

# 纳秒激光烧蚀光学玻璃的等离子体发射光谱特性

高 勋<sup>1</sup> 宋晓伟<sup>1</sup> 郭凯敏<sup>1,2</sup> 李海军<sup>1</sup> 林景全<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>长春理工大学理学院, 吉林 长春 130022  
<sup>2</sup>包头师范学院物理科学与技术学院, 内蒙古 包头 014030)

**摘要** 对波长 355 nm, 脉宽 5 ns 的激光脉冲烧蚀空气中光学玻璃产生的等离子体发射光谱进行了时间和空间分辨研究。结果表明, 在等离子体羽膨胀初期(小于 200 ns 时间范围内), 等离子体发射光谱主要由连续光谱构成。此后, 连续光谱强度逐渐减弱, 线状光谱开始占主导地位。实验表明, 由于存在等离子体屏蔽效应, 脉冲能量大于 35 mJ 后, 光谱线强度开始减弱。由时间分辨发射光谱发现, 在等离子体羽膨胀过程中等离子体辐射波长(以 Si I 390.6 nm 为例)存在红移现象, 波长红移量随时间演化呈二次指数衰减。

**关键词** 光谱学; 脉冲激光烧蚀; 等离子体发射光谱; 谱线强度; 光谱红移

中图分类号 O433.4 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201138.0315002

## Optical Emission Spectral Characteristics of Glass Plasma Induced by Nanosecond Laser Pulse

Gao Xun<sup>1</sup> Song Xiaowei<sup>1</sup> Guo Kaimin<sup>1,2</sup> Li Haijun<sup>1</sup> Lin Jingquan<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China)  
(<sup>2</sup>School of Physical Science and Technology, Baotou Teachers College, Baotou, Nei Monggol 014030, China)

**Abstract** The time and space resolved optical emission spectroscopy (OES) of optical glass plasma produced by nanosecond laser pulse (wavelength of 355 nm and pulse width of 5 ns) in air are investigated in this paper. Results show that OES is mainly consisted of continuous spectrum at the early stage of plasma expansion (within the first 200 ns) and the continuous spectrum weakens gradually while the line spectrum becomes dominating. The spectral intensity decreases when the ablated pulse energy increases more than 35 mJ for the existence of the plasma shielding. The wavelength red-shift of Si I 390.6 nm, which has a second order exponential decay with delay time, has been found based on the time-resolved emission spectroscopy.

**Key words** spectroscopy; pulsed laser ablation; plasma emission spectroscopy; spectral line intensity; spectral line red-shift

**OCIS codes** 300.0300; 020.3090; 300.6365; 300.6170

## 1 引 言

近年来, 纳秒脉冲激光烧蚀(PLA)在纳米颗粒制备、团簇产生和激光诱导击穿光谱技术等领域有着广泛的应用<sup>[1~5]</sup>。脉冲激光烧蚀产生的等离子体及其演变涉及一系列复杂的膨胀动力学过程, 靶材的性质、所处的背景气体及其压强、激光参数(如波长、脉冲宽度、能量密度等)等因素均对等离子体的

形成、性质及其膨胀演变过程有一定的影响<sup>[6,7]</sup>。等离子体的形成、膨胀、减弱到消失的演变过程可以根据等离子体羽中的原子和离子发射光谱随时间的变化给出, 所以发射光谱测量是研究激光等离子体及其动力学的主要手段之一, 具有重要的研究价值。

国内外在纳秒激光烧蚀方面主要进行了不同激光波长、激光脉宽对不同气氛环境下的金属、电介

收稿日期: 2010-07-15; 收到修改稿日期: 2010-11-08

基金项目: 国家自然科学基金(60978014)、吉林省科技厅基金(20090523, 20100168)和吉林省教育厅基金([2008]296, 297)资助课题。

