

脉冲激光诱导碳等离子体的特性

周素素, 王新兵*, 左都罗

华中科技大学武汉光电国家研究中心, 湖北 武汉 430074

摘要 为了研究不同空气压力条件下碳等离子体的动力学特性, 采用发射光谱法对碳等离子体进行诊断。采用 1064 nm Nd:YAG 激光器烧蚀碳靶, 测得早期的发射光谱为连续谱, 此时使用黑体辐射公式拟合并推算碳等离子体的电子温度; 当线状谱出现后, 采用玻尔兹曼作图法计算电子温度, 并观察电子温度和电子密度随延时的演化趋势, 以及空气压力对演化的影响。结果表明: 不同空气压力条件下, 电子温度和电子密度随延时的变化趋势一致; 随着空气压力增大, 等离子体受到的限制更大, 粒子间的碰撞增加, 导致电子温度和电子密度随之增大; 在 0.01 Pa 压力下沉积得到了石墨烯薄膜。

关键词 激光技术; 等离子体诊断; 碳等离子体; 发射光谱法; 电子温度

中图分类号 O433

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0111001

Characteristics of Carbon Plasma Induced by Pulsed Laser

Zhou Susu, Wang Xinbing*, Zuo Duoluo

Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology,
Wuhan, Hubei 430074, China

Abstract In order to study the kinetics of carbon plasma under different air pressure conditions, the carbon plasma is diagnosed by optical emission spectroscopy. The carbon target is ablated with a 1064 nm Nd:YAG laser. The early emission spectrum is continuous spectrum, and the electron temperature of the carbon plasma is estimated by using the black body radiation formula. When the line spectrum appears, the electron temperature is calculated by Boltzmann mapping method, and the evolutions of electron temperature and density with time and the influence of different pressures on the evolutions are observed. The results show that the changes of the temperature and density of electrons are consistent with time under different air pressure conditions. And as the gas pressure increases, the plasma is limited. As the collision between particles increases, the electron temperature and electron density increase. Graphene films are deposited at pressure of 0.01 Pa.

Key words laser technique; plasma diagnosis; carbon plasma; optical emission spectroscopy; electron temperature

OCIS codes 280.5395; 350.5400; 300.6500

1 引 言

激光诱导碳等离子体已被广泛应用于类金刚石碳膜和富勒烯等碳纳米材料^[1-3]的生长, 但研究人员目前还不十分清楚碳团簇形成与解离过程的基础物理和化学理论。为了优化沉积薄膜的条件, 对激光诱导碳等离子体动力学特性进行研究是非常必要的。van Orden 等^[4]发现, C₂基团在沉积碳纳米材料过程中起着至关重要的作用, 而且大的碳团簇的形成与 C₂有关。已有研究人员在 C₂发射占主导地位

位的 10⁸ W cm⁻²量级的低激光能量条件下成功地制备了质量较高的类金刚石薄膜^[5]。Al-Shboul 等^[6-8]在不同压力的氮气和氮气环境下, 研究了激光烧蚀石墨羽辉中 C₂自由基的膨胀动力学以及环境气体对碳等离子体、C₂自由基形成的影响。本课题组之前已经通过增强型电荷耦合器件(ICDD)直接成像法, 研究了不同空气压力条件下, 脉冲激光诱导石墨等离子体中 C₂和 C⁺的发射特性。

此外, 利用光发射光谱学(OES)也能帮助理解激光诱导碳等离子体动力学特性。Harilal 等^[9]采

收稿日期: 2018-07-16; 修回日期: 2018-08-16; 录用日期: 2018-08-28

基金项目: 中央高校基本科研业务费资助项目(HUST2016YXMS028)

* E-mail: xbwang@hust.edu.cn

用时空分辨发射光谱法,研究了氦气环境下产生的激光烧蚀碳羽辉中 C_2 自由基的发射动力学特性。Chaudhary 等^[10]研究了不同环境压力下电子温度和电子密度的变化,结果发现,电子温度和电子密度随气压变化的曲线相似,均随环境压力的增大而增大。Park^[11]、Haidera^[12]、Ruiz^[13]等研究了背景气体(氦气、氮气、氩气、空气)对等离子体性质的影响,结果发现,电子体温度和电子密度取决于环境气体的性质与压力,并且在空气环境下能够获得更高的电子温度和电子密度。目前,常用于估算电子温度的方法为玻尔兹曼作图法,当等离子体的电子密度为 $10^{14} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时,可以使用 Stark 展宽法来计算。

