). Однако в процессе лазерного нагрева окисляющегося металла концентрация быстро возрастает. Если этот рост столь значителен, что величина ω_p может достичь значения $\omega_p = \omega$, то поглощательная способность системы при соответствующей температуре $T = T_0$ резко уменьшится.

^{*)} Институт экспериментальной физики Сегедского университета им. А. Йожефа, ВНР.

Это явление впервые обнаружено в экспериментах по лазерному нагреву ванадиевых мишеней в воздухе /2/. В настоящей работе обсуждается теоретическая модель и приводятся результаты экспериментов, выявляющих существенные особенности рассматриваемого явления.

Эксперименты проводились по следующей методике. Непрерывное излучение CO_2 -лазера с мощностью до 30 Вт падало на поверхность мишени из ванадия. Мишень представляла собой пластину толщиной ≈ 300 мкм с поверхностью $\approx 5 \times 5$ мм². С тыльной стороны мишени приваривалась термопара хромель-алкмель. Сигнал температуры $T(t)$ и ее производной $dT(t)/dt$ (на выходе дифференцирующей RC-цепочки) записывались с помощью шлейфового осциллографа Н-115. По этим данным с помощью методики, описанной в /3/, определялась поглощательная способность $A(T)$ мишени в процессе лазерного нагрева. После охлаждения мишени методами химического и нейтронного анализа определялась стехиометрия образовавшейся на поверхности мишени окисной пленки. Кроме того, измерялась толщина окисного покрытия.



Р и с. 1. Экспериментальные температурные зависимости поглощательной способности $A(T)$ ванадиевой мишени при нагреве излучением CO_2 -лазера мощностью ≈ 20 Вт: 1 - без подсветки ртутной лампы, 2 - с подсветкой ртутной лампой ДРШ-1000

Результаты измерений показали, что окисный слой состоит в основном из пятиоксида ванадия V_2O_5 , причем в экспериментах он образовывался преимущественно в жидкой фазе. Температура плавления V_2O_5 ($T_{пл} = 680^\circ C$) /4/ заметно меньше температуры плавления ванадия ($T_{пл} = 1917^\circ C$) /5/. Нагрев мишени осуществлялся до температур $T_c = 1100 - 1300^\circ C$. Время нахождения при $T = T_c$ достигало 30 с.

Полученные экспериментальные зависимости $A(T)$ имеют две главные особенности. Первая из них наблюдается при температуре $T = 680^\circ C$ и связана с фазовым переходом из твердого в жидкое состояние. Вторая особенность возникает в интервале температур $T_c = 1100 - 1200^\circ C$, в котором нет фазовых переходов ни для одного из основных окислов ванадия. Экспериментальная зависимость $A(T)$ в области температур вблизи $1000^\circ C$ приведена на рис. 1 (кривая I).

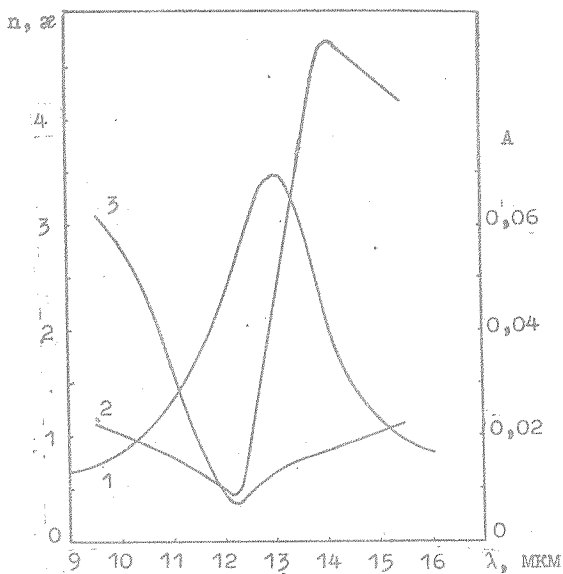
Из формул /3/ для поглощательной способности системы "металл-окисел" следует, что при толщине окисного слоя x такой, что $\alpha x \gg 1$ ($\alpha = 4\pi k/\lambda$, $n + i\epsilon = \sqrt{\epsilon}$, ϵ - диэлектрическая проницаемость окисла), поглощение излучения металлической подложкой не оказывает влияния на поглощательную способность мишени и определяется только оптическими характеристиками самого окисла

$$A = 4n/(n + 1)^2 + \epsilon^2. \quad (2)$$

При комнатной температуре $\epsilon \approx 1/6$ (см. рис. 2), а толщина x окисного слоя в экспериментах достигала 100 - 300 мкм. Поэтому при указанных толщинах окисла поглощательная способность системы определялась формулой (2).

В спектре поглощения V_2O_5 в области 12 мкм имеется полоса поглощения. На рис. 2 приведены графики величин $\epsilon(\lambda)$, $n(\lambda)$ и $A(\lambda)$ при комнатной температуре, взятые из /6/. Отметим, что наличие плазменного резонанса приводит к тому, что для значений λ от 10 до 12,5 мкм величина $n < 1$ ^{ж)}. К сожалению, мы не смогли найти в литературе данные по оптическим свойствам V_2O_5 при температурах $T \geq 1100^\circ C$.

^{ж)} При комнатной температуре плазменная частота V_2O_5 соответствует длине волны $\lambda = 18,5$ мкм /6/.



