

激光诱导等离子体中电子密度随时间演化的实验研究

崔执凤 黄时中 陆同兴 凤尔银 赵献章

(安徽师范大学光谱与材料研究室, 芜湖 241000)

路软群 马军

(中国科学院安徽光机所, 合肥 230031)

提要 通过测定激光等离子体中镁原子和离子谱线 Stark 展宽的时间演化特性, 得到了激光诱导等离子体中电子密度的时间演化行为及其机理。

关键词 激光等离子体, Stark 展宽, 电子密度

1 引言

由于理论及实际应用方面的重要性, 激光辐照固体表面诱导等离子体已成为一个受到广泛重视的研究课题。近几年来人们对激光诱导等离子体的基本特性、光谱诊断技术以及在痕量分析领域里的应用进行了有益的研究^[1~4]。然而, 激光诱导等离子体的形成过程是一个相当复杂的过程, 它与激光、固体样品以及缓冲气体的诸多性质(例如激光的波长、激光脉冲的能量与脉宽、固体的物理化学性质、缓冲气体的种类及气压等)密切相关。因此对激光诱导等离子体的性质及形成机理的研究在目前尚处于定性理解阶段, 还需要进行大量的实验与理论研究。

电子密度 N_e 及电子温度 T_e 是等离子体的重要参数, 可分别通过测定等离子体中原子和离子谱线的线宽(或线移)或强度而确定^[5]。然而, 激光等离子体是与时间相关的微等离子体, 电子密度和温度均是随时间变化的。Hermann 等人^[6]根据 Ti 原子光谱数据, 分析了用 CO₂ 激光诱导的等离子体中电子密度及温度随时间的变化关系。我们也曾在文献^[7]中通过测量等离子体中 Mg 原子和离子谱线的 Stark 展宽, 计算了 YAG 激光诱导等离子体电子密度的空间分布。

本文从描述等离子体电子密度随时间演化的方程出发, 讨论了三种相的等离子体 N_e 的近似表达式; 在实验上, 测定了准分子激光诱导的等离子体中 Mg 原子和离子谱线宽度随时间的变化关系, 并由此探讨了激光等离子体中电子密度随时间演化的行为及其机理。

2 理论

激光诱导等离子体是短脉冲高功率激光与固体相互作用形成的微等离子体, 其形成机理

相当复杂,它涉及激光与固体表面以及与缓冲气体之间的多种相互作用。这里大致可以描述如下:

当一束短脉冲的强激光聚焦到固体表面时,表面因吸收了光的能量而被迅速加热至熔化,从而喷射出热电子和样品微粒,样品微粒中包含有样品碎片、团簇、分子、原子、离子等等。这种样品热蒸气已具有较高的电离度($10^{-5} \sim 10^{-4}$),但没有形成等离子体。这段加热时间大约等于激光脉冲的前半部。

在上述加热时间内,在靠近被照射固体表面处的缓冲气体,在高密度的激光束及从表面喷射出的热电子的作用下,亦被充分预电离。随着激光脉冲后半部能量的传入,在被照射固体表面上方迅速地发展成为具有高电子密度($N_e \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)的真正等离子体。这时等离子体的高温($T_e \sim 10^4 \text{ K}$)又使从被照射固体表面喷射出的样品微粒进一步分解为原子或离解成离子。激光脉冲过后,等离子体发生复合和扩散,电子密度 N_e 和电子温度 T_e 也将逐渐降低。

如果不计及因扩散而引起的电子损失,在激光等离子体中,电子密度随时间的演化可由下述方程近似描述^[8]

$$\frac{dN_e}{dt} = -\alpha_{CR}N_e^2 + S_{CR}N_eN \quad (1)$$

其中 α_{CR} 及 S_{CR} 分别为碰撞辐射的复合速率系数及电离速率系数, N 为中性原子密度。一般情形下, α_{CR} 及 S_{CR} 均与电子密度 N_e 及电子温度 T_e 有关,因而求解方程(1)是非常困难的。下面依据方程(1)在一些特殊情况下的解的特征,可把等离子体分成若干相。