本课题组采用发射光谱法对 Nd:YAG 激光诱导碳等离子体的特性进行了研究。首先,观察 380~480 nm 波长范围光谱的时间演化特性,然后研究不同空气压力(p)条件下 C II 426.7 nm 谱线强度的时间演变,之后采用黑体辐射公式和玻尔兹曼作图法计算电子温度,采用 Stark 展宽法估算电子密度,进而分析电子温度、电子密度随时间、气压的演化规律。

2 基本原理

2.1 电子温度的计算

在激光与等离子体作用的初期,主要产生连续光谱。忽略等离子体的韧致辐射和复合辐射,并认为等离子体的连续光谱主要由等离子体的热辐射产生^[14-15],则光谱强度可以通过普朗克黑体辐射定律确定:

$$I(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k T_a}\right) - 1}, \quad (1)$$

其中: $I(\lambda, T)$ 为连续谱强度; T_a 为温度; λ 为连续光谱波长; h 为普朗克常数; k 为玻尔兹曼常数; c 为光速。将把 T 作为参数拟合连续光谱,就可以估算得到电子温度。图 1 显示了利用黑体辐射公式对击穿初期等离子体光谱连续谱背景进行拟合的结果。

随着时间的推移,连续谱急剧减少,线状谱逐渐

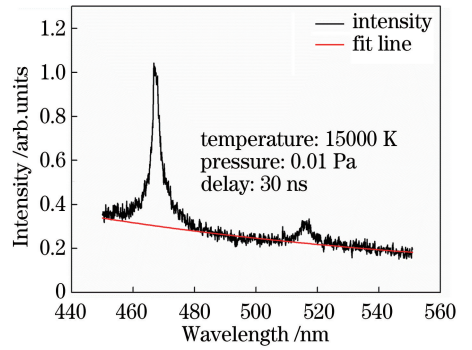


图 1 模拟得到的等离子体光谱的黑体辐射

增多,此时采用玻尔兹曼作图法计算电子温度。当等离子体处于局部热力学平衡状态时,等离子体中的离子分布符合玻尔兹曼分布,选择同一离子的两条光谱强度进行比较。两条谱线的辐射强度之比为:

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

式中:1 和 2 代表两个不同的离子谱线; A 为等离子体发射光谱中两条谱线的自发辐射跃迁几率; g 为统计权重; E 为对应能级的能量; T 为电子温度。为提高计算精度,将(2)式变形后得到

$$\ln \frac{I_{ik} \lambda_{ik}}{A_{ik} g_i} = -\frac{E_i}{k_B T} + C, \quad (3)$$

式中: i 和 k 代表不同能级; C 为常数; I_{ik} 、 λ_{ik} 、 A_{ik} 分别表示从能级 i 跃迁到能级 k 时的辐射强度、谱线波长、自发跃迁几率。以多条发射谱线的上能级能量值为横坐标,以(3)式等号左边为纵坐标作图,根据斜率即可得到等离子体的电子温度。为减小计算误差,应尽量选取上能级差较大的多条谱线进行计算。要求等离子体对这些谱线为光学薄(即避免选择下能级为基态的辐射谱线),并且各发射谱线的发射线型相近,与其他线状谱无交叉或重叠。选用 C II 392.07 nm、C II 426.7 nm、C II 657.805 nm、C II 723.642 nm 谱线,这些谱线的自发辐射跃迁几率 A 和上能级简并度 g 等光谱参数可以从 NIST 原子光谱数据库中获得,如表 1 所示。

