

飞秒激光诱导 Zn 等离子体发射光谱时间演化特性

孙艳娜¹ 满宝元¹ 高 勋² 林景全² 杨 诚¹ 刘 栋¹ 李菲菲¹ 陈传松¹

¹山东师范大学物理与电子科学学院, 山东 济南 250014

²长春理工大学理学院, 吉林 长春 130022

摘要 利用增强电荷耦合器(ICCD)光谱探测系统对飞秒激光诱导的 Zn 等离子体发射光谱进行时间分辨的采集和分析,研究飞秒激光等离子体光谱及其参量的时间演化特性。分析 Zn 等离子体的连续谱和特征谱的谱线强度随时间的演化,发现连续谱先出现且寿命只有 100 ns,随后出现特征谱,对应于不同跃迁的谱强度不同。同时由谱线的展宽和强度及其跃迁能级的相关参数等得到电子密度和温度随时间的演化规律。对谱线频移进行了分析,研究发现在等离子体膨胀初期 Zn 原子特征谱线(ZnI) 481.0 nm 的特征谱线存在较大红移,可达到 0.23 nm,延时 300 ns 后,红移变得很小。频移随电子密度的变化近似呈线性关系。

关键词 光谱学; 飞秒激光; 等离子体光谱; 时间演化; 频移

中图分类号 O433; O562

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201643.0115002

Time Evolution Characteristics of Zn Plasma Spectra Induced by Femtosecond Laser

Sun Yanna¹ Man Baoyuan¹ Gao Xun² Lin Jingquan² Yang Cheng¹ Liu Dong¹
Li Feifei¹ Chen Chuansong¹

¹School of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan, Shandong 250014, China

²College of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China

Abstract Time-resolved spectra of Zn plasma induced by a femtosecond laser are acquired and analyzed with an intensified charge-coupled device (ICCD) spectral system. The time-evolution characteristics of the plasma spectra and parameters are investigated. Through analyzing the continuous and characteristic spectra of the Zn plasma, it is found that the continuous spectrum appears firstly and its life time is only about 100 ns, subsequently the characteristic spectrum emerges. The different characteristic spectra show different intensities. Meanwhile the evolution regularities of the electron density and temperature are obtained. Furthermore, the line shift of the spectrum at 481.0 nm is analyzed. The results show that there are red shifts for the spectrum at the original region and its maximum value is up to 0.23 nm. Then the red shift becomes quite small after 300 ns. The line shift changes with the electron density almost linearly.

Key words spectroscopy; femtosecond laser; plasma spectra; time evolution; line shift

OCIS codes 300.2140; 300.3700; 300.6170; 300.6365; 300.6500

1 引 言

飞秒激光诱导等离子体在痕量元素含量分析、团簇和薄膜制备、材料表面改性以及微加工等领域都得到了广泛的应用^[1-5]。其动力学信息可通过对内部粒子发射的特征谱线随时间和空间的演化分析来获得,如等离子体的膨胀速度^[6]、温度和电子密度^[7-8],以及相关原子或离子能级的移动^[9-11]等。这些信息对于在实际应

收稿日期: 2015-08-10; 收到修改稿日期: 2015-09-23

基金项目: 国家自然科学基金(11274204, 11474187)

作者简介: 孙艳娜(1990—),女,硕士研究生,主要从事激光等离子体光谱方面的研究。E-mail: 1322459590@qq.com

导师简介: 陈传松(1968—),男,博士,副教授,硕士生导师,主要从事激光与物质相互作用方面的研究。

E-mail: chencs@sdnu.edu.cn(通信联系人)

用中激光等离子体的控制是非常重要的。研究了大气环境中利用飞秒激光烧蚀Zn靶产生的等离子体光谱随时间的演化特性,得到了等离子体温度、电子密度以及谱线频移随时间的演化规律。

2 实验装置

利用发射光谱法来研究飞秒激光诱导Zn等离子体的光谱特性^[12]。实验采用美国Coherent公司生产的飞秒激光放大系统。激光脉冲波长为800 nm,脉宽为100 fs,重复频率为1 kHz。利用激光能量的衰减系统调节激光脉冲能量。激光脉冲经平面凸透镜($f=200$ mm)垂直聚焦到Zn(50 mm×50 mm×5 mm)样品表面。样品固定在绕轴匀速转动的步进电机的平台上,每个激光脉冲对样品的不同位置进行烧蚀。实验中所使用的飞秒激光脉冲能量为1.35 mJ。等离子体发射光谱由位于垂直入射激光束方向的凸透镜按1:3成像收集。光谱信号经光纤探头进入光栅光谱仪,分光后由增强电荷耦合器(ICCD)探测输出。利用Q开关信号同步触发ICCD探测器,通过计算机和脉冲触发器控制ICCD的时间延时。把飞秒激光脉冲到达Zn靶的时刻设为延时零点。光纤探头固定在三维平移台上,可对等离子体内不同空间位置的发射光谱进行探测,空间光谱分辨率为10 μ m。

