

文章编号: 0258-7025(2010)08-1956-05

飞秒激光诱导 Ni 等离子体发射光谱的实验研究

樊建梅¹ 姚关心¹ 张先焱^{1*} 季学韩¹ 郑荣儿² 崔执凤¹

(¹ 安徽师范大学原子与分子物理研究所, 安徽 芜湖 241000)
(² 中国海洋大学光学光电子实验室, 山东 青岛 266071)

摘要 在大气环境下利用脉宽为 30 fs, 波长为 800 nm 的飞秒激光, 测定了激光诱导 Ni 等离子体的时间分辨发射光谱。由测定的谱线相对强度得到了等离子体的电子温度以及电子温度的时间演化特性。同时, 还测定了等离子体中 Ni 原子发射光谱线斯塔克展宽和斯塔克线移的时间演化特性。结果表明, 当延时在 110~610 ns 范围内变化时, 等离子体的电子温度变化范围为 7500~4500 K, 这与纳秒激光诱导等离子体的动力学特性有很大的不同。

关键词 飞秒激光等离子体; 时间分辨光谱; 电子温度; 斯塔克展宽和线移

中图分类号 O536 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20103708.1956

Experimental Investigation on Emission Spectra of Femtosecond Laser-Induced Ni Plasmas

Fan Jianmei¹ Yao Guanxin¹ Zhang Xianyi¹ Ji Xuehan¹ Zheng Rong'er² Cui Zhifeng¹

(¹ Institute of Atomic and Molecular Physics, Anhui Normal University, Wuhu, Anhui 241000, China)
(² Optics and Optoelectronics Laboratory, Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266071, China)

Abstract The time-resolved emission spectrum of laser induced Ni plasma is measured at atmospheric pressure using a femtosecond laser with pulse width of 30 fs and wavelength of 800 nm. The electron temperature of Ni plasmas and its temporal evolution are obtained through the relative intensity of Ni emission spectrum lines. In addition, the temporal evolution of Stark broadening and Stark shift of the spectrum lines are also obtained. It is shown that the electron temperature varies from 7500 to 4500 K when the time delay is in the range from 110 to 610 ns, which is different with the dynamic characteristics of nanosecond laser induced plasmas.

Key words femtosecond laser-induced plasmas; time-resolved emission spectrum; electron temperature; Stark broadening and Stark shift

1 引 言

激光诱导等离子体作为一种光谱源近年来受到广泛的重视, 其发射光谱(即激光诱导等离子体光谱或激光诱导击穿光谱)已成为研究激光与物质相互作用强有力的工具。在应用上, 由于激光诱导击穿光谱拥有对样品破坏少、无需对样品进行繁杂的预

处理以及能同时进行多元素分析等独特的优势, 它在痕量元素分析、材料成分鉴定等领域已得到广泛的研究和应用^[1,2]。但是, 与传统的分析技术相比, 在探测灵敏度和稳定性上需要进一步提高。激光诱导击穿光谱技术的基础是激光诱导等离子体动力学, 因此, 研究激光诱导等离子体动力学特性将能为

收稿日期: 2009-09-28; 收到修改稿日期: 2010-03-23

基金项目: 国家自然科学基金(10674002)、国家 863 计划(2006AA09Z243)、安徽省教育厅自然科学研究重大项目(ZD2007001-1)、安徽省自然科学基金(090416229)和安徽师范大学创新团队建设基金资助课题。