2.1 稳定或准稳定相

若等离子体中电离与复合基本保持平衡,即有

$$\alpha_{CR}N_e^2 \approx S_{CR}N_eN \quad (2)$$

则方程(1)简化为

$$dN_e/dt = 0 \quad (3)$$

这是等离子体处于热平衡态状态的情形。实际上由(2)式得

$$N_e^2/N = N_e S_{CR}/\alpha_{CR} = S^0(kT_e) \quad (4)$$

此处 $S^0(kT_e)$ 是与电子温度、电离能等相关的常数,称为第一 Saha 因子。由于脉冲激光诱导等离子体是与时间相关的,因此一般来说,等离子体的热平衡态状态条件是不容易满足的,但是等离子体中的高温与电子的高速运动,有可能使等离子体达到局部热平衡。在这样的条件下,电子与离子在各个束缚态上的布居主要由电子的碰撞所决定。

2.2 电离相

若等离子体中电离速率系数远大于复合速率系数,即

$$S_{CR}N_eN \gg \alpha_{CR}N_e^2$$

则方程(1)可写成

$$dN_e/dt = S_{CR}N_eN \quad (5)$$

对于 S_{CR} 及 N 可近似看作常量的情形,方程(5)的解为

$$N_e(t) = N_e(t_0) \exp[S_{CR}N(t - t_0)] \quad (6)$$

其中 t_0 是求解方程(5)时的积分下限, $N_e(t_0)$ 为与之对应的电子密度。电离相所描述的状态相当于激光作用下等离子体形成时期的情况。这时,高温等离子体把从样品表面射进来的微粒进一步分解与电离。

2.3 复合相

与电离相相反,若

$$\alpha_{CR}N_e^2 \gg S_{CR}N_eN$$

则方程(1)为

$$dN_e/dt = \alpha_{CR}N_e^2 \quad (7)$$

对于 α_{CR} 可看作常数的情形,其解为

$$N_e(t) = \frac{1}{\alpha_{CR}(t - t_0) + N_e(t_0)^{-1}} \quad (8)$$

当 $t \gg [\alpha_{CR}N_e(t_0)]^{-1}$ 时

$$N_e(t) \approx 1/(\alpha_{CR}t) \quad (9)$$

复合相所描述的状态对应于激光脉冲过后等离子体的演化过程。在此过程中,一般伴随着扩散过程。实际上,当缓冲气体压力较高时,因扩散而引起的电子密度损失必须加以考虑。因扩散所造成的损失可表示为

$$dN_e/dt = -\Delta(u_p N_e) \quad (10)$$

其中 u_p 是等离子体的膨胀速度。对于等离子体按半球形向外膨胀的情况,方程(10)的解为

$$N_e(t) = N_0 / [(2/3)\pi u_p^3 t^3] \quad (11)$$

3 实验装置

实验装置简图如图 1 所示。烧蚀光源为 Lambda Physik 公司的 LPX-105i 准分子激光,工作波长为 308 nm,脉宽为 20 ns,单脉冲能量为 20 mJ。激光束经 $f = 70$ mm 的透镜聚焦垂直入射到镁块样品表面上。经透镜聚焦后激光束在靶面的焦斑直径为 0.5 mm,靶面的功率密度为 500 MW/cm²,样品固定于圆柱形铝合金密闭气室内。闭气室既可以抽真空又可以充缓冲气体。闭气室可作三维移动。缓冲气体为 Ar,气压可在 8.0~48.0 kPa 间调节。

在与激光束垂直且与样品表面平行的方向上,用 $f = 110$ mm 的透镜将等离子体辐射成像到 HRD-1 双光栅单色仪的入射狭缝处,其分辨率为 0.001 nm,单色仪的出口和光学多道分析仪 OMA III 的探头连接,输出的光谱信号经计算机处理后由绘图仪记录。通过一个脉冲发生器,使激光与光学多道分析仪探头快门之间的延时可调,延时范围为 10~5000 ns。

4 实验结果

当一束强激光聚焦到镁靶表面时,在相对于激光脉冲前沿延时约 40 ns 后,即可观察到光谱信号。但在小于 100 ns 延期内只观察到连续谱,在延时约为 100~700 ns 范围内,可观察到离子谱线,在 300 ns 以后出现原子谱线。离子谱线持续时间很短,离子谱线强度上升和衰减的

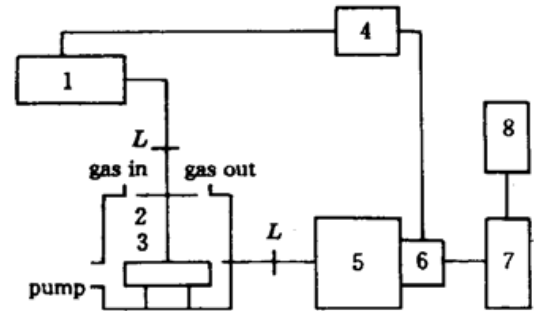


Fig. 1 The experimental arrangement

- 1: LPX 105i excimer laser; 2: reaction chamber;
3: Solid sample; 4: pulse generator;
5: HRD-1 double grating monochrometer;
6: diode array; 7: optical multichannel
analyzer OMA. III; 8: plotter