3 实验结果与分析

3.1 等离子体光谱强度随时间的演化

在1.35 mJ能量下,等离子体发射光谱的时间演化如图1所示。从图中可以看到,在等离子体形成的最初阶段,由于电子的韧致辐射,等离子体光谱为较强的连续谱,大约100 ns后连续谱强度几乎降为零。30 ns后出现Zn原子的特征光谱,这些线状谱叠加在连续谱上;在30~135 ns内由于等离子体中电子与Zn原子之间的非弹性碰撞以及电子与Zn离子的复合,使得处于激发态(4s5s 3S_1)的原子布居增多,导致从该激发态向3个下能级(4s4p 3P_0 、4s4p 3P_1 、4s4p 3P_2)跃迁的谱线(468.0、472.2、481.0 nm)逐渐增强,在135 ns时,原子谱线强度达到最大;此后,随着等离子体的膨胀,等离子体中的电子密度和温度减小,等离子体中粒子之间碰撞减弱,原子处于激发态的布居减少,致使谱线强度减小,其展宽也逐渐变小;1500 ns后等离子体发射光谱基本消失。

图1 (a) 165 ns和(b) 1450 ns内Zn等离子体发射光谱的时间演化

Fig.1 Time-resolved emission spectra of Zn plasma within (a) 165 ns and (b) 1450 ns

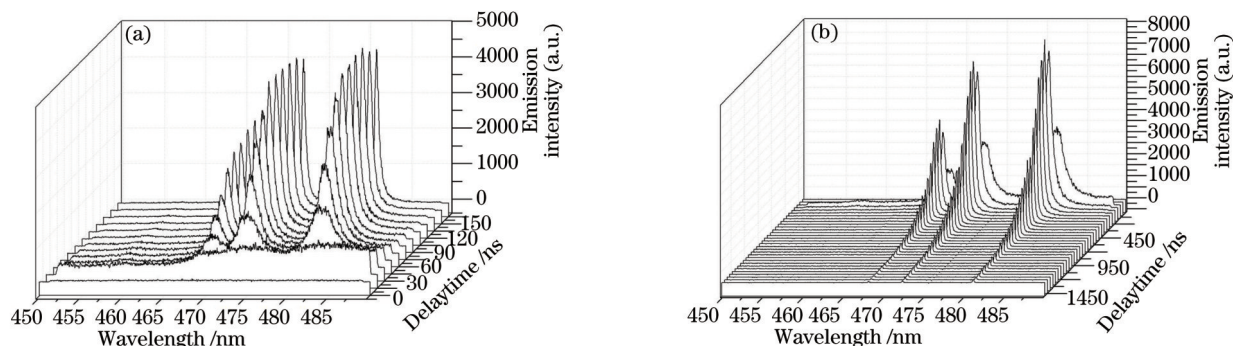


图2为1.35 mJ能量下Zn原子3条谱线强度随时间的演化。从图中可以看出,同一时刻481.0 nm的光谱强度最大,468.0 nm的光谱强度最小。这3条谱线的上能级相同,481.0 nm的谱线对应的跃迁几率最大,而468.0 nm的谱线对应的跃迁几率最小,具体数据见表1。

3.2 电子密度和温度随时间的演化

假设等离子体是光学薄的且处在局域热力学平衡状态,电子密度与谱线的半峰全宽有以下关系^[13]:

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2\omega\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right) + 3.5A\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right)^{1/4}\left[1 - \frac{3}{4}N_D^{-1/3}\right] \times \omega\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right), \quad (1)$$

式中 $\Delta\lambda_{1/2}$ 为谱线的半峰全宽, ω 为电子碰撞参数, A 为离子展宽参数, N_e 为电子密度, N_D 为德拜半球内的粒子数。(1)式右侧第一项是电子展宽的贡献,第二项是离子展宽的贡献,由于离子展宽对展宽的贡献远小于电

