

激光等离子体镁光谱线 Stark 展宽的测量与计算

陆同兴 崔执凤 赵献章

(安徽师范大学物理系光谱与材料研究室, 芜湖 241000)

提要 本文用光学多道分析仪测量了用 Nd:YAG 激光烧蚀固体等离子体的发射光谱, 得到了延时 $T_d = 1$ 至 $10 \mu\text{s}$ 时 Mg 的 552.84, 516.74, 470.30, 383.83 nm 等谱线的 Stark 展宽, 采用半经典理论和电偶极近似, 对 $T_d = 1 \mu\text{s}$ 和 $2 \mu\text{s}$ 时上述的谱线的 Stark 展宽从理论上进行了计算, 理论结果与实验符合得很好。

关键词 激光等离子体, Stark 展宽, Mg 原子光谱

由于薄膜的激光溅射制备技术、激光同位素富集技术、激光痕量分析技术以及非晶光致晶化等的发展^[1~5], 要求对强激光照射固体表面诱导的等离子体特性进行深入的研究。我们的研究工作^[6]证明, 在含有缓冲气体的激光诱导等离子体中, 电子密度的空间分布是均匀的, 因此它是研究等离子体光谱的一种很好的等离子体源。由于在放电等离子体中不容易获得适当的金属原子的离子浓度, 因此很多原子的光谱线的 Stark 展宽目前研究的很少^[7]。本文实验测量了在以 Ar 为缓冲气体的激光诱导等离子体中 Mg 原子的部分可见与紫外光谱的 Stark 展宽, 并从理论上进行了计算。

1 实验装置

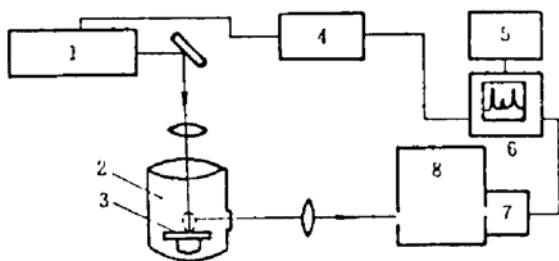


Fig. 1 The experimental arrangement

1—Nd:YAG laser; 2—React chamber; 3—Solid sample; 4—Trigger; 5—Plotter; 6—Optical multichannel analyzer OMA; 7—Diodes array; 8—Spectrograph

实验装置如图 1 所示, 激光器为工作在基波 ($1.06 \mu\text{m}$) 的 Nd:YAG 激光器, 激光束为高斯型 (TEM_{00}), 激光脉宽为 8 ns , 激光脉冲能量为 10 mJ 。激光束经 $f = 120 \text{ mm}$ 的透镜聚焦到充有 Ar 缓冲气体的样品表面, 光斑直径为 $100 \mu\text{m}$ 。样品放置在可以抽空和充缓冲气体的气室内, 由激光诱导等离子体发射出的等离子体辐射, 在与激光束垂直, 与样品表面平行的方向上, 经成像透镜成像到平面光栅光谱仪的入口狭缝, 再投射到光

学多道光谱仪(OMA III型)的光电二极管阵列上。光谱仪的分辨率为 60000, 光学多道光谱仪的门宽为 $0.2 \mu\text{m}$ 。激光器的触发与光学多道光谱仪的触发之间的延迟时间可以连续调节, 用以进行光谱的时间分辨测量。实验中用 Mg 块(Mg 94%, Al 5.71%, Mn 0.103%)作样品。

2 实验结果

2.1 等离子体温度

在高温等离子体中, 原子和各个能级均可得到一定程度的激发, 因此在从可见光到紫外光的各个光谱区域上都可检测到原子和离子的发射谱线。在等离子体中的局部平衡已经建立的情况下, 属于同一下能级的两条谱线 λ_1 和 λ_2 的强度 I_1 和 I_2 由下式给出^[8]

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_1 g_1 \lambda_1}{A_2 g_2 \lambda_2} \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{KT}\right) \quad (1)$$

