

文章编号: 0258-7025(2003)Supplement-0025-04

脉冲激光消融碳等离子体动力学研究

傅广生, 于威, 梁宝来, 韩理

(河北大学物理科学与技术学院, 河北 保定 071002)

摘要 采用时空分辨的光学发射谱技术研究了脉冲 XeCl 准分子激光消融碳靶等离子体的光辐射特性, 结果表明等离子体形成初期发光主要为连续辐射, 主要出现在激光主脉宽内近靶区, 约 20 ns 后出现碎片的线状光谱, 诸碎片发光具有不同时间行为。由此研究了等离子体时空特性及等离子体内碎片反应的物理机制, 讨论了激光等离子体产生与发展的动力学过程。

关键词 激光技术; 等离子体动力学; 脉冲激光沉积

中图分类号 TN249; O532.25

文献标识码 A

Dynamic Process of the Pulsed Laser Ablated Carbon Plasma

FU Guang-sheng, YU Wei, LIANG Bao-lai, HAN Li

(College of Physics and Technology, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China)

Abstract The optical emission spectroscopy is used to study the time-space behavior of the plasma plume induced by pulsed XeCl laser ablation of carbon target. The optical emission spectrum of the plasma is mainly continuous emitting near the target in its early formation stage. The discrete spectra can be detected 20 ns later and reach the maximum at about 60-100 ns. The temporal and spatial evolution of such characteristic peaks as C, C⁺, C²⁺ and C₂ emission lines exhibit their different features. Based on these results, the creation and evolution mechanism of the plasma and reaction characteristics of the active species in the plasma are discussed.

Key words laser technique; plasma dynamic; pulse laser deposition

1 引言

脉冲激光沉积技术(PLD)在超硬材料薄膜、半导体薄膜、超导材料薄膜等材料制备过程中取得了巨大成功^[1,2]。近年来,PLD 技术开始应用于 C₃N₄ 薄膜的合成^[3,4]。由于材料合成涉及复杂的物化过程,为改善沉积薄膜特性,需要对激光消融离子体的形成及等离子体内活性粒子反应动力学过程进行深入了解,为薄膜的生长机理的研究和最佳成膜条件的确定提供参考依据。

本文采用时空分辨的光学发射谱技术(OES)测量了 XeCl 准分子激光消融 C 靶等离子体发光过程,分析了等离子体产生与发展的动力学过程及物理机制,由此讨论了等离子体内碎片粒子的反应过程。

2 实验装置

实验采用 Lamda Physik Compax-205 准分子脉冲激光器,输出波长 308 nm,脉宽为 20 ns,反应室为一不锈钢腔体,本底真空度为 5×10^{-3} Pa,实验过程中 N₂ 压强为 5 Pa。激光束经聚焦透镜和反应室一石英窗口与石墨靶平面呈 60°角入射,激光功率密度为 1×10^9 W/cm²,等离子体荧光分别在三个石英窗口由透镜组收集,一路荧光信号进入光学多道分析仪系统(OMA III, EG&G),由此监测等离子体发射总谱,并进一步用门选通功能对等离子体碎片的特征谱线进行时间分辨测量;另一路荧光信号直接进入单色仪-光电倍增管系统,经单色仪(ARC560)系统选择不同空间碎片粒子的特征谱线,由双线示波器(TEK 7844)测量其时间特性;第三路

基金项目: 河北省自然科学基金(597058)资助课题。

作者简介: 傅广生(1956-),男,河北大学博士生导师,主要从事光物质相互作用和激光光谱方面的研究工作。

E-mail: w_yu21cn@yahoo.com

由光电倍增管直接监测等离子体总荧光特性, 信号输入到示波器与粒子特征谱线行为进行比较。实验中以 XeCl 激光器输出的同步信号经 DG535 (Stanford) 延迟器调整后作为示波器的外触发, OMA III 时间分辨测量由快速高压脉冲发生器 (EG&G1302) 触发选通, 门宽设定为 10 ns, 空间分辨测量由五维调节台上配有前置放大的光纤系统完成, 空间分辨率为 0.5 mm, 光电倍增管-单色仪系统为 0.1 mm。实验中激光器重复频率设定为 3 脉冲/s。