表 1 C II 线的光谱参数

Table 1 Spectroscopic parameters of C II lines

Wavelength λ_{ik} / nm	Transition	Statistical weight g_i	Transition probability A_{ik} / s^{-1}	Energy / eV	
				E_i	E_k
392.07	$2s^2 4s^2 S_{1/2} - 2s^2 3p^2 P_{3/2}$	2	1.27×10^8	19.494540	16.333123
426.70	$2s^2 4f^2 F_{5/2} - 2s^2 3d^2 D_{3/2}$	6	2.23×10^8	20.950644	18.045809
657.805	$2s^2 3p^2 P_{3/2} - 2s^2 3s^2 S_{1/2}$	4	3.67×10^7	16.333123	14.448827
723.642	$2s^2 3d^2 D_{5/2} - 2s^2 3p^2 P_{3/2}$	6	4.18×10^7	18.045987	16.333123

2.2 电子密度的计算

采用 Stark 展宽法^[16] 计算电子密度,激光诱导碳等离子体中线状谱的展宽包括多普勒展宽、自然展宽和 Stark 展宽。多普勒展宽依赖于多普勒效应,即与吸收、发射原子的热运动有关。在真空中, C II 离子的速度大约为 $10^6 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 对应的多普勒线宽很小,约为 0.013 nm , 可以忽略。仪器展宽主要取决于光谱仪的分辨率。采用光谱标定灯作为辐射光源,测量得到的谱线的 FWHM 线宽约为 0.017 nm , 从而可得到仪器展宽。自然展宽为原子自发辐射衰减引起的展宽,远小于多普勒展宽,可以忽略不计。本实验采用 C II 426.7 nm 谱线的 Stark 展宽线型来估算电子温度,公式为^[16]:

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

式中: $\Delta\lambda_{1/2}$ 为谱线 Stark 展宽的半峰全宽; W 为与等离子体的电子温度有关的电子碰撞参数,如表 2 所示^[16]; n_e 为等离子体的电子密度; A 为离子展宽参数; N_D 为德拜球中的粒子数。对于非类氢离子, Stark 展宽主要与电子碰撞有关,离子产生的干扰可以忽略,因此(4)式可以简化为

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2W \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right). \quad (5)$$

表 2 不同电子温度下的电子碰撞参数

Table 2 Electronic collision parameters at different electron temperatures

T / K	W
5000	1.22
10000	0.997
20000	0.845
40000	0.741

3 实验装置

实验装置图如图 2 所示,采用 1064 nm Nd: YAG 激光器 (Innolas SpitLight Compact 200), 激光能量为 100 mJ , 重复频率为 1 Hz , 脉冲半峰全宽为 13.5 ns 。将圆形平板石墨靶(纯度大于 99.95%) 固定在靶架上,通过电机控制其旋转,以防止入射激光作用于靶材上的同一点。入射激光通过焦距为 10 cm 的聚焦透镜以 60° 聚焦于碳靶表面,不锈钢真空室内的气体压力可在 $10^{-2} \sim 10^5 \text{ Pa}$ 范围内变化。由等离子体产生的发射光经由聚焦透镜聚焦耦合入探测光纤,光纤与光谱仪的入口狭缝相连,光谱仪型

号为 Princeton SP2750, 焦距为 750 mm 。光谱仪在 425 nm 处的最大分辨率为 0.017 nm (即 2.2 节中的仪器展宽), 狭缝宽度设定为 $20 \mu\text{m}$ 。采用延时同步信号发生器 (SDG-4CH) 外部触发 ICCD (Princeton Instrument, PI-MAX-1300, 动态范围为 10000 以上, 非线性 $< 2\%$) 接收光谱信号, 通过控制采集的延时来观察光谱的时域演化。沉积石墨烯时, 气体压力为 0.01 Pa , 沉积基底与靶面方向垂直。基底为 SiO_2/Si 基片, 靶基之间的距离为 5 cm , 基底温度为 $500 \text{ }^\circ\text{C}$, 沉积时间为 15 min , 冷却速率为 $3.3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。沉积完毕后, 为判断沉积薄膜的化学键构成, 使用 24 LabRAM HR800 激光共焦拉曼光谱仪对薄膜进行拉曼测试, 激光波长为 532 nm 。