作者简介: 高 勋(1978—), 男, 博士, 讲师, 主要从事脉冲激光烧蚀机理和等离子体发射光谱等方面的研究。

E-mail: lasercust@yahoo.com.cn

质、聚合物和陶瓷等的实验和理论研究<sup>[4~11]</sup>。由于光学玻璃的成分较多,在激光烧蚀过程中等离子体羽膨胀过程非常复杂,所以对于光学玻璃的烧蚀研究较少。到目前为止,光学玻璃的脉冲烧蚀机制不是十分清楚,需要进一步的实验和理论研究。本文利用纳秒 Nd<sup>3+</sup>:YAG 激光器的三倍频 355 nm 激光烧蚀光学玻璃喷射产生等离子体羽,测量等离子体羽的时间和空间分辨发射光谱,分析光学玻璃中不同成分发射光谱的时空演化过程以及随脉冲激光能量的变化。

## 2 实验装置

脉冲激光烧蚀的实验装置如图 1 所示,实验用 Nd<sup>3+</sup>:YAG 激光器输出的激光脉冲(波长 355 nm,脉宽 5 ns,重复频率 10 Hz)经激光能量衰减系统(由半波片和格兰棱镜组成)由石英透镜(焦距 100 mm)垂直聚焦到 K8 光学玻璃靶材上,激光脉冲能量为 40 mJ,样品表面的聚焦光斑直径约 0.2 mm。K8 光学玻璃的直径为 20 mm,厚度为 3 mm,利用丙酮和甲醛混合液对玻璃表面清洁处理。K8 光学玻璃固定在绕轴匀速转动的步进电机上,保证每一个激光脉冲烧蚀样品的不同位置,避免表面烧蚀融化环境对等离子体发射光谱的影响。实验在 101.325 kPa 的空气环境中进行。

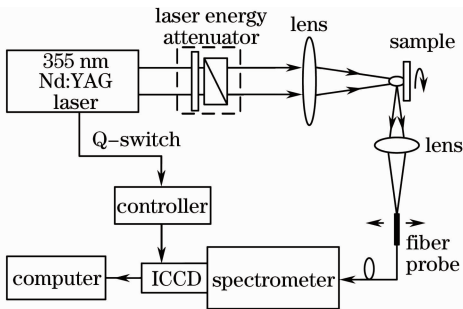


图 1 激光烧蚀光学玻璃实验装置

Fig. 1 Experimental setup of laser ablating optical glass

激光烧蚀 K8 光学玻璃产生的等离子体发射光谱由平凸石英透镜(焦距 70 mm)1:1.5 成像收集,光谱信号由光纤探头传输经光纤适配器进入光栅光谱仪(Spectra Pro500i,美国 PI 公司),通过光栅(1200 line/mm)分光后由 ICCD(1024 pixel × 256 pixel,PI 公司)探测输出,系统的光谱分辨率为 0.05 nm,探测 380~420 nm 范围内的等离子体发射光谱。Nd<sup>3+</sup>:YAG 激光器的 Q 开关信号作为 ICCD 探测器的同步触发信号,控制 ICCD 探测器门打开时间和时间延时,时间延时以数字示波器检测

为准,可进行等离子体发射光谱的时间分辨测量,ICCD 取样门宽为 10 ns。光纤探头固定在与等离子体膨胀方向平行的三维平移台上,沿着等离子体羽膨胀方向,探测距离靶面不同位置处的等离子体发射光谱,进行等离子体发射光谱的空间分辨,空间分辨率约为 10 μm。