作者简介: 樊建梅(1982—), 女, 硕士研究生, 主要从事激光光谱技术及其应用等方面的研究。

E-mail: fanjmsky2007@126.com

导师简介: 崔执凤(1963—), 博士, 教授, 主要从事激光等离子体动力学和原子分子光谱等方面的研究。

E-mail: zfcui@mail.ahnu.edu.cn

* 通信联系人。E-mail: xyzhang@mail.ahnu.edu.cn

提高激光诱导击穿光谱技术用于痕量分析的检测限和稳定性提供实验基础。

在描述激光诱导等离子体动力学特性的参数中,电子温度和电子密度是两个重要参数,而脉冲激光诱导等离子体是与时间空间相关的非稳态等离子体,其电子温度和电子密度都是随时间和空间变化的。电子温度和电子密度及其时空演化不仅与材料种类和特性以及所处的大气环境有关,还与激光参数(激光波长、激光能量和激光脉宽等)有很大的关系^[3~5]。在纳秒激光诱导等离子体研究中,普遍认为激光脉冲的前沿引起材料的质量迁移,产生等离子体,而激光脉冲的后沿引起等离子体的进一步激发,然后等离子体在空间膨胀,并且随时间演化。在局部热平衡条件下,利用激光诱导等离子体光谱的谱线强度、谱线的增宽和线移,可以得到等离子体的电子温度和电子密度。Aguilera 等^[6]利用 1064 nm 波长,100 mJ 能量,4.5 ns 脉宽的脉冲激光诱导产生铁等离子体,通过测定其空间分辨的发射光谱,研究了 Fe 等离子体电子温度和电子密度的空间变化关系;Alonso-Medina^[7]利用 1064 nm 波长,275 mJ 能量,10 ns 脉宽的脉冲激光诱导产生 Pb 等离子体,测定了 Pb 原子的发射光谱,讨论了 Pb 等离子体的电子温度和电子密度;Tang 等^[8]则研究了在不同缓冲气体以及不同缓冲气体压力情况下纳秒脉冲激光诱导 Al 等离子体的电子温度和电子密度及其时间演化行为。随着脉冲啁啾放大技术的发展,超短脉冲激光已成为研究强激光与物质相互作用的强有力工具。在飞秒脉宽尺度内,激光烧蚀过程会与纳秒脉宽的激光有很大的不同,由于脉冲宽度较小,烧蚀时等离子体的产生和激发基本上是同时完成的,不再会有激光脉冲和产生的等离子体二次作用的过程^[9]。因此,飞秒激光等离子体的动力学及其演化特性与纳秒激光等离子体有很大的不同。目前,在飞秒激光与材料相互作用的研究中,除了研究飞秒激光材料烧蚀的机理以及利用飞秒激光实现材料的精密加工^[10,11]外,由于飞秒激光诱导击穿光谱技术的研究,对飞秒激光诱导等离子体发射光谱时空演化特性的研究也日益受到重视^[12,13]。本文利用脉宽为 30 fs,波长为 800 nm 的飞秒激光诱导产生 Ni 等离子体,实验测定了 Ni 等离子体中 Ni 原子的时间分辨发射光谱,研究了等离子体电子温度的时间演化特性;同时,测量了 Ni 原子发射谱线的斯塔克(Stark)增宽和线移的时间演化特性,为进一步揭示飞秒激光等离子体电子密度的动力学特性提供一定的指导。

2 实 验

实验装置原理如图 1 所示。实验中使用的激光光源为 Ti:sapphire 飞秒激光器(飞秒振荡器为 Micra-5,飞秒放大器为 Legend Elite USP-HE,美国 Coherent 公司),放大器输出的激光脉宽为 30 fs,中心波长为 800 nm,重复频率为 1 kHz,单脉冲最大能量为 3.2 mJ。实验中,一定能量的脉冲飞秒激光经薄透镜($f=+50$ mm)聚焦垂直入射在 Ni 棒表面,焦斑直径约为 200 μm 。焦点位置控制在样品里面,距样品表面约 1.5 mm,这样可以保证得到最佳的等离子体发射光谱信号。为了使每个激光脉冲作用在样品表面的不同微小区域,以保证得到稳定的等离子体光谱,Ni 棒在电机上以 0.5 r/min 作慢速转动,同时随电动平移台以最小步速为 0.0025 mm/s 一起运动,从而实现了 Ni 棒的三维运动。在与激光束成 45°角方向上,等离子体中的发射光经透镜汇聚于石英光纤狭缝,光纤(孔径为 0.6 mm,长度为 1.2 m)与单色仪(Acton 公司,焦距为 750 mm,分辨率为 0.023 nm,实验中所用狭缝宽度为 10 μm)的入射狭缝相连,经过单色仪分光后的光谱信号由门控增强型电荷耦合器件(ICCD,PIMAX1024,Princeton 仪器公司)和计算机完成光谱信号的探测、采集和处理。光谱信号的采集由飞秒激光放大器的同步输出脉冲控制,采集的延时和门宽由控制器 ST-133B 以及专用软件来调节和控制。实验中所用的信号强度均为积分强度,同时,为了减小激光能量波动以及靶面物理特性变化所引起的等离子体信号涨落对实验结果的影响,分析中所用的信号强度都是 10 次同样条件下实验结果的平均。