Р и с. 2. Спектральные зависимости $\varepsilon(\lambda)$ - 1, $n(\lambda)$ - 2, $A(\lambda)$ - 3 для окисла V_2O_5 при комнатной температуре

Для проверки предположения о том, что наблюдаемые особенности $A(T)$ при $T \approx 1100 - 1200^\circ\text{C}$ связаны с ростом концентрации свободных носителей, были проведены эксперименты с подсветкой мишени ртутной лампой ДРШ-1000, у которой основная доля интенсивности излучения лежит в УФ области спектра. Поскольку ширина запрещенной зоны V_2O_5 меньше энергии УФ кванта, то под действием УФ излучения число электронов в зоне проводимости окисла росло за счет внутреннего фотоэффекта. Рост концентрации свободных носителей при УФ подсветке подтверждается также прямыми измерениями сопротивления окисного слоя. С ростом числа свободных носителей положение минимума T_{\min} функции $A(T)$ смещалось влево (рис. 1). Кривая 2 на рис. 1 соответствует случаю, когда мишень подсвечивалась УФ излучением. Сдвиг T_{\min} при подсветке УФ излучением в различных экспериментах составлял от 20 до 100°C . Относительное положение

кривых 1 и 2 на рис. 1 несколько менялось от эксперимента к эксперименту, что, по-видимому, связано с погрешностями в измерении мощности излучения и с различной степенью загрязнения поверхности мишеней.

Оценку температурного сдвига минимума поглощения $\lambda_{\min}(T)$ в процессе лазерного нагрева мишени можно сделать следующим образом. Выделим в выражении для диэлектрической проницаемости оксида ϵ члены, обусловленные связанными (ϵ_0) и свободными зарядами /7/:

$$\epsilon = \epsilon_0 + 14\pi\sigma/\omega, \quad \sigma = \frac{\omega_p^2}{4\pi}(\nu - i\omega), \quad (3)$$

где ω - частота излучения, σ - проводимость оксида, ν - частота столкновений электронов проводимости с молекулами расплава.

Изменение концентрации электронов N в зоне проводимости будем описывать законом /8/

$$N = N_0 \exp(-T_0/T). \quad (4)$$

По этому же закону изменяется проводимость ^{ЖК}

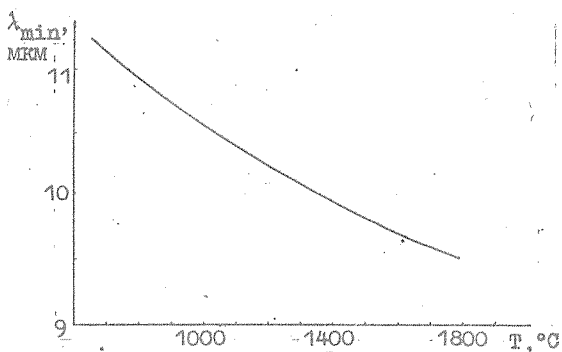
$$\sigma = \sigma_0 \exp(-T_0/T). \quad (5)$$

В соответствии с /6/, выделим в выражении для ϵ_0 резонансное слагаемое /7/, соответствующее полосе поглощения

$$\epsilon_0 = \epsilon_{01} + \mu / [\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma(T)], \quad (6)$$

где ϵ_{01} - диэлектрическая проницаемость, обусловленная связанными электронами, резонансные частоты которых находятся вдалеке от частоты излучения CO_2 -лазера, ω_0 - резонансная частота, γ - ширина линии поглощения, μ - константа.

^{ЖК} В соответствии с данными /4/, проводимость V_2O_5 растет на 4 порядка при нагреве от 600 до 1200 °С.



Р и с. 3. Теоретическая зависимость положения минимума поглощательной способности V_2O_5 от температуры

Подставляя (6), (5) в (3), можно определить значения n и x . Условие $da/d\lambda = 0$ позволяет найти зависимость положения минимума поглощения от температуры $\lambda_{\min} = f(T)$. График этой зависимости приведен на рис. 3. Из него видно, что длине волны $\lambda = 10,6$ мкм соответствует температура $T \approx 1020$ °С, что согласуется с результатами на рис. 1. Отметим, что рис. 3 носит лишь оценочный характер, так как в расчете использованы значения /6/ для соответствующих констант при комнатной температуре.

Совокупность всех перечисленных результатов позволяет заключить, что наблюдаемая аномалия поглощательной способности $A(T)$ окисла V_2O_5 на длине волны $\lambda = 10,6$ мкм связана с увеличением числа свободных носителей в процессе нагрева мишени.

В заключение отметим, что исследование соединений типа V_2O_5 представляет интерес в свете поиска новых хорошо отражающих материалов для зеркал мощных CO_2 -лазеров.

Поступила в редакцию
14 мая 1982 г.

Л и т е р а т у р а

1. М. Н. Либенсон, Тезисы докладов IV Всесоюзного совещания по нерезонансному взаимодействию оптического излучения с веществом, Ленинград, 1978 г., с. 253.

2. В. И. Бойко, Ф. В. Бункин и др., Тезисы докл. IV Международной конференции по лазерам и их применениям, Лейпциг, ГДР, 1981 г., с. 130; Тезисы докл. V Всесоюзного совещания по нерезонансному взаимодействию оптического излучения с веществом, Ленинград, 1981 г., с. 291.
3. М. И. Арзуов, А. И. Барчуков и др., Квантовая электроника, 6, № 3, 466 (1979).
4. Физико-химические свойства окислов. Справочник под ред. Г. В. Самсонова, М., "Металлургия", 1978 г.
5. Свойства элементов. Справочник под ред. Г. В. Самсонова, М., "Металлургия", 1976 г.
6. А. А. Абдуллаев, Канд. диссертация. Институт кристаллографии АН СССР, М., 1971 г.
7. Дж. Займан. Принципы теории твердого тела. М., "Мир", 1974 г.
8. Дж. Блекмор. Статистика электронов в полупроводниках. М., "Мир", 1964 г.