速度都很快,约 1 μs ;原子谱线持续几至十几微秒的时间,具体持续时间的长短还与缓冲气压的高低有关。在本实验中,我们侧重检测了镁离子 Mg I 的 448.1 nm 线和镁原子 Mg I 的 552.8 nm, 516.7 nm, 470.3 nm 谱线强度与线宽随缓冲气压与延时的变化关系。

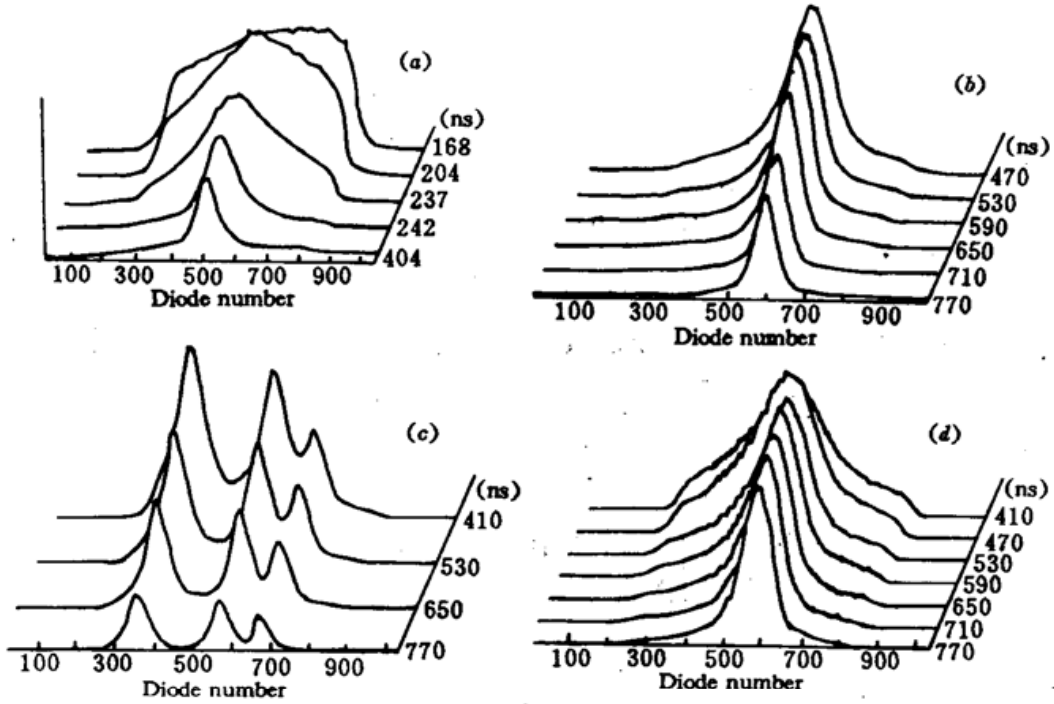


Fig. 2 The line profile of the emission spectra of Mg atoms with different time delay
(a) 448.1 nm (Mg I) 28 kPa; (b) 552.8 nm 16 kPa; (c) 516.7 nm 32 kPa; (d) 470.3 nm 24 kPa