式中 A_1 和 A_2 是跃迁几率, g_1 和 g_2 是两上能级的权重因子, $E_1 - E_2$ 为两上能级的能量差。取上式的对数, 得知同一原子的两条谱线强度之比的对数与相应能级间距成正比, 它的斜率就是温度, 因此可利用该原子的一组谱线的相对强度来确定等离子体的电子温度。由此求得的电子温度的精度由相对光强的测量精度与跃迁几率的误差大小决定, 而后者往往起决定作用, 为此常用多条谱线而不是选用两条谱线。我们选用了样品中锰原子的五条谱线, 表 1 列出了这些波长的激发能量, 上能级的权重因子和跃迁几率。图 2 给出了 $\log(I\lambda/gA) \sim E_k$ 曲线。对于延时 T_d 在 $1 \sim 10 \mu\text{s}$ 范围时, 相应的电子温度 T_e 的范围为 $1 \times 10^4 \sim 6.4 \times 10^3 \text{ K}$ 。

Table 1 The excited energies, the statistical weight and the transition probabilities of the upper levels for five Mn I lines

Wavelength (nm)	403.076	403.307	403.449	401.810	404.136
Excitation energy (cm^{-1})	24802	24788	24779	41933	41790
g_k	8	6	4	8	10
$A_k (10^8 \text{ s}^{-1})$	0.17	0.165	0.158	0.254	0.787

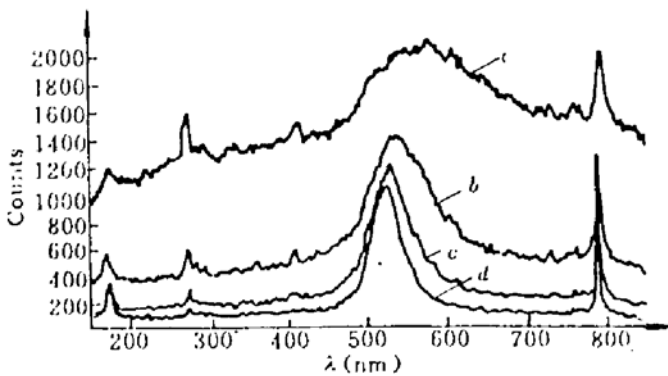


Fig. 2 Spectra around the Mg 470.30 nm line for different delaying time T_d with buffer pressuer 20 kPa.
(a) 1.0 μs ; (b) 2.0 μs ; (c) 3.0 μs ; (d) 4.0 μs

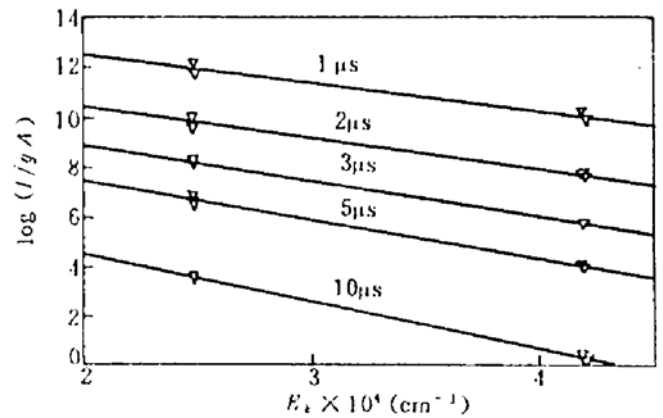


Fig. 3 $\log(I\lambda/gA)$ vs E_k for determining electron temperature of the plasmas

2.2 镁原子光谱的 Stark 展宽与等离子体电子密度

图 3 给出了在激光激发以后 $1 \sim 4 \mu\text{s}$ 的延时下 Mg I 470.30 nm 谱线附近光谱图, 缓冲

气压为 20 kPa。由图可见,在激光激发以后的初始阶段(约 1 μ s),谱线的线宽很宽,谱线位置也有明显的移动并有很强的连续背景光。背景光的强度与 Ar 缓冲气体的气压有关,在 100 kPa 的气压范围内,气压越高,强度越大。这种背景光来自等离子体中的电子的自由-自由跃迁与自由-束缚跃迁。随着延时 T_d 的增加连续的背景光的强度逐渐减弱,而且谱线的线宽变窄,各种离子光谱与原子光谱线的强度先很快地增长,而后逐渐下降。