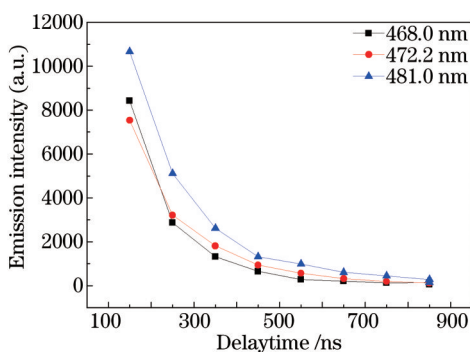


图 2 Zn 原子 468.0、472.2、481.0 nm 的光谱强度随时间的演化

Fig.2 Time-resolved emission intensities of Zn with wavelengths of 468.0, 472.2, 481.0 nm

表 1 Zn 原子特征谱线的跃迁能级参数

Table 1 Characteristic spectral parameters of Zn energy level

Wavelength λ /nm	Transition	Statistical weight		Transition probability $A/(10^8 \text{ s}^{-1})$	Energy of upper level E_k/cm^{-1}
		g_k	g_i		
328.2	$4s4d\ ^3D_1$	3	1	0.86	62768.77
	$\rightarrow 4s4p\ ^3P_0$				
330.3	$4s4d\ ^3D_2$	5	3	1.07	62772.00
	$\rightarrow 4s4p\ ^3P_1$				
334.5	$4s4d\ ^3D_3$	7	5	1.50	62776.95
	$\rightarrow 4s4p\ ^3P_2$				
468.0	$4s5s\ ^3S_1$	3	1	0.15	53672.24
	$\rightarrow 4s4p\ ^3P_0$				
472.2	$4s5s\ ^3S_1$	3	3	0.45	53672.24
	$\rightarrow 4s4p\ ^3P_1$				
481.0	$4s5s\ ^3S_1$	3	5	0.70	53672.24
	$\rightarrow 4s4p\ ^3P_2$				

子展宽,可将其忽略不计,则(1)式简化为

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2\omega \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right). \quad (2)$$

用 Zn 原子特征谱线(ZnI) 481.0 nm 谱线的展宽来计算等离子体的电子密度,这里 ω 取 0.125 nm¹⁴¹。利用(2)式计算得到电子密度随时间的演化如图 3 所示。由于电子碰撞参数 ω 和拟合得出的半峰全宽 $\Delta\lambda_{1/2}$ 的不确定性,电子密度存在 $\pm 10\%$ 的误差。在 150 ns 时电子密度为 $3.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$,在 850 ns 时降至 $0.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$,其变化速率先快后慢。这与等离子体开始时的膨胀速度大而后速度逐渐减小是一致的。

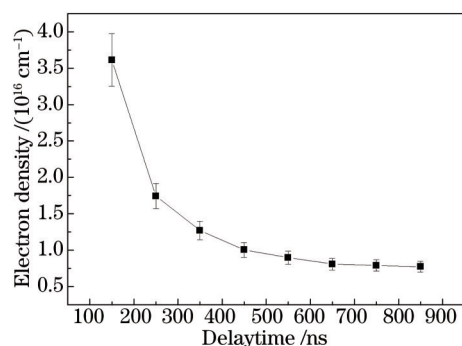


图 3 Zn 等离子体的电子密度随时间的演化过程

Fig.3 Time-resolved electron density of Zn plasma

光谱法测量等离子体的电子温度是基于等离子体在每一个小体积元中满足局域热力学平衡,在该近似下,原子或离子束缚态满足玻尔兹曼分布,则^[15]

$$\ln\left(\frac{I_{ik}\lambda_{ik}}{A_{ik}g_i}\right) = \ln\left(\frac{N}{Z}\right) - \left(\frac{E_k}{kT_e}\right), \quad (3)$$

式中 I_{ik} 、 λ_{ik} 、 A_{ik} 、 g_i 、 E_k 分别表示谱线强度、中心波长、跃迁几率、统计权重、上能级能量。 k 为玻尔兹曼常数。以 $\ln(I_{ik}\lambda_{ik}/g_iA_{ik})$ 项为纵坐标,以 E_k 为横坐标画出坐标图,其斜率的倒数即为电子温度 T_e 。

