

ПЕРКОЛЯЦИЯ И ПЕРЕХОД "МЕТАЛЛ-НЕМЕТАЛЛ" ПРИ ЛАЗЕРНОМ ИСПАРЕНИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Н.Е.Каск

*Научно-исследовательский институт ядерной физики
Московского государственного университета
119899 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 4 июля 1994 г.

Экспериментально исследованы концентрационные зависимости оптической эмиссии и СВЧ проводимости плотных паров вблизи поверхности мишеней из смеси порошков. Зависимости имеют вид, типичный для перколяции. Установлено, что высокочастотная проводимость оксидных и металлических перколяционных кластеров одного порядка величины.

Известно, что при испарении металлов газовая фаза в диапазоне плотностей, сравнимых с жидкостными, становится металлической ("expanded metals") [1]. Высокая проводимость возникает в результате перекрытия электронных оболочек атомов и переход "металл-неметалл" хорошо интерпретируется на основе концепции перколяции, развитой для неупорядоченных сред и ранее нашедшей успешное применение при описании электропроводности легированных полупроводников [2]. Возможность образования перколяционных структур при испарении неметаллических конденсированных сред, как правило, не учитывалась, тем более не изучалось их влияние на проводимость парогазовой фазы. Вместе с тем, плотная низкотемпературная плазма, возникающая при лазерном облучении конденсированных сред, является эффективным источником широкого набора частиц, включая компактные кластеры из большого числа атомов [3]. Наблюдаются в лазерном эксперименте и фрактальные структуры, но их появление соотносится не с перколяцией, а с агрегацией мельчайших застывших капелек [4]. А priori существование перколяционных структур в плотной плазме представляется очевидным, что подтверждается (например, в случае кремнезема) и расчетами методом молекулярной динамики [5], однако экспериментального доказательства этот факт до сих пор не получил.

В жидкостях и неидеальной плазме образованию устойчивых кластеров препятствует участие субъединиц в неупорядоченном броуновском движении. В этих случаях реализуется динамическая перколяционная модель, когда существование перколяционных структур может быть обнаружено, если проводить наблюдение за времена, меньшие времени перестройки [6]. Очевидно, что исследования проводимости на постоянном токе, которые успешно применяются при изучении статической перколяционной модели, не годятся для изучения динамических перколяционных структур. В этом случае необходимо проводить эксперимент на переменном токе, причем достаточно высокой частоты. Нижняя граница определяется временем оседлости отдельного узла в кластере. Результаты экспериментальных исследований, представленные ниже, получены на частотах СВЧ (10^{10} Гц) и оптического ($6 \cdot 10^{15}$ Гц) диапазонов.

В то же время, как показали исследования [7] оптических свойств неупорядоченных сред, состоящих из металла и изолятора (островковых пленок),

переход "металл-неметалл" при изменении фактора заполнения резко проявляется лишь для малых частот, где для проводимости справедливо приближение на постоянном токе. В поле достаточно высокой частоты рост кластеров в диапазоне размеров, больших длины волны излучения, перестает сказываться на величине проводимости. Напротив, роль малых кластеров возрастает, поскольку на частотах оптического диапазона начинает проявляться емкостная связь, в частности, между разорванными частями перколяционных структур.

Проводимость двухфазной системы на постоянном токе вблизи порога перколяции p_c (где p - концентрация проводящей фазы) является функцией относительного расстояния $\tau = (p - p_c)/p_c$, $|\tau| \ll 1$, и характеризуется критическими показателями t и q в соответствии с выражениями [8]

$$\sigma \approx \sigma_{dc}^m \tau^t, \quad \tau > 0, \quad t(d=3) = 1,7;$$

$$\sigma \approx \sigma_{dc}^i |\tau|^{-q}, \quad \tau < 0, \quad q(d=3) = 0,7,$$

где для проводимостей разных фаз имеем $\sigma_{dc}^m \gg \sigma_{dc}^i$, d - размерность пространства. Выше порога перколяции рост проводимости связан с разрастанием гигантского перколяционного кластера. Ниже порога сопротивление определяется параллельным соединением единичных разорванных связей. На переменном токе реальная часть проводимости изменяется в соответствии с законом Друде-Лоренца и к проводимости слабо проводящей фазы σ_{dc}^i добавляется $\sigma^i \approx \omega^2 C^2 / \sigma_{dc}^m$, где ω - частота, C - емкость единичной разорванной связи [7]. При конечном соотношении проводимостей фаз переход "размывается" и критический индекс для эффективной проводимости становится согласно [8] равным $y = (t - q)/2 \approx 0,5$, тогда как теоретические оценки, выполненные в [9], указывают на линейное поведение проводимости вблизи порога.