图 4 是在 20 kPa 气压与 T_d 为 0.5~5 μ s 条件下, Mg $4^3S \rightarrow 3^3P$ 谱线,以 518.37 nm 谱线的强度归一化。各展宽的谱线具有 Lorentz 线型

$$I(\Delta\lambda) = \frac{\omega/\pi}{(\Delta\lambda - d)^2 + \omega} \quad (2)$$

式中 $\Delta\lambda$ 为离谱中心的距离, d 为线移, ω 为单边线宽。图 5 为在 14 kPa 气压下 Mg 552.84 nm 谱线用上式的拟合图,可以看到在谱线的两翼显示出稍有一些不对称性,这可以被认为是由离子的碰撞引起的,因此谱线的展宽主要由电子的碰撞决定。表 2 给出了 Ar 气压为 14 kPa 时 Mg 的 552.84 nm 等四条谱线在不同的延时 T_d 下谱线的线宽与位移量,表中线移正值表示谱线红移,负值表示紫移。由于谱线的 Doppler 展宽一般为 10^{-3} nm 量级,所以检测到的谱线展宽主要应属于 Stark 加宽。从表 3 可以看到,上能级较高的谱线展宽较大,这是因为这些能级更易受带电粒子的影响,另外还与相邻的干扰能级有关;此外随延时 T_d 的增大,展宽量减小,这是由于等离子体的温度及带电粒子的密度都降低了。

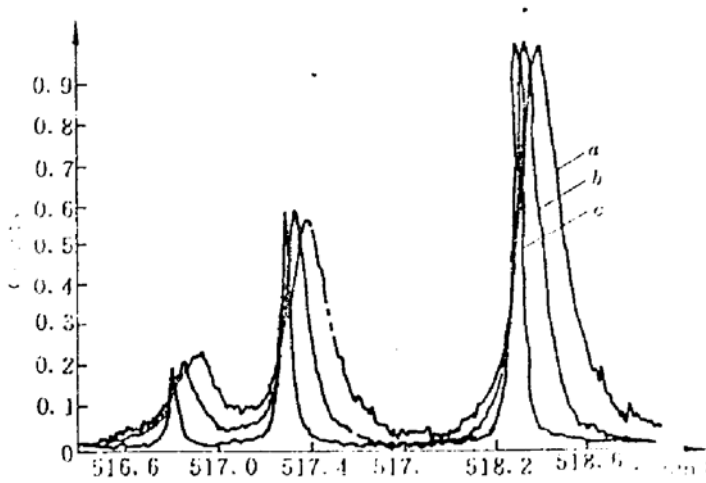


Fig. 4 Normalized spectrum of Mg $4^3S \rightarrow 3^3P$ transition (518.37 nm) at buffer pressuer 20 kPa. T_d : (a) 1.0 μ s; (b) 2.0 μ s; (c) 3.0 μ s; (d) 4.0 μ s

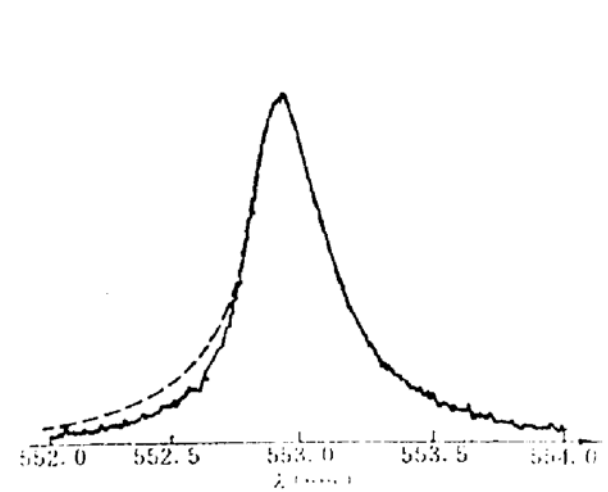


Fig. 5 The line profile of Mg 552.84 nm line at buffer pressuer 14 kPa (solid- experimental curve, dashed-simulated Lorentz type)

利用经验公式^[8]

$$\Delta\lambda_{\text{width}} = [1 + 1.75 \times 10^{-4} N_e^{1/4} a(1 - 0.066 N_e^{1/6} T^{-1/2})] \times 10^{-16} \omega N_e \quad (3)$$

$$\Delta\lambda_{\text{shift}} = [(d/\omega) + 2.0 \times 10^{-4} N_e^{1/4} a(1 - 0.068 N_e^{1/6} T^{-1/2})] \times 10^{-16} \omega N_e \quad (4)$$