利用 Boltzman 图解法计算得到电子温度随时间的演化如图 4 所示。由于跃迁几率 A 和谱线积分强度 I 以及线性拟合求斜率时的不确定性,电子温度存在 $\pm 15\%$ 的误差。在 1.35 mJ 脉冲能量下,电子温度最高可达 6769 K,然后随着时间的延迟逐渐下降,在 850 ns 时降至 3866 K。其随时间变化的快慢与电子密度的演化趋势基本一致。

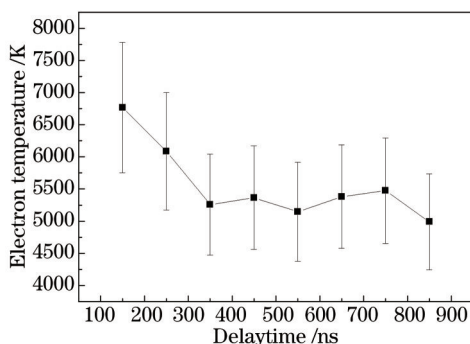


图 4 Zn 等离子体的电子温度随时间的演化过程

Fig.4 Time-resolved electron temperature of Zn plasma

局域热力学平衡成立的一个必要条件是^[16]

$$N_e \geq 1.6 \times 10^{12} T_e^{1/2} (E_k - E_i)^3 \text{ cm}^{-3}, \quad (4)$$

式中 T_e 为电子温度,单位是 K; $E_k - E_i$ 是上下能级差,单位是 eV。在实验中,上下能级差是 1.12 eV,电子温度最大值是 6769 K,则满足局域热力学平衡条件的最小电子密度为 $0.01 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$,实验中最小电子密度是 $0.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$,显然满足这一条件。

3.3 Zn 原子光谱频移随时间的演化

在 1.35 mJ 脉冲能量下,ZnI 481.0 nm 谱线的频移随时间的演化如图 5 所示,从图中可以看出,ZnI 481.0 nm 谱线在等离子体的膨胀过程中一直存在红移,在等离子体膨胀初始阶段红移的最大值可达到 0.23 nm,随着时间的延迟,等离子温度和电子密度减小,频移也随之减小。

结合图 3 中的数据可进一步给出 ZnI 481.0 nm 谱线频移随电子密度的变化关系,如图 6 所示。从图中可以看出频移随电子密度基本呈线性增长关系。这与 Griem 和 Bekefi 的光谱频移理论^[13]是一致的。频移公式为

$$\Delta\lambda_{\text{shift}} = D\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right) \pm 2A\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right)^{1/4} \times \left(1 - \frac{3}{4}N_D^{3/4}\right)W\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right), \quad (5)$$

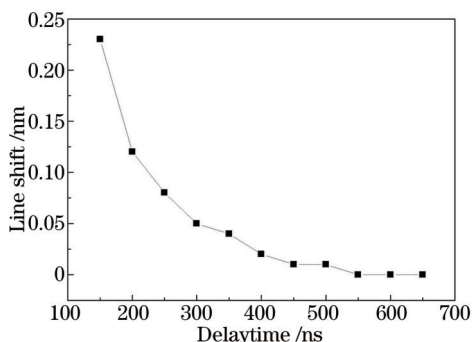


图 5 ZnI 481.0 nm 的频移随时间的变化

Fig.5 Time-resolved line shift of ZnI 481.0 nm

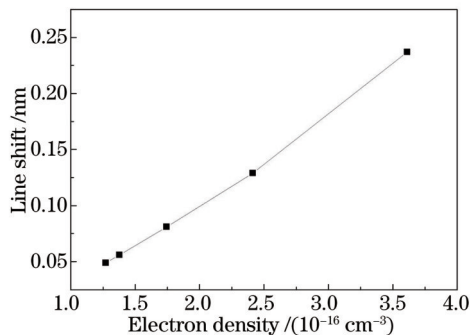


图 6 ZnI 481.0 nm 谱线频移与电子密度的关系

Fig.6 Line shift versus the electron density at ZnI 481.0 nm

式中第一项是电子碰撞的贡献,第二项是离子碰撞的修正, W 和 A 分别是电子碰撞和离子碰撞参数, D 是一个与电子密度无关与温度有关的参数,但它随温度变化不大。在离子碰撞修正很小的情况下,正如图6所示,频移随电子密度近似线性变化,但并不是严格的线性关系。