## 3 实验结果与讨论

利用 ICCD 光栅光谱仪探测 K8 玻璃产生的在 380~420 nm 波长范围内的等离子体时间分辨(距离靶表面 2.78 mm 处)和空间分辨发射光谱(在延时时间 907 ns 时)如图 2,3 所示。从图 2 可以看出等离子体发射光谱为原子或离子辐射的线状光谱并叠加在一个随时间强度变化的连续辐射背景上。连续背景辐射主要为入射激光脉冲后沿与激光脉冲前沿烧蚀产生的等离子体造成的韧致辐射及等离子体内部的粒子碰撞、离子-电子复合辐射构成<sup>[12,13]</sup>,持续时间约为 200 ns。等离子体羽膨胀初期,由于韧致辐射和复合过程的存在,等离子体羽辐射中连续光谱占主导,离子谱线和原子谱线强度较弱;随着时间的增加,连续光谱减弱,离子谱线和原子谱线等多条线状光谱开始显现,光谱强度随延时时间增加先增强,后逐渐减小直至消失。另外由图 2 可知,在等离子体羽膨胀初期(200 ns 时间内),由于烧蚀产生的高能电子与空气中的氮原子碰撞发生碰撞级联电离效应<sup>[9]</sup>,出现了 N II 399.5 nm 的离子发射谱线。由光学玻璃的等离子体空间分辨发射光谱(图 3)可知光学玻璃内不同物质成分的等离子体发射光谱在等离子体膨胀方向上的空间演化过程不同,当激光脉冲延时为 907 ns 时,Si I 390.6 nm 原子谱线距离靶面约为 2.78 mm 处光谱强度最大,而 Ca II 396.8 nm 离子谱线距离靶面约为 4 mm 处光谱强度最大。

光学玻璃内不同物质成分的等离子体发射光谱谱线强度在等离子体膨胀方向上的空间演化过程不同,在延时时间 907 ns 时由测得的空间分辨发射光谱得到光谱线 Si II 385.6 nm, Si I 390.6 nm, Ca II 393.4 nm, Ca II 396.8 nm 和 Si II 413.1 nm 的谱线强度空间演化如图 4 所示。由图 4 可知, Ca II 393.4 nm 和 Ca II 396.8 nm 光谱强度随距离变化显著,而其他光谱线强度的空间变化相对较小。可能的物理解释是: Si 原子的电离能为 16.34 eV,而 Ca 原子的电离能为 6.11 eV,相对于 K8 玻璃中所含其他元素的电离能小。当激光脉冲辐照到靶表面

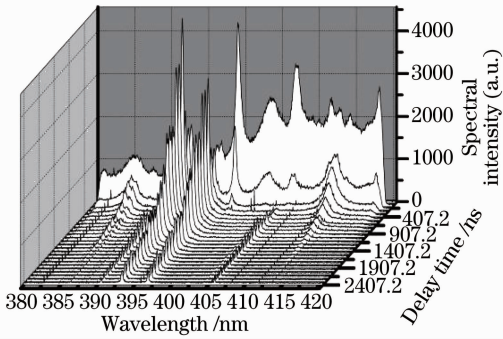


图 2 等离子体时间分辨发射光谱

Fig. 2 Time-resolved plasma emission spectroscopy

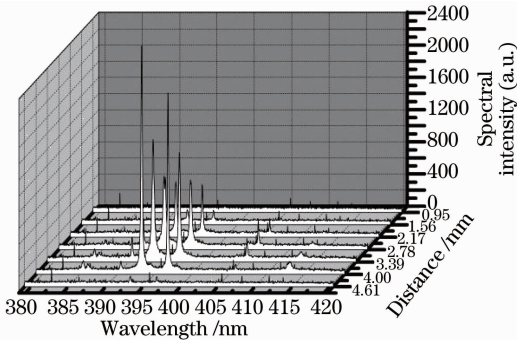


图 3 等离子体空间分辨发射光谱

Fig. 3 Spatial-resolved plasma emission spectroscopy

上时, Ca 原子比 Si 原子易失去电子, 因此 Ca 原子比 Si 原子先产生电离。在激光烧蚀过程中, 光学玻璃内 Ca 原子的电离数目要大于 Si 原子的电离数目, 造成在相同的等离子体羽膨胀位置处 Ca II 谱线强度要大于 Si II 谱线强度。