根据谱线的 Stark 展宽,可以计算出等离子体的电子密度 N_e ,式中电子碰撞半宽度 ω 、线移与宽度之比 d/ω ,和离子展宽参数 a 已由 Griem 计算给出^[9]。我们利用 552.84 nm 谱线的展宽数据,计算出当对于延时 T_d 在 1~10 μ s 范围时,相应的电子密度 N_e 的范围为 $9.8 \times 10^{16} \sim 0.6 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ 。

Table 2 The widths and shifts of four Stark broadening Mg lines with different time delay at the buffer pressuer 14 kPa

T_e (μ s)	Line 552.84 nm		Line 516.74 nm		Line 470.30 nm		Line 383.83 nm	
	width	shift	width	shift	width	shift	width	shift
1		0.267	0.061	0.054		0.493	0.135	-0.010
2	0.170	0.136	0.038	0.029	0.361	0.274	0.108	-0.005
3	0.110	0.086	0.028	0.015	0.263	0.212		
5	0.062	0.050			0.154	0.116		
10	0.015	0.015			0.055	0.041		

Table 3 The perturbation levels s energy intervals ΔE (from pertubation levels to transition ones), line strenths S , and β factors and its corrections at electon temprature $T_e = 10^4$ K for four Mg lines

Lines	s	ΔE (cm^{-1})	S ($\times 10^{-17}$)	β and J' , J'' factors
$4D \rightarrow 3P$	$5P$	1564.7	2.30	122.2 $J' = 1$
55.84				$J'' = 1$
$4^3S \rightarrow 3^3P_3$	4^3P	6650.33	1.27	15.3 $J' = 1$
516.74				$J'' = 1$
$5D \rightarrow 3P$	$4P$	6960.8	$S = 0.93$	8.51 $J' = 1.03$
				$J'' = 0.96$
470.30	$5P$	1608.0	$= 22.1$	80.5 $J' = 1$
				$J'' = 1$
	$4D$	1631.0	$= 4.64$	0.12 $J' = 1.09$
				$J'' = 0.445$
	$5F$	-896.8	$= 0.035$	0.26 $J' = 1.15$
				$J'' = 0.60$
	$6F$	-2268.1	$= 0.078$	0.21 $J' = 1.12$
				$J'' = 0.56$
$3^3D \rightarrow 3^3P_1$	4^3P	-109.3	$= 101.9$	0.035 $J' = 0.764$
				$J'' = 0.223$
383.83	5^3P	6295.6	$= 2.21$	0.005 $J' = 0.334$
				$J'' = 0.063$
	4^3F	9719.3	$= 0.25$	0.0008 $J' = 0.171$
				$J'' = 0.025$
	4^3S	19286.0	$= 5100$	560 $J' = 1$
				$J'' = 1$

3 理论计算

在等离子体中, Mg 原子光谱线的展宽属于平方 Stark 效应, 它比例于电场的平方。假设由电荷 Q 产生的电场 $E = Q/R^2$, 在原子范围内基本不变, 则由此产生的振子频率移动为 $\chi(R) = C_4 R^{-4}$, C_4 为展宽常数。我们取 z 轴指向碰撞电子, 在半经典的方法与偶极子近似下, 偶极子微扰矩阵元 V 为

$$V = -eP_z \frac{1}{\rho^2 + v^2 t^2}, \quad P_z = \sum_i e z_i \quad (5)$$

式中 ρ 为受激原子与干扰粒子之间的最近距离, v 为带电粒子对原子的相对速度。假定由于电子碰撞, 跃迁能级的上能级 n 受到了扰动, 计算谱线的线宽与线移可以用如下的公式进行^[10]