3 实验结果

碳靶和脉冲激光相互作用, 在激光焦点区吸收激光能量产生等离子体, 发出较强的浅蓝色荧光。由 OMA III 光谱分析系统测量了 190~600 nm 区间的等离子体的发射光谱, 结果表明等离子体主要分离谱线为含碳激发粒子的辐射, 含氮粒子的仅有如 CN (388.3 nm) 和 N₂ (391.4 nm) 等辐射较弱的辐射出现。以上粒子的线状光谱分布连续背景之上, 主要含碳碎片粒子发光谱线有

- C: 193.1, 247.9, 423.1, 437.1, 439.2, ... (nm);
- C⁺: 251.2, 274.9, 264.1, 385.4, 392.0, ... (nm);
- C²⁺: 360.9, 388.9, 406.9, ... (nm);
- C³⁺: 391.4, 418.7, 402.1, ... (nm);
- C₂: 5621, 5162, ... (nm)。

其中 C, C⁺ 等粒子的发光谱线最多, 发光也最强。图 1 为包含 C⁺426.9 nm 的 410~440 nm 谱段的 OES 时间分辨测量结果。可以看出, 等离子体初期发光为连续辐射谱, 20 ns 后在连续辐射背景上出现线状光谱的叠加, 而后谱线强度逐渐增加, 对应激光到达靶面约 90 ns 时, 谱线强度达到最大, 随后

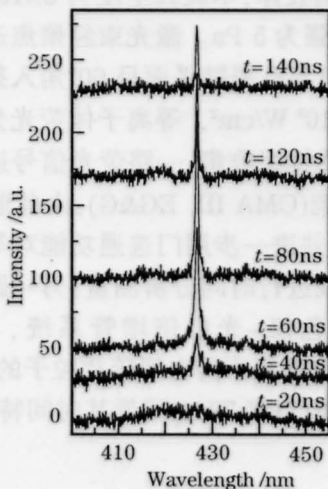


图 1 400~500 nm 谱段等离子体时间分辨 OES
Fig.1 Temporal OES in 400~450 nm

强度逐渐衰减。而粒子发光持续时间远大于激光脉冲作用时间, 而且谱线强度的最大值在时间上要落后于激光脉冲强度的最大值。

由单色仪系统选择了 C₂562.1 nm, C423.1 nm, C⁺426.7 nm, C⁺388.9 nm 等谱线观测各粒子发光的时间行为, 如图 2 所示。总荧光及各粒子的谱线信号均在 t=0 ns 等离子体形成时刻开始出现, 但各谱线信号具有不同的时间行为: 在初始的 40 ns 内各谱线均比较弱, 40 ns 后开始迅速增加, 在 t=60 ns 时达到

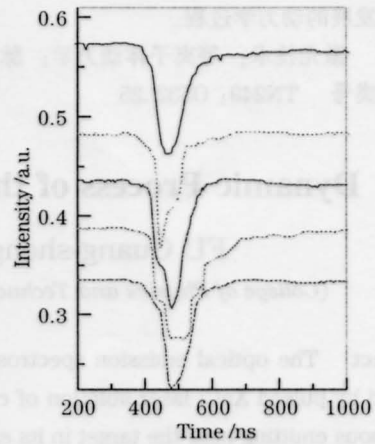


图 2 主要发光碎片粒子光谱时间特性
Fig.2 Temporal shape of some species
(from top: total OES, C₂, C, C⁺, C²⁺)

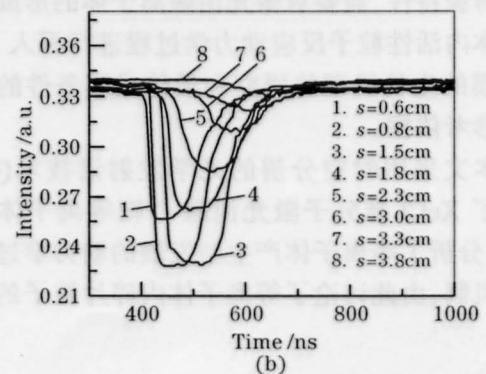
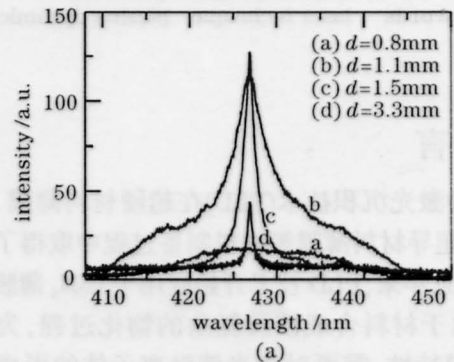