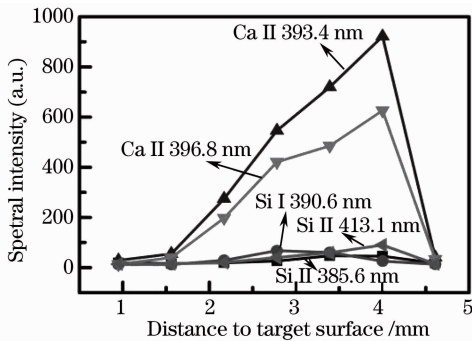


图 4 不同谱线强度随空间距离的变化

Fig. 4 Spectral intensity variation with the distance

在等离子体羽膨胀过程中, 由于等离子体羽体内存在复合过程, 原子谱线和离子谱线表现出不同的随时间变化趋势, 探测距离光学玻璃表面 2.78 mm 处, 玻璃内 Si II 413.1 nm 光谱强度和 Si I 390.6 nm 光谱强度随延时的变化如图 5, 6 所示。从图 5, 6 可知, Si II 413.1 nm 离子谱线强度在羽体膨胀 250 ns 时达到最大值, 而 Si I 390.6 nm 原子谱

线强度在羽体膨胀 1000 ns 时达到最大值。随延时的不断增大, 等离子体发射光谱谱线强度降低并消失, Si II 离子谱线持续时间约 1900 ns, 而 Si I 原子谱线持续时间远远大于 2000 ns。原子谱线和离子谱线表现出不同时间演化过程的物理解释为: 在等离子体羽膨胀过程中, 由于存在电子-离子复合过程, 在激发过程中离子与电离产生的电子发生复合而形成原子<sup>[14]</sup>, 随着时间的增加, 离子数目降低, 原子数目增加, 因此 250 ns 延时后离子谱线强度下降, 而原子谱线强度快速增加, 直到 1000 ns 时达到峰值。由于等离子体羽的空间膨胀导致羽体内原子密度降低, 在延时 1000 ns 后原子谱线强度下降。所以等离子体羽膨胀过程中存在的复合过程导致了离子谱线强度和原子谱线强度的时间演化过程不同。

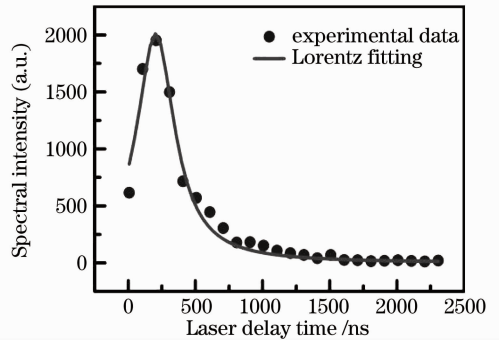


图 5 Si II 413.1 nm 光谱强度随延时的变化

Fig. 5 Spectral intensity of Si II 413.1 nm variation with delay time

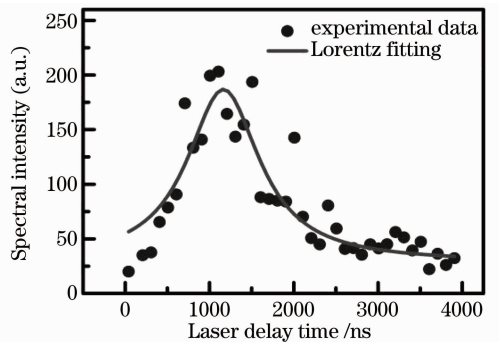


图 6 Si I 390.6 nm 光谱强度随延时的变化

Fig. 6 Spectral intensity of Si I 390.6 nm variation with delay time

激光烧蚀的等离子体特性与烧蚀激光脉冲能量有一定的依赖关系。烧蚀激光脉冲能量分别为 25, 35 和 45 mJ 时, 探测距离光学玻璃表面 2.78 mm 处, 延时时间 907 ns 的等离子体发射光谱的强度变化如图 7 所示。发现 Si I 390.6 nm, Ca II 393.4 nm, Ca II 396.8 nm 和 N II 405.8 nm 的谱

线强度先随激光脉冲能量的增大而增大,后又随激光脉冲能量的增大而减小。这是因为在纳秒激光烧蚀过程中,在激光脉冲能量较大的情况下,脉冲前沿的能量足以使光学玻璃产生等离子体羽,当等离子体羽内电子密度比较大时,等离子体羽与入射激光脉冲相互作用,吸收大部分入射激光脉冲能量,产生较强的连续光谱辐射,辐照到光学玻璃表面的激光脉冲能量减弱,造成等离子体发射光谱谱线强度下降,出现等离子体对入射激光的屏蔽现象。