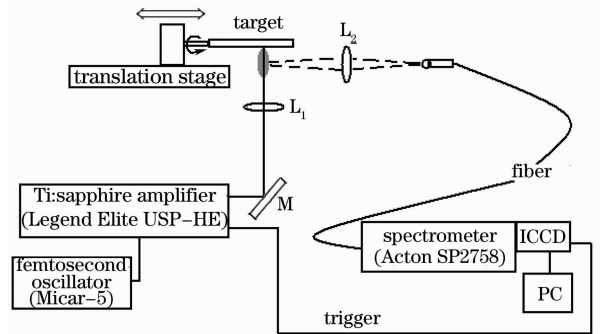


图 1 实验装置简图

Fig. 1 Schematic of experimental setup

实验中使用的 Ni 棒为 Alfa Aesar 公司提供的标准样品,Ni 元素质量分数为 99.5%。

3 结果和讨论

3.1 Ni 原子时间分辨发射光谱的测定

由于激光等离子体的非稳特性,激光等离子体中各物种的粒子布居数随时间和空间位置快速演化,而时间演化行为可以通过测量空间积分、时间分辨的发射光谱来进行研究。实验中,通过调节光谱信号采集相对于飞秒激光脉冲的延时,分别测定了激光能量为 1.71 mJ 条件下 430~530 nm 和 560~700 nm 波段内 Ni 原子的时间分辨发射光谱,ICCD 的取样门宽设置

为 30 ns。图 2 给出了这两个波段内等离子体中 Ni 原子发射光谱的时间演化行为。实验结果表明,当激光脉冲辐照在 Ni 棒表面的早期(<110 ns),可以检测到强烈的连续辐射,同时伴有很弱的分立谱线;在 110 ns 时检测到明显的分立谱线,并且谱线强度最大,展宽也最大;随着延时的推移,连续背景强度很快减弱,各分立谱线也迅速变窄。到 260 ns 时,连续背景辐射已基本消失,谱线以分立谱线为主;到 610 ns 以后,等离子体发射光谱逐渐消失。

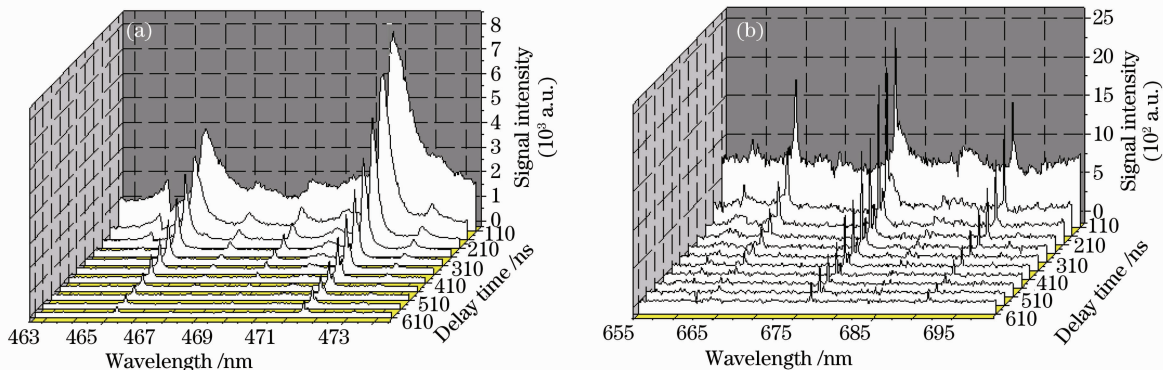


图 2 Ni 原子的时间分辨发射谱(激光能量为 1.71 mJ)。(a) 462.6~474.5 nm 波段;(b) 655~700 nm 波段

Fig. 2 Time-resolved emission spectra of Ni atom (pulse energy: 1.71 mJ). (a) 462.6~474.5 nm; (b) 655~700 nm

上述光谱信号的时间演化特性结果说明,在激光等离子体形成的初期(延时在 110 ns 以内),由于电子和离子、原子的碰撞以及电子和离子的复合,由韧致辐射导致很强的连续光谱信号。随着时间的推移,由于等离子体的膨胀和冷却,连续谱快速衰减;而等离子体中电子与中性原子之间的非弹性碰撞使得处在激发态的原子布居增多,中性原子的分立谱线增强,然后随时间缓慢衰减。但是,与纳秒激光等离子体光谱的时间演化行为相比,飞秒激光等离子体的时间演化更快,连续背景信号强度较弱,等离子体的寿命也相对较短^[14]。并且,与文献[9]相比,随着激光脉宽的变短,等离子体的寿命进一步变短。