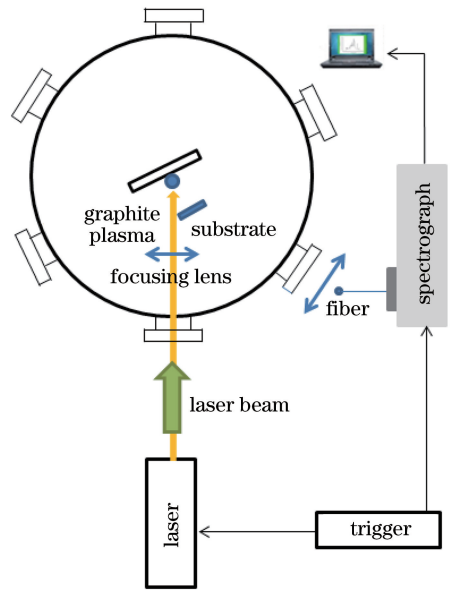


图 2 实验装置图

Fig. 2 Experimental setup

4 结果与讨论

4.1 等离子体发射光谱

使用光谱仪采集了 $350 \sim 750 \text{ nm}$ 波长范围内的所有发射谱线, 得到如图 3 所示的光谱图, 等离子体击穿的延时为 50 ns , 门宽为 20 ns 。图中碳的离子谱线居多, 其中 C_2 swan 带 $\Delta\nu=0$ 也比较明显, 但弱于离子谱线。选择 $370 \sim 470 \text{ nm}$ 波长范围内的光谱观察激光诱导碳等离子体发射光谱的时间演化, 如图 4 所示。激光作用于碳靶材后, 当延时小于 30 ns 时, 激光等离子体刚刚产生, 内部电子与周围粒子发生剧烈碰撞, 出现很强的连续光谱; 随着延时推移, 激光强度减弱, 电子与正离子复合, 连续谱强度急剧减小, 开始出现线状谱; 当延时为 50 ns 时,

线状谱强度增大,并占据主导地位;随着时间进一步推移,线状谱强度也开始逐渐衰减。

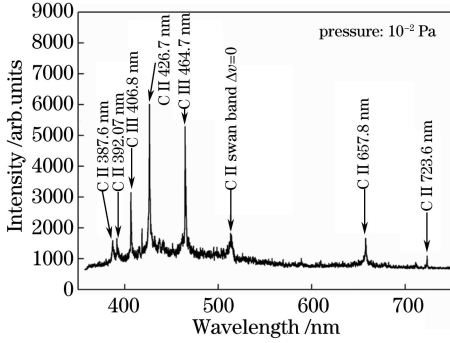


图3 激光诱导石墨等离子体在50 ns延时的发射光谱(350~750 nm)

Fig. 3 Emission spectrum of laser induced graphite plasma at delay of 50 ns delay (350-750 nm)

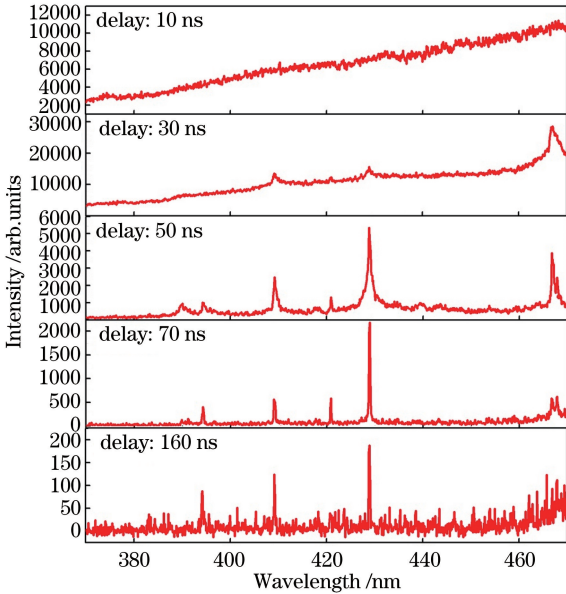


图4 0.01 Pa压力下碳等离子体发射光谱在10~160 ns延时内的演化

Fig. 4 Evolution of emission spectra of carbon plasma in delay of 10-160 ns delay at pressure of 0.01 Pa

由图5可知,在不同的气体压力下,C II 426.7 nm谱线归一化强度随时间的演化趋势相同,均为先增大后减小。在碳等离子体膨胀的早期,主要为连续谱,从40 ns开始,线状谱开始出现,并且强度先增大后减小。随着压力增大,气体对等离子体的缓冲作用限制了等离子体的膨胀,使等离子体粒子(电子、离子和中性电荷)之间的碰撞增加,从而导致发射强度增大^[12]。