$$\Delta\lambda_{\text{width}} = 2N_e v \sigma_0' I'(\beta) \quad (6)$$

$$\Delta\lambda_{\text{shift}} = N_e v \sigma_0'' I''(\beta) \quad (7)$$

式中 N_e 为电子密度。在已知电子温度 T_e 时, 电子的相对速度 v 可以由麦克斯韦速度分布求得其平均值

$$\langle v \rangle = \sqrt{8KT/\pi m}$$

式中 m 为电子质量, K 为玻耳兹曼常数; σ_0' 和 σ_0'' 为准静态理论中的碰撞截面

$$\sigma_0' \approx 5.7 C_4^{2/3} v^{-2/3}$$

$$\sigma_0'' = \sqrt{3/2} \sigma_0'$$

$I'(\beta)$ 和 $I''(\beta)$ 为对准静态理论修正的因子,

$$\beta = \frac{C_4^{1/4} |\Delta E|^{3/2}}{h^{3/2} v^2} = \left(\frac{S}{3e^2 a_0^2 g} \right)^{1/2} \frac{|\Delta E|}{mv^2} \quad (8)$$

a_0 为原子半径, ΔE 为能级 n 到最近的干扰能级 s 的能级距离, g 为能级 n 的统计权重, S 为从能级 n 到 s 跃迁的谱线强度:

$$S = \langle n | P_z | s \rangle^2$$

β 的大小反映了干扰粒子与原子碰撞的情况, 在 $\beta \gg 1$ 的情况下, $I'(\beta) = I''(\beta) \approx 1$, 碰撞是弹性的, 可以用绝热理论来处理。在 $\beta \leq 5$ 时, 就发生偏离绝热理论, $I'(\beta)$ 和 $I''(\beta)$ 要通过计算求得, 在文献[10]中列表给出了某些 β 值时的 $I'(\beta)$ 和 $I''(\beta)$ 值。在 $\beta \ll 1$ 时, 除了最近的干扰能级外, 还要考虑其它比较接近的干扰能级的影响, 这时谱线的线宽与线移需要对全部干扰能级的贡献求和:

$$\Delta\lambda_{\text{width}} = 2Nv \sum_s \sigma_{0s}' J'(\beta_s) \quad (9)$$

$$\Delta\lambda_{\text{shift}} = Nv \sum_s \sigma_{0s}'' J''(\beta_s) \quad (10)$$

式中 $J'(\beta_s)$ 和 $J''(\beta_s)$ 是对最近的干扰能级 $\beta_s \ll 1$ 时的修正因子

$$\sigma_{0s}' = \pi^3 \left(\frac{h}{mv} \right)^2 \left(\frac{S}{3e^2 a_0^2 g} \right) \ln \left[\frac{mv^2}{2|\Delta E|} \left(\frac{3e^2 a_0^2 g}{S} \right) \right] \quad (11)$$

$$\sigma_{0s}'' = \frac{\pi^4}{2} \left(\frac{h}{mv} \right)^2 \left(\frac{S}{3e^2 a_0^2 g} \right) \frac{\Delta E}{2|\Delta E|} \quad (12)$$

对于影响 Mg 552.84 nm 等四条谱线的干扰能级 s 、相应的 ΔE 和 S 以及 T_e 为 10^4 K 时的 β 值和修正量如表 3 所列。由表 3 可见, 对于 552.84 nm 和 516.74 nm 两条谱线, 其 $\beta \gg 1$, 所以在计算中只要考虑最接近的干扰能级的影响; 对于 470.30 nm 谱线, 最近的干扰能级 $5F$, $\beta =$

0.26, 就要考虑所有与 $5F$ 能级相接近的所有能级的影响; 而对谱线 383.83 nm, 最近的干扰能级 4^3P , $\beta = 0.035$, 在计算中不仅要考虑上能级 $n(3^3D)$ 受到 $4^3P, 5^3P, 4^3F$ 能级的干扰, 而且还要计算下能级 $k(3P_1)$ 也会受到 4^3S 能级的影响。在这种情况下, 总的线宽与线移如下计算:

$$\Delta\lambda_{\text{width}} = \Delta\lambda_{\text{width } n} + \Delta\lambda_{\text{width } k} \quad (13)$$

$$\Delta\lambda_{\text{shift}} = \Delta\lambda_{\text{shift } n} - \Delta\lambda_{\text{shift } k} \quad (14)$$