Как установлено в [10], оптический разряд, инициируемый и поддерживаемый лазерным излучением у поверхности или в объеме кислородосодержащих диэлектриков, является эффективным источником фрактального вещества. Высокая скорость формирования макроскопических фрактальных структур в разряде не находит объяснения в рамках модели диффузионно ограниченной кластер-кластерной агрегации [11,12]. В [10] допускается возможность реализации модели перколяционного роста. Результаты, представленные ниже, свидетельствуют, что в плазме оптического разряда действительно существуют перколяционные структуры. К настоящему времени мы исследовали около пятидесяти различных соединений, включая композиты, и установили, что в большинстве случаев концентрационная зависимость для высокочастотной проводимости плазмы разряда имеет характерный перколяционный вид и коррелирует с концентрационной зависимостью для эффективности фракталообразования. Резкий рост поглощательной и излучательной способностей плазмы (характеристик, непосредственно связанных с высокочастотной проводимостью) наблюдается при превышении порога как при изменении плотности парогазовой фазы по мере испарения вещества в замкнутый объем, так и при изменении концентрации проводящего компонента (в частности, металла или оксида).

В эксперименте изучались: в оптическом диапазоне - излучательная способность плазмы разряда, имеющей сплошной спектр свечения; в радиочастотном диапазоне - поглощательная способность плазмы. Оба сигнала регистрировались одновременно. С этой целью облучаемая мишень, представляющая собой

прессованную таблетку из смеси исследуемых порошкообразных веществ, помещалась вне СВЧ волновода ($\lambda = 3\text{ см}$), за его широкой стенкой. Греющее лазерное излучение и распространяющийся ему навстречу поток испаренного вещества, а также регистрируемое оптическое излучение плазмы проходили через отверстия, расположенные по центру широкой стенки волновода. Использовалась отражательная схема для регистрации сигнала СВЧ поглощения (см. [13]). С целью стабилизации начальных условий (в частности, прогрева вещества) к поверхности мишени прижималась молибденовая фольга. В качестве разбавителя в шихту добавлялись диэлектрики, которые не дают собственного свечения со сплошным спектром в условиях нашего эксперимента. Как правило, это были галогениды тех металлов, атомы или оксидные молекулы которых участвовали в кластеризации. Буферным газом, как правило, являлся воздух при нормальных условиях. Изменение состава буферного газа (водород, азот, CO_2 , инертные газы и др.), а также его температуры ($0 \div 100^\circ\text{C}$) и давления ($10^{-3} \div 2\text{ атм}$) не привели к существенным изменениям оптических свойств плазмы в развитом режиме испарения. Специальные эксперименты, проведенные с различными плотностями греющего светового потока в диапазоне $10^6 \div 10^7\text{ Вт/см}^2$ с целью определения роли тепловыделения в плазме на излучательную способность последней, не обнаружили принципиальных изменений в перколяционных зависимостях.

Сигнал свечения разрядной плазмы в первом приближении отслеживает форму греющего лазерного импульса с длительностью $\sim 10\text{ мс}$. В радиочастотном диапазоне реализуются следующие варианты: при облучении оксидов сигнал СВЧ совпадает с сигналом свечения; при облучении бинарной смеси порошков металла и его галогенидовой соли помимо поглощения в момент действия лазерного импульса наблюдается второй максимум почти через 10 мс после окончания воздействия. На рис.1 представлены концентрационные зависимости для интенсивностей собственного излучения плазмы со сплошным спектром (1), рассеянного лазерного излучения (2), а также СВЧ поглощения в процессе (3) и после (4) лазерного воздействия, полученные при облучении мишеней состава $\text{Al}_x - (\text{AlF}_3)_{1-x}$.