图 3 空间分辨的 C⁺426.9 nm 的光谱和时间特性
Fig.3 Spectral (a) and temporal (b) characteristics of C⁺ 426.9 nm at different places

第一峰值, $t=90$ ns 出现第二峰值。 C_2 562.1 nm 谱线信号的第一峰值为其最大值, C 423.1nm, C^+ 426.9 nm, C^2 388.9 nm 谱线信号最大值在第二峰处。总荧光信号的时间特性与 C , C^+ , C^2 各粒子谱线特性相同。 C^+ 426.9 nm 谱线信号强度变化规律与 OMAIII 所测量的结果相吻合。

为了进一步了解等离子体产生及发展的时空演变规律, 由单色仪系统及 OMAIII 系统对等离子体垂直靶面不同位置的 OES 进行了测量, 实验结果表明, C 256.1nm 谱线强度从靶面位置开始增加, 在离靶面 $d=1.2$ mm 时达到最大值, 随后开始衰减。 C^+ , C^2 各对应谱线在 $d=0.5$ mm 后谱线强度开始增加, C^2 388.9 nm 的发光最强点在 $d=1.5$ mm 处, 图 3 (a), (b) 为 C^+ 426.9 nm 谱线在不同空间处光谱及时间变化特征, OMA III 测量结果表明, 在近靶区等离子体发光为连续谱辐射, 在 1.1 mm 位置的连续背景上已出现 C^+ 426.9 nm 离子谱线的叠加。随着与靶的距离 d 增加, 连续背景逐渐减小而线状谱线增强。在 $d=1.5$ mm 处粒子谱线出现最大而后随着与靶的距离增加逐渐减小。

4 讨 论

4.1 激光与靶的作用过程

由于激光功率密度远大于靶材料的击穿阈值, 脉冲激光与靶相互作用, 靶材料迅速吸收激光能量, 产生蒸发气体喷射形成等离子体。等离子体中粒子以分子、原子、离子、电子为主。处于高激发态的粒子自发跃迁发射出各自的线状特征谱线, 同时等离子体的韧致辐射及自由-束缚跃迁给等离子体的辐射谱提供了一个连续的背景。因此等离子体的 OES 表现为由高激发态的 C , C^+ , C^2 , C_2 等碎片粒子的分立谱线和连续辐射的叠加。

由图 1 和图 2 可知, 在激光到达靶面时刻立即有谱线信号出现。这主要是由于脉冲激光波长短、功率较高, 和靶面作用可使 C 靶材料迅速由固态转化为气态。由于石墨气化点温度远低于其熔点, 且石墨的导热性能较差, 首先接收到激光辐射的部分容易发生气化, 在激光脉冲前沿时间内就可以产生气体喷射, 初步形成等离子体, 发出辐射。但由于此时蒸发物质较少, 且温度较低, 等离子体辐射也是极其微弱的。

在靶蒸发形成等离子体后的前 40 ns 内, 激光与物质相互作用过程主要是靶材料和气体喷射物以逆韧致辐射形式继续吸收激光能量。对于喷射气

体, 其逆韧致辐射系数 $K\nu^{[6]}$

$$K\nu=3.69\times 10^8(Z^2N_e^2/T^{1/2}\nu^3)\text{ cm}^{-1}, \quad (1)$$

Z 为原子序数, ν 为激光频率, 取值为 9.74×10^{14} Hz, T 为电子温度, N_e 为电子密度。由 C^+ 496.4 nm 和 C^+ 441.1 nm 两谱线相对强度法可测得在距靶 1.2 mm 处等离子体的电子温度约为 5 eV, 由中性原子的孤立谱线 C 247.9 nm 的 Stark 加宽的测量可求得此处的电子密度约为 3×10^{18} cm^{-3} 。由此可知对应的 $K\nu$ 为 2.8 cm^{-1} , 而距靶较近的区域, 由于等离子体电子密度正处于增加时期, $K\nu$ 会更低。由此可知, 等离子体形成初期后续激光能量的注入除一部分被喷射等离子体吸收外, 仍有部分能量被靶物质吸收使其持续气化。在这一过程中, 等离子体集中在靶附近, 而吸收激光能量的电子通过韧致辐射、碰撞把其能量转变为其他粒子的解离能、电离能、激发能、动能及一部分光辐射能, 此时等离子体发光以此种连续辐射为主。图 1 结果证明了激光与靶物质作用初期等离子体为连续辐射, 可测得碎片粒子的分立谱线在激光作用 40 ns 时才出现, 此时等离子体集中在离靶 1 mm 附近。