在计算中采用了由实验所推导的对于 $T_d = 1 \mu\text{s}$ 和 $2 \mu\text{s}$ 时, $T_e = 10^4 \text{K}$ 和 $8 \times 10^3 \text{K}$ 及 $N_e = 9.8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 和 $N_e = 5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 等数据。利用上述诸公式所进行的计算结果示于表 4。表中列出了在这两个延时下的实验值以便比较, 可以看到理论计算与实验值是比较符合的。表中①对应于 $1 \mu\text{s}$ 延时, ②对应于 $2 \mu\text{s}$ 延时。

Table 4 The comparison of theoretical Stark broadening with experimental values at time delay $T_d = 1 \mu\text{s}$ and $2 \mu\text{s}$

	Line 552.84 nm		Line 516.74 nm		Line 470.30 nm		Line 383.83 nm	
	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.
Width ①		0.292	0.061	0.061		0.578	0.135	0.144
②	0.170	0.167	0.038	0.037	0.361	0.360	0.108	0.083
shift ①	0.267	0.261	0.054	0.053	0.493	0.501	-0.010	-0.017
②	0.136	0.139	0.029	0.030	0.274	0.300	-0.005	-0.010

4 讨 论

我们从实验上测量了在激光诱导等离子体中镁原子的 552.84, 516.74, 470.30 和 383.83 nm 等谱线的 Stark 展宽, 它们的线型可以用 Lorentz 线型拟合, 只是在谱线的两翼显出稍有一些不对称性, 因此谱线的展宽可以只考虑电子碰撞效应。从对它们的理论计算来看, 计算结果与实验值是比较符合的, 说明半经典的方法与偶极近似对于计算等离子体中 Mg 原子谱线的 Stark 展宽是适用的。这四条谱线的展宽具有典型的特征。对于 552.84 和 516.74 nm 两条谱线, 可以用准静态理论进行计算, 这是因为它们的上能级比较低, 电子与原子的碰撞可以看作是弹性的, 计算中只考虑与上能级最接近的干扰能级就可以了, 而对于另两条谱线, 用准静态理论计算将有很大的误差, 必须考虑其它能级的影响, 尤其是对于 383.83 nm 谱线, 还要计入下能级受到的干扰。此外 552.84, 516.74, 470.30 nm 三条谱线都是红移的, 这是因为这些谱线的干扰能级大多比它们的上能级高, 而 383.83 nm 谱线是紫移的, 它的主要干扰能级 4^3P 在 3^3D 之下, 而且离它很近。

参 考 文 献

- 1 L. Moenke-Blankenbury. *Laser Micro Analysis*. New York: Wiley. 1989
- 2 Y. Iida, *Spectrochem. Acta*, 1990, **45B**: 1353
- 3 W. Sdra, K. Nimax. *Spectrochem. Acta*, 1990, **45B**: 917
- 4 K. M. Yoo, R. R. Alfano et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **54**: 1278
- 5 K. J. Grant, G. L. Paul. *Appl. Spectrosc.*, 1990, **44**: 1349

- 6 X. Z. Zhao, L. J. Shen *et al.*. *Appl. Phys.*, 1992, **B55** : 327
- 7 N. Konjevic, M. S. Dimitrijevic *et al.*. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1984, **13** : 619
- 8 W. Lochte-Holtgreven. In *Plasma Diagnostics*, ed. by W. Lochte-Holtgreven, North-Holland, Amsterdam, 1968, 135
- 9 H. R. Griem. *Plasma Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1964, 320
- 10 И. И. Собръман. Введение в теорию атомных спектров Хизматгиз, 1963, СТР. 535

Measurement and calculation of Stark broadening of Mg spectral lines in laser plasma

Lu Tongxing Cui Zhifeng Zhao Xianzhang

(Department of Physics, Anhui Normal University, Wuhu 241000)

Abstract The emission spectra from the plasma produced by using Nd : YAG laser to ablate the solid Mg sample was measured with an optical multichannel analyzer. The Stark broadening of Mg 552.84, 516.74, 470.30 and 383.83 nm lines were obtained for a delaying of 1 to 2 μs time. The Stark broadening of above lines for $T_e = 1 \mu\text{s}$ and 2 μs were theoretically calculated with the semiclassical method and electric dipole approximation. The calculated results consisted with the experimental ones very well.

Key words laser produced plasma, Stark broadening, Mg spectra