4.2 电子温度

图6为不同压力下电子温度随延时的演化。表3为不同压力下计算得到的电子温度及其对应的可

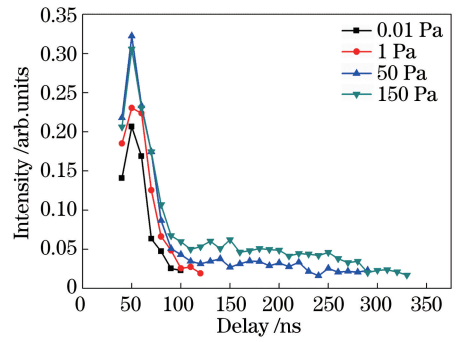


图5 不同压力下C II 426.7 nm谱线归一化强度随时间的演化

Fig. 5 Evolution of normalized intensity of C II 426.7 nm line with time at different air pressures

用光谱延时。可知,随着延时增加,等离子体发光强度变弱,当谱线强度小到一定程度后,就无法用于计算电子温度。不同压力下等离子体的电子温度随时间的变化规律都是类似的,都随延时增加而先增大后缓慢减小。这是因为在等离子体膨胀初期,内部电子的复合速率较大,等离子体的电子温度较高;随着延时增加,等离子体不断向外膨胀运动,其内部离子的速度下降,导致等离子体的电子温度随之减小^[17]。从图6还可以看出:随着压力增大,电子温度随之增大;当压力达到10000 Pa时,电子温度先增大到最大值,然后急剧下降,且下降速度明显大于其他压力下的下降速度^[18-19]。由表3可知,可用光谱延时随压力增大而先增大后减小,并在150 Pa时达到最大。这是因为:当压力较低时,等离子体自由膨胀,粒子的运动速度很大,观察到的谱线强度也较弱^[20];随着压力增大,受限于气体的约束,等离子体羽辉的发射强度变大,谱线强度增大;随着压力进一步增大,连续谱开始出现并变强,线状谱因强度太弱而不易被测到。

表3 不同压力下计算得到的电子温度及可用光谱延时
Table 3 Calculated electron temperature and available spectral delay at different pressures

Pressure /Pa	Delay /ns	Electron temperature /eV
0.01	100	0.69-2.04
1	120	0.78-2.06
50	290	0.86-2.15
150	330	1.03-2.41
1000	260	1.29-2.71
10000	260	1.29-2.74

4.3 电子密度

图7为不同压力下电子密度随延时的演化。表4为不同压力下计算得到的电子密度及相应的可用

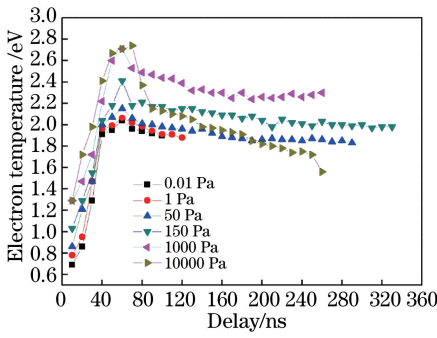


图 6 不同压力下电子温度随延时的演化

Fig. 6 Evolution of electron temperature with delay at different pressures

光谱延时。由图 7 可以看出,不同压力下等离子体的电子密度均随延时的增加而减小。这是因为刚开始时,靶材吸收激光能量,不断释放出大量电子,使电子密度先达到最大值,而没有吸收能量的电子与周围的离子复合,导致等离子体的电子密度减小;随着气压增大,等离子体膨胀受到限制,等离子体进一步吸收激光能量,导致电子密度升高^[17]。

表 4 不同压力下计算得到的电子密度及可用光谱延时

Table 4 Calculated electron density and available spectral delay at different pressures

Pressure /Pa	Delay /ns	Electron density /(10^{16} cm^{-3})
0.01	100	2.83-0.26
1	120	3.01-0.12
50	290	3.39-0.14
150	320	3.77-0.16
1000	250	7.39-1.03
10000	200	18.5-4.36