4.2 等离子体内的反应过程

在激光到达靶面 40 ns 后, 激光能量已大部分注入, 各粒子谱线信号开始迅速增强, 如图 1, 图 2 所示。在 $t=60$ ns 时刻各谱线信号达到第一峰值, 此时激光脉冲已经结束, 而各谱线辐射强度继续增加, 在 $t=90$ ns 达到最大后开始逐渐减弱。碎片粒子谱线强度最大值相对于激光脉冲的滞后, 说明了等离子体的存活及辐射并不单纯由激光脉冲决定。激光脉冲在使焦点区物质气化并给予粒子以极大动能后结束, 较高的温度和压力梯度使等离子体继续膨胀, 碎片粒子在高速运动过程中频繁地碰撞。由图 3 可以看出近靶区粒子动能较大, C^+ 粒子 $d=1.2$ cm 处其对应速度达 10^7 cm/s, 随着等离子体膨胀, $d=2$ cm 时其对应速度已经降为 4×10^6 cm/s, 等离子体膨胀后期, 其速度变化较为缓慢。此结果表明等离子体内粒子急剧碰撞的结果, 其动能迅速转化为粒子的内能, 使等离子体进一步解离、激发, 成为一充分电离系统。此过程持续约 30 ns, 这一过程对应的空间范围在垂直靶面约 2 mm 范围内。在这一过程中 C_2 粒子无疑会因碰撞分解而减小, 由此可以解释如图 2 主要发光碎片粒子光谱时间特性的结果。

由图 2 可以清楚地看出, C_2 562.1 nm 谱线信号在 $t=60$ ns 时刻达到第一峰值后, 由于其碰撞解离、电离造成的粒子数的减小, 其谱线信号逐渐减小。

而 C, C⁺等碎片粒子则由于碰撞激发作用和 C₂ 粒子的分解其粒子数将继续增加, 第一峰值后 C423.1 nm, C⁺426.9 nm, C²⁺388.9 nm 谱线信号将继续增强, 总荧光信号也会随 C, C⁺, C²⁺等谱线的增强而增加, t=90ns 时刻达到最大。

等离子体通过碰撞作用充分电离后, 其将随时间的递增继续膨胀、衰减、直至淬灭。由图 3 等离子体内诸碎片粒子 OES 的时间特性可以看出, T=90 ns 后, 粒子辐射强度及总荧光强度均随时间逐渐减小, 持续时间约 500 ns。电子密度的时间分辨测量结果证明带电粒子的复合过程是等离子体淬灭的主要机制。

5 结 论

采用时空分辨的光学发射谱技术测量了 XeCl 准分子激光消融 C 靶等离子体发光行为, 等离子体内碎片的时空特性实验结果表明 XeCl 准分子激光消融 C 靶等离子体的动力学过程分为三个阶段: 石墨靶吸收激光能量气化产生等离子体; 激光脉冲结束以后等离子体内部粒子进一步碰撞反应, 成为一

充分电离系统; 等离子体随时间、空间逐渐衰减, 直至淬灭。考虑到等离子体形成初期后续激光能量的注入、靶材的持续气化及等离子体的快速膨胀等特性, 探讨了激光消融 C 靶等离子体内部反应动力学过程和物理机制, 很好地解释了等离子体内诸碎片发光的时空特性。

参 考 文 献

- 1 W. T. Lin, L. C. Meng, G. J. Chen *et al.*. Epitaxial growth of cubic AlN films on (100) silicon and (111) silicon by pulsed laser ablation[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**(16):2066~2068
- 2 Yu. A. Bokov, I. P. Pronin, T. A. Shaplygina *et al.*. C-oriented SrBi₂Nb₂O₆ films grown on YBa₂Cu₃O_{7.2} d/SrTiO₃ and NdGaO₃[J] *Phys. Solid State*, 1997, **39**(4): 598~601
- 3 C. Niu, Y. Z. Lu, C. M. Lieber. Experimental realization of the covalent solid carbon nitride[J]. *Science*, 1993, **261**:334~337
- 4 W. Yu, S. F. Wang, L. Z. Zhang *et al.*. Carbon nitride thin films deposition by plasma assisted Nd:YAG laser ablation Graphite in N₂+H₂ atmosphere [J]. *Chinese J. Lasers*, 2001, **B10**(6): 455~459
- 5 H. R. Griem. Spectral line broadening by plasmas[M]. New York: Academic Press, 1997