3.2 飞秒激光诱导 Ni 等离子体电子温度的时间演化

在激光诱导等离子体中,电子温度、电子密度以及发射光谱物种的粒子数密度是影响等离子体光谱的主要因素。其中发射光谱物种的粒子数密度取决于总的烧蚀量、电子温度以及等离子体的激发或电离程度;而样品材料的蒸发量取决于材料表面对激光能量的吸收效率、激光通量以及与等离子体电子密度相关的等离子体屏蔽。因此,等离子体的电子温度和电子密度是理解等离子体中解离、原子化、激发和电离等过程的重要参数。

在局部热平衡条件下,等离子体中发射谱线的

强度 I_λ 取决于等离子体中该元素相应激发态能级的粒子布居数,而谱线强度与等离子体中该物种总的数密度 C_s 遵循玻尔兹曼定律^[13]

$$I_\lambda = F \cdot C_s \frac{A_{ki} g_k}{U_s(T_e)} \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T_e}\right), \quad (1)$$

式中 I_λ 为分析谱线的积分强度, A_{ki} 为跃迁几率, g_k 为上能级的统计权重, E_k 为激发态能量, T_e 为电子温度, $U_s(T_e)$ 为配分函数, F 为取决于实验装置的实验常数。因此,属于相同原子的两条谱线 λ_1 和 λ_2 的强度为

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_1 g_1 \lambda_2}{A_2 g_2 \lambda_1} \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{k_B T_e}\right), \quad (2)$$

式中 A_1, A_2 分别为两条谱线的自发辐射跃迁几率, g_1, g_2 分别为能级 E_1 和 E_2 的简并度,取(2)式的对数,可得

$$\ln\left(\frac{I_1 \lambda_1}{g_1 A_1}\right) - \ln\left(\frac{I_2 \lambda_2}{g_2 A_2}\right) = -\frac{E_1 - E_2}{k_B T_e}, \quad (3)$$

(3)式表明同一原子两条谱线带有权重的相对强度的对数 $\ln[I_\lambda/(gA)]$ 的差值与相应的上态能级差成正比,从而作 $\ln[I_\lambda/(gA)] \sim E$ 图可得到一条直线,称为玻尔兹曼斜线,其斜率的倒数就是电子温度。

实验中,在激光能量为 1.71 mJ 情况下,选取了 430~530 nm 和 560~700 nm 波段范围内的 6 条谱线,分别计算了它们的相对积分强度,并根据这些光

谱线所对应激发态的光谱参数(如表 1 所示),拟合了不同延时下 Ni 原子光谱线强度与相应激发态能量相对应的玻尔兹曼斜线。图 3 给出了 110~510 ns 内 5 种延时情况下典型的玻尔兹曼斜线, R 为玻尔兹曼斜线性拟合的标准偏差。

表 1 Ni 原子 6 条谱线的光谱参数

Table 1 Spectral parameters of Ni atomic emission spectra

λ /nm	E_k /eV	$A_{ki}/10^5$	g_k
464.866	6.08	240	9
471.442	6.00	460	11
575.468	4.09	3.10	3
664.364	3.54	1.50	5
676.778	3.65	3.30	3
691.457	3.74	7.50	1

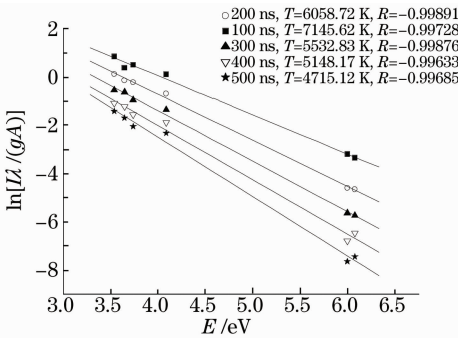


图 3 不同延时下 Ni 原子光谱线的 $\ln[I\lambda/(gA)] \sim E$ 图 (激光能量为 1.71 mJ)

Fig. 3 Curves between $\ln[I\lambda/(gA)]$ and E of Ni spectral line at different delay times (pulse energy: 1.71 mJ)

按上述方法,计算了 110~610 ns 延时范围内 11 个延时点情况下飞秒激光诱导 Ni 等离子体的电子温度,其时间演化行为如图 4 所示。结果显示,在激光能量为 1.71 mJ 时,Ni 等离子体的电子温度范围为 7500~4500 K,110 ns 时电子温度最高,其后随延时的增加电子温度逐渐减小。这主要是由于等