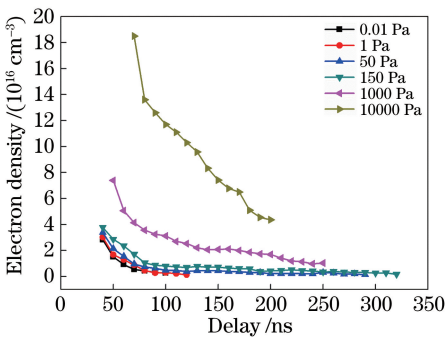


图 7 不同压力下电子密度随延时的演化

Fig. 7 Evolution of electron density with delay at different pressures

4.4 沉积结果

图 8 显示了在 500 °C 下 SiO₂/Si 衬底上沉积的多层石墨烯的拉曼光谱,可以清楚地观察到 D 峰 (1334 cm⁻¹)、G 峰 (1565 cm⁻¹) 和 2D 峰 (2680 cm⁻¹) 这 3 个石墨烯的特征拉曼峰。G 峰对

应于 sp² 键合的碳原子的面内振动;D 峰为石墨烯的无序峰,它的产生和石墨烯的缺陷、边缘有关;2D 峰为双声子共振二阶拉曼峰,用来表征碳原子的层间堆垛方式。2D 峰和 G 峰的相对强度 (I_{2D}/I_G) 可以用来表示石墨烯样品中的层数,图 8 中的 $I_{2D}/I_G = 0.42$ 对应的石墨烯薄膜的层数小于 5 层^[21]。

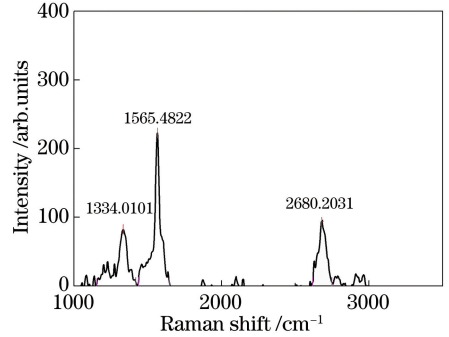


图 8 500 °C 下沉积的多层石墨烯的拉曼光谱

Fig. 8 Raman spectroscopy of multilayer graphene deposited at 500 °C

5 结 论

本课题组获得了 Nd:YAG 激光器 (1064 nm, 13.5 ns) 诱导碳等离子体的时间分辨发射光谱。在等离子体产生的初始阶段 (<30 ns),连续谱较强,随后其强度减小;接着出现原子和离子的线状谱,谱线强度要均为先增大后减小。在测试的光谱范围内,C II 426.7 nm 谱线的强度最高,且其发射峰值强度随着压力的增大而增大;在不同的压力下,谱线强度的变化趋势一致。

在等离子产生的初始阶段,使用黑体辐射公式拟合并计算电子温度;在线状谱出现后,使用玻尔兹曼作图法来确定电子温度,采用 Stark 展宽法计算电子密度。通过分析等离子体参数(电子温度和电子密度)随环境压力的变化可知,随着压力从 0.01 Pa 升至 10000 Pa,电子温度的峰值从 2.06 eV 增大到 2.74 eV,电子密度的峰值从 $3.01 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 增大到 $18.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。压力的增大限制了等离子体的膨胀,使得电子密度和电子温度的最大值均随着压力的增加而增大。不同压力下计算得到的电子密度和电子温度变化趋势基本类似。

在压力为 0.01 Pa,基底温度为 500 °C 的条件下,在 SiO₂/Si 基底上成功沉积得到了多层石墨烯薄膜。研究压力对等离子体参数的影响可以更好地理解等离子体动力学,进一步优化薄膜、纳米颗粒生长等不同应用的条件等。