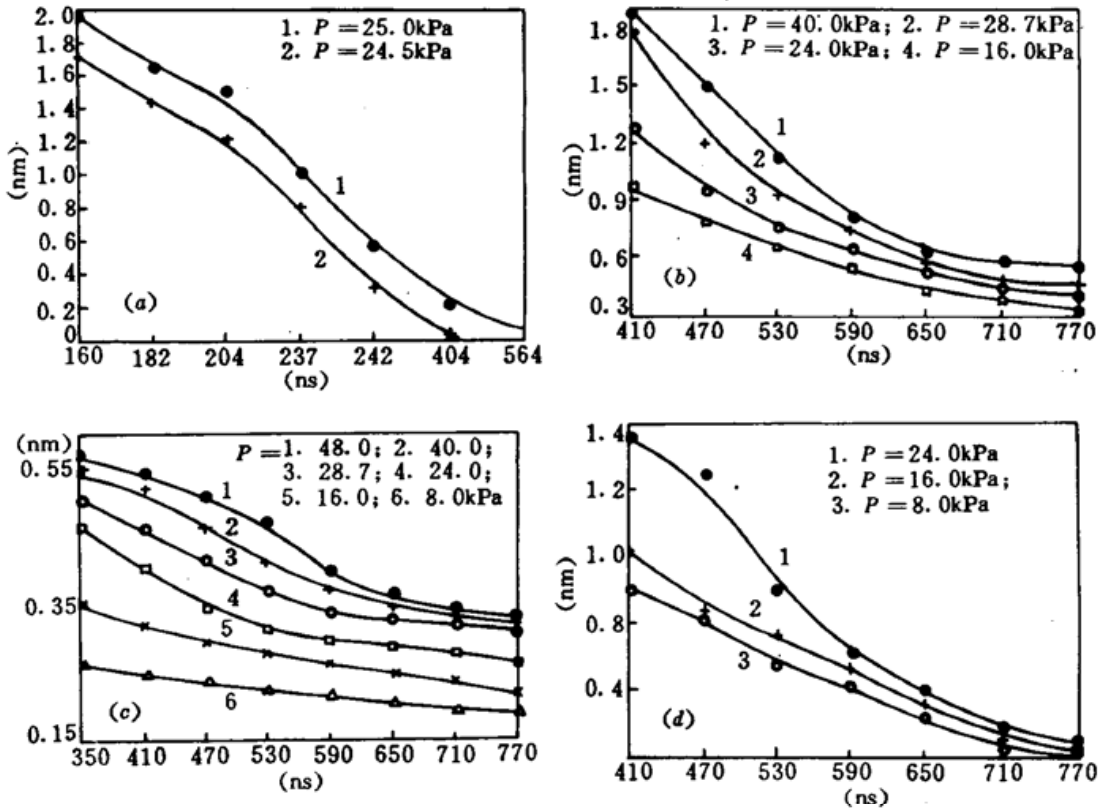


Fig. 3 The dependence of the Stark broadening (line width) on the time delay and the pressure of the buffer gas
(a) 448.1 nm; (b) 552.8 nm; (c) 516.7 nm; (d) 470.3 nm

由于实验中所使用的光谱仪的分辨率达 0.001 nm , 而谱线的多普勒展宽一般为 10^{-3} nm 量级, 因此在激光激发以后的短延时 ($10 \mu\text{s}$) 内, 谱线的宽度主要由 Stark 展宽所决定。图 2 选绘了实验测出的具有代表性的几条谱线的线型。各条谱线在不同延时下的谱线宽度变化如图 3 所示。

5 分析与讨论

激光入射到样品表面早期所观察到的连续光谱信号来源于韧致辐射, 即带电粒子在等离子体中的自由-自由跃迁或自由-束缚跃迁。激光诱导等离子体中的分列谱线的展宽效应主要是由跃迁粒子(原子与离子)与电子或离子间的碰撞引起的, 这样的碰撞会引起谱线中心移动、线型变化与半高宽度增宽, 统称为斯塔克展宽。斯塔克展宽的大小决定于等离子体中电子密度 N_e 与离子密度 n_i 。跃迁粒子与电子间的碰撞导致谱线中心半高宽度的增宽, 离子的碰撞主要影响谱线的两翼^[7]。在讨论谱线的展宽时, 为了与实验测量进行比较, 我们可以只考虑电子碰撞的影响, 因为实验测量的谱线线宽通常是强度的半高宽度。一般地, 谱线的线宽 $\Delta\lambda$ 与电子密度 N_e 的关系是很复杂的, 我们可以把它们之间的关系表示为:

$$N_e = A\Delta\lambda^b$$

其中 A 为比例系数, b 为一非整数, 其值介于 $1 \sim 2$ 之间。

实验表明, 在电子密度 $N_e \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 条件下, 谱线的线宽 $\Delta\lambda$ 与电子密度 N_e 和电子温度 T_e 间的关系可表示为^[5]:

$$\Delta\lambda = [1 + 1.75 \times 10^{-4} N_e^{1/4} \cdot a(1 - 0.068 N_e^{1/6} T_e^{-1/2})] \times 10^{-16} \omega N_e \quad (12)$$