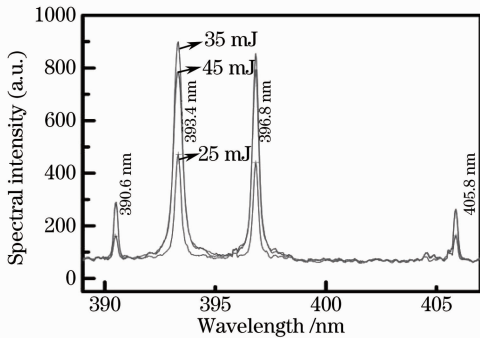


图 7 发射光谱谱线强度随能量的变化

Fig. 7 Spectral intensity variation with pulse energy

在实验过程中,根据探测的 K8 光学玻璃的等离子体时间分辨发射光谱,发现烧蚀光学玻璃产生的等离子体发射光谱(以 Si I 390.6 nm 为例)存在波长红移现象。从美国国家技术标准研究局(NIST)的光谱数据库中可知标准大气压下 Si I 原子的谱线波长为 390.6 nm,以此为对比标准,将不同延时时间的发射光谱波长  $\lambda_i (i=1, 2, 3, \dots)$  与其做差值,得出  $\Delta\lambda$ , 即  $\Delta\lambda = \lambda_i - \lambda_0$ 。Si I 390.6 nm 的波长红移量  $\Delta\lambda$  的时间演化曲线如图 8 所示。随着延时时间的增加, K8 玻璃中的硅原子谱线的中心波长值逐渐减小,在 7~2407 ns 的等离子体羽膨胀过程中, Si I 原子的谱线波长由 390.93 nm 逐渐偏移至 390.62 nm,谱线红移量存在二次指数衰减变化。

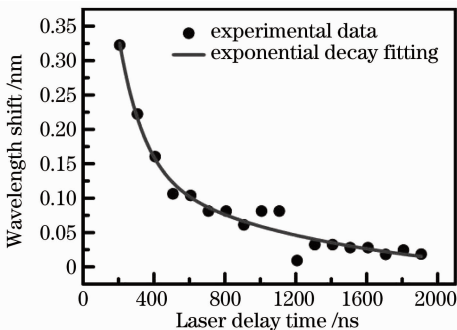


图 8 Si I 390.6 nm 谱线波长移动的时间演化

Fig. 8 Spectral line shift Si I 390.6 nm variation with delay time

脉冲激光烧蚀过程中引起谱线红移的原因主要为等离子体羽体内自由电子建立的电场引起的谱线斯塔克加宽效应。由于 PLA 产生的等离子体内电子密度高达  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  以上<sup>[9,10,15]</sup>,高密度的自由电子建立的电场导致谱线产生斯塔克加宽,引起原子能级间隔改变,从而产生谱线红移。文献[9,10]认为纳秒激光烧蚀产生的等离子体羽膨胀过程中,等离子体内电子密度随时间延时呈现二次指数衰减变化,因此在等离子体羽膨胀过程中谱线红移量也存在二次指数衰减变化。

## 4 结 论

对纳秒三倍频 Nd:YAG 激光烧蚀 K8 光学玻璃产生的时间分辨和空间分辨等离子体发射光谱进行了研究。在等离子体羽膨胀初期,由于存在韧致辐射和电子-离子的复合过程,发射光谱存在较强的连续背景光辐射,随着羽体向外膨胀,连续背景光辐射减弱,原子发射光谱和离子发射光谱的谱线强度均随激光延时先增加后下降。根据空间分辨发射光谱对 K8 光学玻璃内的 Ca 和 Si 元素的谱线强度空间分布进行分析,发现在相同的激光烧蚀条件下, Ca 元素的谱线强度大于 Si 元素的谱线强度。由于在纳秒激光烧蚀情况下存在等离子体屏蔽效应,等离子体发射光谱谱线强度随脉冲能量密度增加先增加后减弱。实验结果表明,在等离子体羽膨胀过程中,发射光谱线存在红移现象,并随激光延时存在二次指数衰减关系。