参 考 文 献

- [1] Guo Y L, Wang S Y, Wang X B, *et al.* Pulsed laser deposition of diamond-like carbon films[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2008, 45(3): 32-37.
郭延龙, 王淑云, 王小兵, 等. 脉冲激光沉积类金刚石膜技术[J]. *激光与光电子学进展*, 2008, 45(3): 32-37.
- [2] Wagal S S, Juengerman E M, Collins C B. Diamond-like carbon films prepared with a laser ion source[J]. *Applied Physics Letters*, 1988, 53(3): 187-188.
- [3] Voevodin A A, Laube S J P, Walck S D, *et al.* Pulsed laser deposition of diamond-like amorphous carbon films from graphite and polycarbonate targets [J]. *Journal of Applied Physics*, 1995, 78(6): 4123-4130.
- [4] van Orden A, Saykally R J. Small carbon clusters: spectroscopy, structure, and energetics[J]. *Chemical Reviews*, 1998, 98(6): 2313-2357.
- [5] Abhilasha, Thareja R K. Optical emission studies of molecular carbon (C_2) [J]. *Physics Letters A*, 1993, 184(1): 99-103.
- [6] Al-Shboul K F, Harilal S S, Hassanein A, *et al.* Dynamics of C_2 formation in laser-produced carbon plasma in helium environment[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109(5): 053302.
- [7] Al-Shboul K F, Harilal S S, Hassanein A. Gas dynamic effects on formation of carbon dimers in laser-produced plasmas[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(13): 131506.
- [8] Al-Shboul K F, Harilal S S, Hassanein A. Spatio-temporal mapping of ablated species in ultrafast laser-produced graphite plasmas [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(22): 221106.
- [9] Harilal S S, Issac R C, Bindhu C V, *et al.* Emission characteristics and dynamics of C_2 from laser produced graphite plasma [J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, 81(8): 3637-3643.
- [10] Chaudhary K, Rosalan S, Aziz M S, *et al.* Laser-induced graphite plasma kinetic spectroscopy under different ambient pressures [J]. *Chinese Physics Letters*, 2015, 32(6): 069901.
- [11] Park H S, Nam S H, Park S M. Time-resolved optical emission studies on the laser ablation of a graphite target: the effects of ambient gases [J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97(11): 113103.
- [12] Haider Z, Chaudhary K, Roslan S, *et al.* Diagnostics of laser induced graphite plasma under various pressures of air, helium and argon[J]. 2016, 78(3): 321-326.
- [13] Ruiz H M, Guzmán F, Favre M, *et al.* Time- and space-resolved spectroscopic characterization of a laser carbon plasma plume in an argon background [J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2012, 21(3): 034014.
- [14] Zou J L, Xiao R S, Huang T, *et al.* Plume temperature diagnosis with the continuous spectrum and Wien's displacement law during high power fiber laser welding [J]. *Laser Physics*, 2014, 24(10): 106007.
- [15] Sakka T, Iwanaga S, Ogata Y H, *et al.* Laser ablation at solid - liquid interfaces: an approach from optical emission spectra[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2000, 112(19): 8645-8653.
- [16] Griem H R, Peach G. Spectral line broadening by plasmas[J]. *Physics Today*, 1975, 28(2): 61-62.
- [17] Lan H, Wang X B, Zuo D L. Time-resolved optical emission spectroscopy diagnosis of CO_2 Laser-produced SnO_2 plasma [J]. *Plasma Science and Technology*, 2016, 18(9): 902-906.
- [18] Harilal S S, Bindhu C V, Issac R C, *et al.* Electron density and temperature measurements in a laser produced carbon plasma [J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, 82(5): 2140-2146.
- [19] Ding J J. Optical emission studies of a plume produced by laser ablation of a graphite target in air [D]. Jilin: Jilin University of China, 2006: 23-29.
丁建军. 空气中激光烧蚀石墨等离子体光谱研究 [D]. 吉林: 吉林大学, 2006: 23-29.
- [20] Song Y Z, Li L, Zhang Y H. Effects of gas pressure on the emission characteristics of aluminum plasma ablated with laser [J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2000, 17(2): 221-227.
宋一中, 李亮, 张延惠. 气压对激光诱导 Al 等离子体特征的影响 [J]. *原子与分子物理学报*, 2000, 17(2): 221-227.
- [21] Koh A T T, Foong Y M, Chua D H C. Comparison of the mechanism of low defect few-layer graphene fabricated on different metals by pulsed laser deposition [J]. *Diamond and Related Materials*, 2012, 25: 98-102.