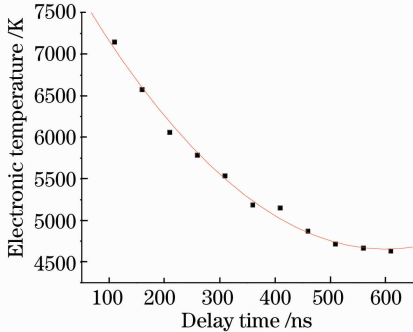


图 4 飞秒激光诱导 Ni 等离子体电子温度的时间演化 (激光能量为 1.71 mJ)

Fig. 4 Temporal behavior of the electron temperature of Ni plasmas induced by fs-laser (pulse energy: 1.71 mJ)

离子体形成以后迅速向外扩散,使得处在激发态的原子密度降低,导致随着延时的增加等离子体的电子温度逐渐减小。与纳秒激光诱导 Ni 等离子体相比(电子温度:12000~7500 K,延时 300 ns 以内上升较快,300 ns 延时附近最大^[14]),飞秒激光诱导等

3.3 等离子体中发射光谱线宽和线移的时间演化特性

在等离子体中,原子发射光谱线的线型与其所处的环境有非常复杂的关系,与电子密度、温度也有关系。谱线的主要展宽机制有多普勒和斯塔克展宽,理论计算表明激光等离子体中原子谱线的多普勒展宽一般为皮米量级,而本实验测量谱线的半峰全宽一般为几百皮米,因此可以忽略多普勒展宽。考虑到原子处于电子及离子的包围之中,因此电子、离子和激发态原子之间的长程库仑相互作用导致谱线的斯塔克展宽,其线型为洛伦兹线型,属于平方斯塔克展宽,斯塔克展宽包括相对于孤立原子发射谱线线宽的增大和波长的移动。电子与原子之间的相互作用是影响谱线斯塔克展宽的主要因素^[16,17]。

实验中,ICCD 的采样门宽设置为 30 ns,单脉冲激光能量为 1.71 mJ,调节 ICCD 的采样门使得探测相对于激光脉冲延时在 110~610 ns 范围内变化,得到的等离子体中 Ni 原子的时间分辨发射谱如图 2 所示。在图 2(a)中,选取了两条典型的谱线 464.866 nm 和 471.442 nm 来进行分析。

当延时大于 510 ns 时,谱线的斯塔克展宽(谱线的半峰全宽和线移)很小,可以认为此时不存在展宽,因此某延时下谱线的斯塔克增宽和线移的大小,可以由该延时下谱线的宽度和峰值波长分别扣除延时为 510 ns 时的谱线宽度和峰值波长得到。由此得到的不同延时下 Ni 原子 464.866 nm 和 471.442 nm 发射谱线的斯塔克增宽和线移,实验测定的两条谱线的斯塔克增宽和线移的时间演化情况如图 5 所示。

实验结果表明,在相同的环境和位置不变的条件下,随着相对激光脉冲延时的增加,谱线的斯塔克展宽和线移逐渐减小,并且在等离子体形成的初期(210 ns 以内),谱线的斯塔克展宽和线移变化较为激烈,在延时 210 ns 以后,变化较为平缓。这与纳秒激光诱导 Ni 等离子体中 Ni 原子谱线的情况也有所不同^[14]。

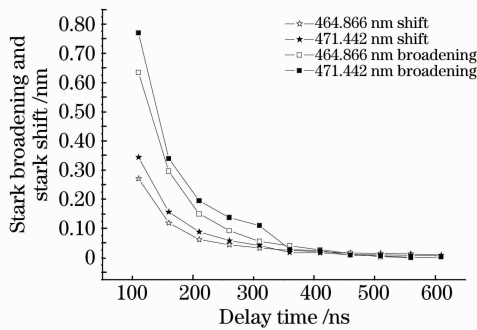


图 5 不同延时下的斯塔克线移和展宽
(激光能量为 1.71 mJ)

Fig. 5 Stark broadening and Stark shift at different delay times (pulse energy: 1.71 mJ)

4 结 论

在 30 fs 脉宽, 1.71 mJ 的单脉冲能量飞秒激光作用下, 测定了飞秒激光等离子体中 Ni 原子时间分辨、空间积分的发射光谱, 由此研究了等离子体电子温度及其时间演化行为。结果表明, 延时在 110~610 ns 范围变化时, 等离子体中的电子温度变化范围为 7500~4500 K。同时, 实验还得到了等离子体中 Ni 原子谱线斯塔克展宽和线移的时间演化特性。与纳秒激光诱导等离子体相比, 飞秒激光等离子体的电子温度数值较小, 等离子体的寿命较短, 且等离子体的特性参数随时间演化更快。