В перколяционном металлическом кластере сплошной спектр излучения возникает в результате переходов внутри сплошного спектра возбуждений квазиатома, у которого состояния валентных электронов содержат примесь асимптотически свободного движения [1]. Появление свечения в плазме оптического разряда, как можно предположить, связано с образованием перколяционных структур (в данном случае металлических). Корреляция сигналов свечения и задержанного СВЧ поглощения позволяет и последний соотнести с перколяционными кластерами. При высокой температуре в процессе лазерного воздействия соответствующий сигнал СВЧ поглощения, во-первых, маскируется поглощением излучения в капельной металлической фракции, во-вторых, может существенно уменьшиться из-за малости оседлого времени атомов металла как узлов перколяционной структуры. Спад температуры после прекращения лазерного воздействия, естественно, ведет к исчезновению свечения и увеличению времени оседлости. В результате эффективного роста перколяционных структур увеличиваются проводимость парогазовой фазы и, как следствие этого, интенсивность сигнала СВЧ поглощения. Исчезновение последнего связано с разлетом вещества из периферийной области плазменного факела и осаждением перколяционных кластеров на стенках волновода. Ограничение области

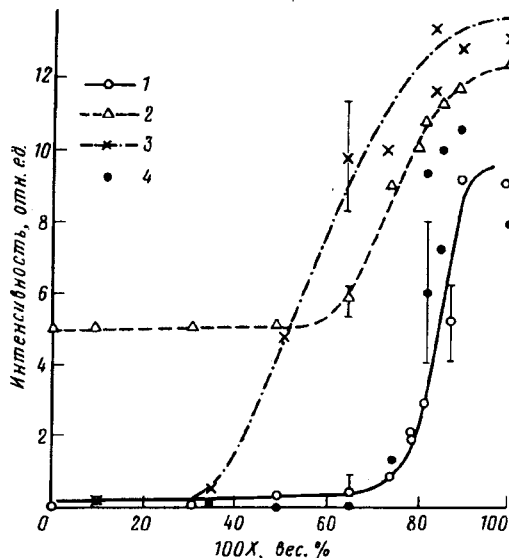


Рис.1. Концентрационные зависимости интенсивности свечения (1), рассеянного лазерного излучения (2) и СВЧ поглощения во время лазерного импульса (3) и после (4) для разрядной плазмы у поверхности мишени из смеси $(AlF_3)_{1-x}-Al_x$

разлета внутри волновода ведет к заметному ослаблению сигнала СВЧ поглощения, наблюдаемому после окончания лазерного импульса. Отдельные металлические капельки и агрегационные структуры из них существуют в потоке испаренного вещества и быстро удаляются от поверхности мишени.

Сопоставление концентрационных зависимостей 2 и 3 на рис.1 приводит к выводу, что концентрация рассеивающих центров не следует за концентрацией капельной фракции. Интерпретировать зависимость для интенсивности рассеянного излучения также удастся в рамках предположения о перколяционном переходе. Последний является аналогом термодинамического фазового перехода второго рода. Флуктуациям плотности в районе критической точки здесь соответствуют зародышевые кластеры на допороговом участке. Средний размер R этих кластеров, согласно теории перколяции, описывается выражением [14]

$$R \sim \tau^{-\gamma}, \text{ где } \gamma(d=3) = 1,74.$$

Экспериментальные результаты удовлетворительно описываются этим значением критического индекса, если пороговую концентрацию определить из зависимости 1 рис.1.