4 结 论

通过对飞秒激光诱导Zn等离子体光谱的时间分辨探测和研究,发现其连续谱的持续时间约为100 ns,等离子体的寿命为1500 ns;电子密度和电子温度有相类似的变化趋势,在延时为150~850 ns时,电子密度由 $3.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 减小到 $0.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$,电子温度由6769 K降至3866 K。同时还发现,Zn原子特征谱线(481.0 nm)一直存在红移,且在初始阶段最大为0.23 nm,而后随着时间的延迟迅速减小,300 ns后基本消失。其频移随电子密度近似呈线性变化。

参 考 文 献

- 1 Yu Yang, Zhao Nanjing, Wang Yin, *et al.*. Research on the characteristics of lead contained in lead slime by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(7): 0715001.
余 洋, 赵南京, 王 寅, 等. 含铅污泥中铅的激光诱导击穿光谱特性研究[J]. 中国激光, 2014, 41(7): 0715001.
- 2 Cai Zhilong, Yang Qiusong, Wang Yang. Femtosecond laser-induced breakdown spectral analysis of Cu-Al alloy sputtered thin films [J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(6): 0615001.
蔡志龙, 杨秋松, 王 阳. 铜铝合金溅射薄膜的飞秒激光诱导击穿光谱分析[J]. 中国激光, 2015, 42(6): 0615001.
- 3 Tao Haiyan. Fabrication and Properties Researches of Femtosecond Laser Induced Micro/Nano Structures on Solid Surface[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2014.
陶海岩. 飞秒激光固体材料表面微纳结构制备及其功能特性的研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2014.
- 4 D K Pallotti, X Ni, R Fittipaldi, *et al.*. Laser ablation and deposition of titanium dioxide with ultrashort pulses at 527 nm[J]. Appl Phys B, 2015, 119(3): 445-452.
- 5 Cong Wang, Haibin Huo, Michael Johnson, *et al.*. The thresholds of surface nano-/micro-morphology modifications with femtosecond laser pulse irradiations[J]. Nanotechnology, 2010, 21(7): 075304.
- 6 Chuansong Chen, Baoyuan Man, Xiao Song, *et al.*. Spatial characterization of the laser induced $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ plasma: One dimensional distribution and the angular distribution[J]. Phys Plasmas, 2012, 19(4): 043501.
- 7 C S Chen, B Y Man, D Liu, *et al.*. Investigation of Ti III line broadening in a laser-induced plasma[J]. Phys B: At Mol Opt Phys, 2013, 46(1): 015701.
- 8 Zheng Peichao, Liu Hongdi, Wang Jinmei, *et al.*. Study on time evolution process of laser-induced aluminum alloy plasma[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(10): 1015001.
郑培超, 刘红弟, 王金梅, 等. 激光诱导铝合金等离子体的时间演化过程研究[J]. 中国激光, 2014, 41(10): 1015001.
- 9 I S Lakicevic. Regularities and systematic trends in the stark broadening and shift parameters of spectral lines in plasma[J]. Physics Review A, 1985, 32(2): 1106-1114.
- 10 Zhang Li, Li Xiangdong. Influence of plasma effect on energy level of H-like ion C^{5+} [J]. Acta Optica Sinica, 2006, 26(11): 1755-1760.
张 丽, 李向东. 等离子体效应对碳的类氢离子能级的影响[J]. 光学学报, 2006, 26(11): 1755-1760.
- 11 Bin Duan, Muhammad Abbas Bari, Zeqing Wu. Electron-impact widths and shifts of B III 2p-2s lines[J]. Atoms, 2014, 2(2): 207-214.
- 12 Gao Xun, Song Xiaowei, Guo Kaimin, *et al.*. Optical emission spectra of Si plasma induced by femtosecond laser pulse[J]. Acta Phys Sin, 2011, 60(2): 025203.
高 勋, 宋晓伟, 郭凯敏, 等. 飞秒激光烧蚀硅表面产生等离子体的发射光谱研究[J]. 物理学报, 2011, 60(2): 025203.
- 13 G Bekefi, W P Allis. Principles of Laser Plasmas[M]. Wiley, 1976.
- 14 A Shraf, M E Sherbini, Abdel-Nasser Aboufotouh1, *et al.*. Spectroscopic measurement of stark broadening parameter of the 636.2 nm Zn I-line[J]. Natural Science, 2013, 5(4): 501-507.
- 15 C Aragón, J A Aguilera. Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2008, 63(9): 893-916.
- 16 R W P McWhirter. Plasma Diagnostic Techniques[M]. New York: Academic Press, 1965.

栏目编辑: 张 雁