参 考 文 献

- 1 R. Fantoni, L. Caneve, F. Colao *et al.*. Methodologies for laboratory laser induced breakdown spectroscopy semi-quantitative and quantitative analysis — a review [J]. *Spectrochimica Acta, Part B*, 2008, **63**(10): 1097~1108
- 2 Xu Hongguang, Guan Shicheng, Fu Yuanxia *et al.*. Laser induced breakdown spectroscopy of the trace metal element Pb in soil [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(4): 577~581
许洪光, 管士成, 傅院霞等. 土壤中微量重金属元素 Pb 的激光诱导击穿谱[J]. *中国激光*, 2007, **34**(4): 577~581
- 3 S. Klein, T. Stratoudaki, Y. Marakis *et al.*. Comparative study of different wavelengths from IR to UV applied to clean sandstone [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2000, **157**(1-2): 1~6
- 4 L. M. Cabalin, J. J. Laserna. Experimental determination of laser induced breakdown thresholds of metals under nanosecond Q-switched laser operation [J]. *Spectrochimica Acta, Part B*, 1998, **53**(5): 723~730

- 5 B. Le Drogoff, J. Margot, F. Vidal *et al.*. Influence of the laser pulse duration on laserproduced plasma properties [J]. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2004, **13**(2): 223~230
- 6 J. A. Aguilera, C. Aragon. Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions. comparison of local and spatially integrated measurements [J]. *Spectrochimica Acta, Part B*, 2004, **59**(12): 1861~1876
- 7 A. Alonso-Medina. Experimental determination of the Stark widths of Pb I spectral lines in a laser-induced plasma [J]. *Spectrochimica Acta, Part B*, 2008, **63**(5): 598~602
- 8 Tang Xiaoshuan, Li Chunyan, Zhu Guanglai *et al.*. Experimental investigation on the electron density and electron temperature of laser-induced Al plasmas [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(6): 687~692
唐晓闫, 李春燕, 朱光来等. 激光诱导 Al 等离子体中电子密度和温度的实验研究[J]. *中国激光*, 2004, **31**(6): 687~692
- 9 A. Elhassan, A. Giakoumaki, D. Anglos *et al.*. Nanosecond and femtosecond laser induced breakdown spectroscopic analysis of bronze alloys [J]. *Spectrochimica Acta, Part B*, 2008, **63**(4): 504~511
- 10 Wang Guangchang, Zheng Zhijian. Transition radiation from the surface in femtosecond laser interaction with solid targets [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(4): 524~528
王光昶, 郑志坚. 飞秒激光与固体靶相互作用中背表面的渡越辐射[J]. *中国激光*, 2008, **35**(4): 524~528
- 11 Han Zehua, Zhou Changhe, Dai Enwen *et al.*. Micromachining with polarized light femtosecond double pulses [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(5): 768~771
韩泽华, 周常河, 戴恩文等. 偏振光飞秒双脉冲微加工[J]. *中国激光*, 2008, **35**(5): 768~771
- 12 W. Liu, H. L. Xu, G. Méjean *et al.*. Efficient non-gated remote filament-induced breakdown spectroscopy of metallic sample [J]. *Spectrochimica Acta, Part B*, 2007, **62**(1): 76~81
- 13 H. L. Xua, J. Bernhardt, P. Mathieu *et al.*. Understanding the advantage of remote femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy of metallic targets [J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, **101**(3): 033124
- 14 Zhang Shanshan, Du Chuanmei, Fang Xia *et al.*. An investigation on the time evolution of the electron temperature and the electron densities in laser-induced Ni plasmas [J]. *Chinese J. Atomic and Molecular Physics*, 2008, **25**(4): 911~915
章姗姗, 杜传梅, 方霞等. 激光诱导 Ni 等离子体电子温度、电子密度的时间演化特性研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2008, **25**(4): 911~915
- 15 B. Le Drogoff, J. Margot, M. Chaker *et al.*. Temporal characterization of femtosecond laser pulses induced plasma for spectrochemical analysis of aluminum alloys [J]. *Spectrochimica Acta, Part B*, 2001, **56**(6): 987~1002
- 16 K. Dittlich, R. Wennrich. Laser vaporization in atomic spectroscopy-review [J]. *Prog. Analyt. Atom. Spectrosc.*, 1984, **7**(2): 139~198
- 17 Z. Andreic. Dynamics of aluminum plasma produced by a nitrogen laser[J]. *Physica Scripta*, 1993, **48**(3): 331~339