其中 a 为离子碰撞参数, ω 为电子碰撞半宽^[9]。

由式(12)可知, $\Delta\lambda$ 与电子温度 T_e 间的关系并不十分敏感, 所以可以认为, $\Delta\lambda$ 随时间的演化行为基本上代表着电子密度随时间演化趋势。线宽随时间的演化代表着电子密度随时间的演化, 利用线宽与电子密度之间的关系, 得到的电子密度随时间变化的曲线如图 4 所示。

由图 2, 图 3 可知, 同一谱线随着延时的增加, 原子和离子谱线的展宽都变小, 但同一谱线在固定延时下随着缓冲气体压力的增加谱线的展宽增大而谱线的强度减小。由图 4 可知, 在等离子体形成前 200 ns 内, 根据离子谱线的线宽得到的电子密度随时间变化曲线与电离相方程(6)式

所描述的规律一致, 同时由离子谱线强度随时间变化的规律可知, 激光等离子体中离子的产生和消失的时间都很快。另外由图还可以得出结论, 在延时超过 200 ns 以后, 根据 Mg 原子谱线的线宽得到的电子密度随时间变化规律与复合相方程(9)所显示的特性相符, 等离子体中激发态原子存在的时间一般为十几微秒。由此实验结果表明, 在激光等离子体形成前 200 ns , 所测定的主要是连续辐射和离子谱, 在此以后主要是原子谱, 并且其存在的时间较长, 因此是一个很好的等离子体光源。

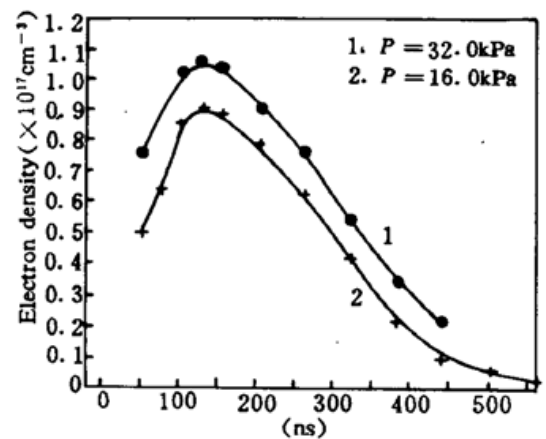


Fig. 4 The dependence of the electron density of the plasma on different time delay and pressure of the buffer gas

参 考 文 献

- 1 陆同兴, 崔执凤, 赵献章. 激光等离子体镁光谱线 Stark 展宽的测量与计算. 中国激光, 1994, A21(2): 114
- 2 L. J. Radziemski, D. A. Gremers. *Laser-induced plasma and applications*, New York; Marcel Dekker, 1989. 295~371
- 3 E. H. Pieppmeier, E. H. Pieppmcier. *Analytical applications of lasers*, New York; John Wiley & Sons, 1986. 627~692
- 4 陆同兴, 赵献章, 崔执凤. 用发射光谱法测量激光等离子体的电子温度和电子密度. 原子与分子物理学报, 1994, 11(2): 120
- 5 W. Lochte-Holtgreven. *Evaluation of plasma parameters in plasm diagnostics*. North-Holland; Amsterdam, 1968. 135~206
- 6 J. Hermann, C. Boulmer-Leborgne, I. N. Mihailescu. Multistage plasma initiation process by pulsed CO₂ laser irradiation of a Ti sample in an ambient gas (He, Ar or N₂). *J. App. Phys.*, 1993, 74: 3071
- 7 X. Z. Zhao, L. J. Shen, T. X. Lu *et al.*. Spatial distributions of electron density in microplasmas induced by laser ablation of solids. *Appl. Phys.*, 1992, B55: 327
- 8 Takashi Fujimoto. Kinetics of ionization-recombination of a plasma and population density of excited ions. *J. Phys. Soc. Jap.*, 1979, 47: 265
- 9 H. R. Griem. *Plasma Spectroscopy*. New York; McGraw-Hill, 1964. Eq. 6~60

Investigation on the Time Evolution of Electron Density in a Laser Induced Plasma

Cui Zhifeng Huang Shizhong Lu Tongxing Feng Erying Zhao Xianzhang
(Department of Physics, Anhui Normal University, Wuhu 241000)

Lu Yiqun Ma Jun

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

Abstract Based on the measurement of time evolution of the Stark broadening of the spectral lines of Mg atoms and ions from a laser induced plasma, the time evolution character of electronic density in the laser induced plasma was obtained and a mechanism was suggested.

Key words laser induced plasma, Stark broadening, electron density