Результаты исследований, представленные на рис.2, свидетельствуют, что в плотных парах типичных диэлектриков возникают перколяционные структуры, у которых высокочастотная проводимость существенно не отличается от проводимости металлических перколяционных кластеров. Результаты экспериментов с вариацией процентного содержания различных компонентов позволяют утверждать, что проводящая фаза возникает в результате перекрытия электронных оболочек оксидных комплексов. Укажем на следующие особенности эксперимента с оксидными соединениями:

1) капельная фракция в случае диэлектриков, естественно, не дает вклада в активную проводимость;

2) время оседлости в перколяционных оксидных структурах больше, чем в металлических, и удастся наблюдать сигнал СВЧ поглощения во время действия лазерного импульса;

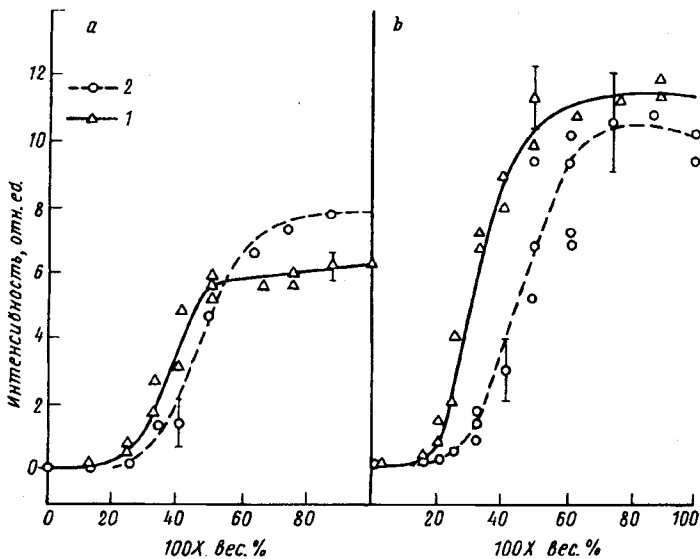


Рис.2. Концентрационные зависимости (1) и СВЧ поглощения (2) для разрядной плазмы у поверхности мишени из смеси галогенид-оксид: а) $(MgF_2)_{1-x}-(MgO)_x$, б) $(AlF_3)_{1-x}-(Al_2O_3)_x$

3) оксидные перколяционные структуры имеют заметную проводимость лишь при высоких температурах.

Последнее обстоятельство может быть связано со сверткой (перестройкой) перколяционных структур, имеющих фрактальную размерность $d_f = 2,5$ относительно их упругого скелета ($d_f = 1,5$) [15], что ведет к образованию фрактальных агрегатов меньшей размерности ($d_f = 1,5$), но из более крупных структурных элементов ($r_0 \sim 10$ нм) [10]. Оксидные блоки нанометровых размеров характеризуются диэлектрическими свойствами, и кластеры из них, так же как и капельная фракция, не дают вклада в активную проводимость.

1. А.А.Ликальтер, УФН **162**, 119 (1992).
2. Б.И.Шкловский, А.А.Эфрос, Электронные свойства легированных полупроводников, М.: Наука, (1979).
3. Е.Е.В.Сампелл, G.Ulmer, В.Hasselbergen et al., J. Chem. Phys. **93**, 6900 (1990).
4. А.А.Лушников, А.В.Пахомов, Г.А.Черняева, ДАН СССР **292**, 86 (1987).
5. J.Kieffer and C.A.Angell, J.of Non-Crystalline Solids **106**, 336 (1988).
6. М.И.Ожован, ЖЭТФ **104**, 4021 (1993).
7. Y.Yagil, M.Yosefin, D.J.Bergman et al., Phys. Rev. B **43**, 11342 (1991).
8. А.Е.Морозовский, А.А.Снарский, ЖЭТФ **104**, 4059 (1993).
9. P.A.Lee and T.V.Ramakrishnan, Rev. Mod. Phys. **57**, 287 (1985).
10. Н.Е.Каск, Г.М.Федоров, Квантовая электроника **20**, 527 (1993).
11. P.Meakin, in Phase Transition and Critical Phenomena, ed. by C.Domb and J.L.Lebowitz, New York (1988).
12. Б.М.Смирнов, УФН **161**, 171 (1991).
13. Н.Е.Каск, М.А.Ковалев, Г.М.Федоров и др., Физика и химия стекла **11**, 68 (1985).
14. D.Stauffer, in Introduction to Percolation Theory, ed. by Taylor and Francis, London (1985).
15. A.Chhabre, H.J.Herrman, and D.P.Landau, in Fractals in Physics, ed. by L.Pietronero and E.Tosatti, Amsterdam (1986) (Фракталы в физике, М.: Мир, (1988)).