## 参 考 文 献

- David B. Geohagan, Alex A. Puzosky, Gerd Duscher *et al.*. Time-resolved imaging of gas phase nanoparticle synthesis by laser ablation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72** (23): 2987~2989
- P. M. Ossi, A. Bailini. Cluster growth in an ablation plume propagating through a buffer Gas[J]. *Appl. Phys. A.*, 2008, **93**(3): 645~650
- D. A. Rusak, B. C. Castle, B. W. Smith *et al.*. Fundamentals and applications of laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1997, **27**(4): 257~290
- Li Jie, Lu Jidong, Lin Zhaoxiang *et al.*. Experimental analysis of spectra of metallic elements in solid samples by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(11): 2882~2887
- 李捷, 陆继东, 林兆祥等. 激光诱导击穿固体样品中金属元素光谱的实验研究[J]. *中国激光*, 2009, **36**(11): 2882~2887
- Sun Lanxiang, Yu Haibin, Cong Zhibo *et al.*. Quantitative analysis of Mn and Si of steels by laser-induced breakdown spectroscopy combined with neural networks [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(9): 2757~2765
- 孙兰香, 于海斌, 丛智博等. 激光诱导击穿光谱技术结合神经网络定量分析钢中的 Mn 和 Si [J]. *光学学报*, 2010, **30**(9):

2757~2765

- 6 Zhaoyang Chen, Annemie Bogaerts. Laser ablation of Cu and plume expansion into 1 atm ambient gas[J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**(6): 063305
- 7 A. Borowieca, H. F. Tiedje, H. K. Haugen. Wavelength dependence of the single pulse femtosecond laser ablation threshold of indium phosphide in the 400~2050 nm range[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **243**(1-4): 129~137
- 8 Cong Ran, Zhang Baohua, Fan Jianmei *et al.*. Experimental investigation on time and spatial evolution of emission spectra of Al atom in laser-induced plasmas[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(9): 2594~2600  
从 然, 张保华, 樊建梅 等. 激光诱导等离子体中 Al 原子发射光谱的时间、空间演化特性实验研究[J]. *光学学报*, 2009, **29**(9): 2594~2600
- 9 Gao Xun, Jin Mingxing, Ding Dajun *et al.*. Characteristic study of plasma plume produced by nanosecond pulsed laser ablation of silicon using optical emission spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, **30**(6): 1657~1662  
高 勋, 金明星, 丁大军 等. 发射光谱法研究纳秒激光烧蚀硅等离子体特性[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, **30**(6): 1657~1662
- 10 Gao Xun, Guo Kaimin, Song Xiaowei *et al.*. Plasma characteristics of metal Fe ablated by pulsed laser[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(3): 877~881  
高 勋, 郭凯敏, 宋晓伟 等. 激光烧蚀铁靶的等离子体特性[J]. *中国激光*, 2010, **37**(3): 877~881
- 11 Maria Margaretha Suliyanti, Sar Sardy, Anung Kusnowo *et al.*. Plasma emission induced by an Nd-YAG laser at low pressure on solid organic sample, its mechanism, and analytical application [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**(5): 053305
- 12 M. H. Hong, Y. F. Lu, S. K. Bong. Time-resolved plasma emission spectrum analyses at the early stage of laser ablation[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2000, **154-155**: 196~200
- 13 Y. Yamagata, A. Sharma, J. Narayan *et al.*. Optical emission study of ablation plasma plume in the preparation of diamond-like carbon films by KrF excimer laser[J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, **86**(8): 4154~4159
- 14 A. Santagata, V. Marotta, S. Orlando *et al.*. Emission spectroscopy of aluminum nitride plasma plume induced by ultra-short pulsed laser ablation [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2003, **208-209**: 101~106
- 15 Hoe Nguyen, Michel Koenig, Djamel Benredjem *et al.*. Atomic structure and polarization line shift in dense and hot plasmas[J]. *Phys. Rev. A*, 1986, **33**(2): 1279~1290