

激光诱导多孔阳极氧化铝等离子体的特性

孟宁喜*, 郭伟, 吴立志**, 沈瑞琪, 叶迎华, 张伟

南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094

摘要 以不同孔径的阳极氧化铝(AAO)多孔材料作为研究对象,基于高速摄影和原子发射光谱分别研究了 AAO 孔径对激光诱导等离子体形态演变和温度的影响,利用吸收光谱及时域有限差分法对样品的光反射率进行测试与仿真分析。研究表明:在一定的孔径范围内,随着 AAO 孔径减小,等离子体的存在时间变长,光谱谱线强度变大,等离子体的电子温度升高;AAO 的等离子体参数均大于抛光铝片的,其电子温度比抛光铝片的高 2000~3500 K;在一定的孔径范围内,AAO 孔径越小,光在样品内部的吸收系数越高,解释了等离子体增强的原因。

关键词 光谱学;激光物理;激光等离子体;电子温度;发射光谱;时域有限差分法;反射率

中图分类号 TN241; O53

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0211003

Characteristics of Laser-Induced Plasma in Porous Anodic Aluminum Oxide

Meng Ningxi*, Guo Wei, Wu Lizhi**, Shen Ruiqi, Ye Yinghua, Zhang Wei

School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, Jiangsu 210094, China

Abstract Taking anodic aluminum oxide (AAO) with different pore diameters as research object, we study the effects of pore size of AAO on the morphological evolution and temperature of laser-induced plasma based on high-speed photography and atomic emission spectroscopy. The light reflectance of samples is tested and simulated by absorption spectroscopy and finite-difference time-domain (FDTD) method. The results show that within a certain pore range, as the AAO pore size decreases, plasma duration becomes long, the spectral line intensity becomes large, and the plasma electron temperature becomes high. The plasma parameters of AAO are larger than those of polished aluminum sheet, in which electron temperature of plasma of AAO is 2000-3500 K higher than that of polished aluminum sheet. Within a certain pore range, the smaller the AAO pore, the higher absorption coefficient of light in the sample, which explains the reason of AAO plasma enhancement.

Key words spectroscopy; laser physics; laser plasma; electron temperature; emission spectroscopy; finite-difference time-domain; reflectivity

OCIS codes 300.6365; 020.2649; 350.5400

1 引言

尽管激光驱动/推进技术的相关研究已经取得了显著进展,但仍有诸多关键问题值得深入探索和研究。在激光与材料的相互作用过程中,照射到材料上的激光一部分被材料吸收,另一部分则被材料反射和透射^[1]。利用材料吸收的激光能量使靶表层“瞬时”熔化、蒸发、电离形成高能量密度(高温、高压、高密度)状态的等离子体薄层。产生的等离子体薄层随即向迎光面方向快速膨胀,同时通过反冲作用向靶物质“冷”层传入一个反向冲击波。利用产生

的冲击波可以直接研究“冷”层的压缩性质,或者可以使“冷”层物质达到高速运动状态等。因此,激光与物质的相互作用实际上就是激光与等离子体的相互作用^[2],这就使得提高材料的激光耦合效率,增强激光驱动/推进的重要做功介质(等离子体)的特性具有重要的研究意义。

为了提高激光能量的吸收效率,研究人员开始使用吸光系数较高的吸收层材料(如 C、Mg 和 Ge 等)^[3-6],以有效提高激光与材料的能量耦合效率;同时,研究人员通过改变材料表面的结构^[7],或在材料表面引入金属纳米线结构材料(Ag、Ni、Fe、Co 等)

收稿日期: 2018-09-04; 修回日期: 2018-09-21; 录用日期: 2018-10-24

基金项目: 国家自然科学基金(11672137)

* E-mail: mnxwxc@163.com; ** E-mail: wulizhi@njjust.cn

来提高材料的激光吸收率^[8-9]。1993年,美国华盛顿州立大学的科研小组在 Murnane 等^[7]的主持下,研究了提高光转化效率的方法,他们采用的新式靶材(金光栅靶和金团簇靶)提高了对入射光的吸收。实验结果表明,这种靶材对光的吸收可超过 90%,强烈的激光耦合产生了高密等离子体,对于能量大于 1 keV 的 X 射线,激光能量转化为 X 射线的效率大于 1%。2016年,Lanzalone 等^[8]以 Ag 纳米结构靶为研究对象,研究提高激光能量耦合效率的方法。实验结果表明,Ag 纳米线结构会对激光烧蚀等离子体起增强作用。反射特性是光学材料非常重要的性质,高永锋等^[10]以及石鑫等^[11]利用时域有限差分法研究了样品表面微结构的光反射特性,分析了结构参数对抗反射特性的影响。本文选择典型的多孔材料阳极氧化铝作为研究对象,研究多孔结构对激光与材料相互作用的影响规律,利用高速摄影和原子发射光谱分别对激光诱导材料等离子体的形态演变和温度进行研究,得到了材料表面微结构特性对激光材料能量耦合效率的影响规律;通过实验测

试及光学仿真对阳极氧化铝的反射率进行研究,得到了材料表面微结构特性对激光材料能量耦合效率产生影响的原因。

2 实验装置与方法

2.1 样品制备

采用二次阳极氧化法制备多孔氧化铝膜(AAO),阳极采用纯度为 99.999%的抛光铝片,阴极为石墨。一次氧化:先将抛光铝片在温度为 2~5℃以及氧化电压为 195 V 的条件下,置于质量分数为 1%的 H₃PO₄ 溶液中氧化 6 h。去除氧化层:将上步样品在温度为 70℃的条件下,置于由质量分数为 6%的 H₃PO₄ 和质量分数为 1.8%的 H₂PO₄ 混合而成的溶液中浸泡,去除表面氧化层。二次氧化:温度、电压与一次氧化实验中的相同,氧化层厚度和孔间距由氧化时间决定。扩孔:在温度为 40℃的条件下,将样品置于质量分数为 5%的 H₃PO₄ 溶液中,氧化孔径与扩孔时间有关。图 1 为 AAO 的结构示意图。

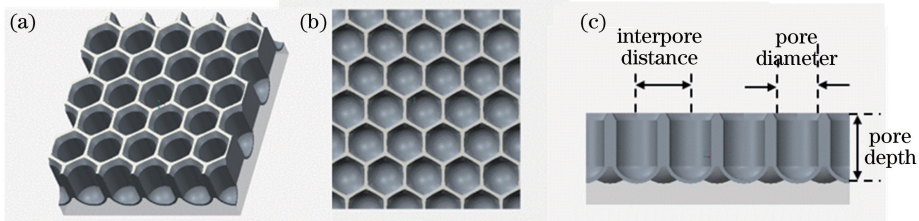


图 1 AAO 结构示意图。(a)三维结构;(b)顶部视图;(c)横截面视图

Fig. 1 Structure schematics of AAO. (a) Three-dimensional structure; (b) top view; (c) cross-sectional view

2.2 激光诱导等离子体形态演变及电子温度

实验采用 LS-2147 型倍频的 Nd:YAG 脉冲激光器(LOTIS TII),波长为 1064 nm,脉宽为 15 ns,最大脉冲能量为 800 mJ。光谱仪型号为 DH720-

18F-03,Andor ICCD,生产商为 Andor Technology PLC 公司,产地为英国;高速摄像机型号为 FASTCAM SA-X2,生产商为 Photron 公司,产地为日本。测试系统见图 2 所示。

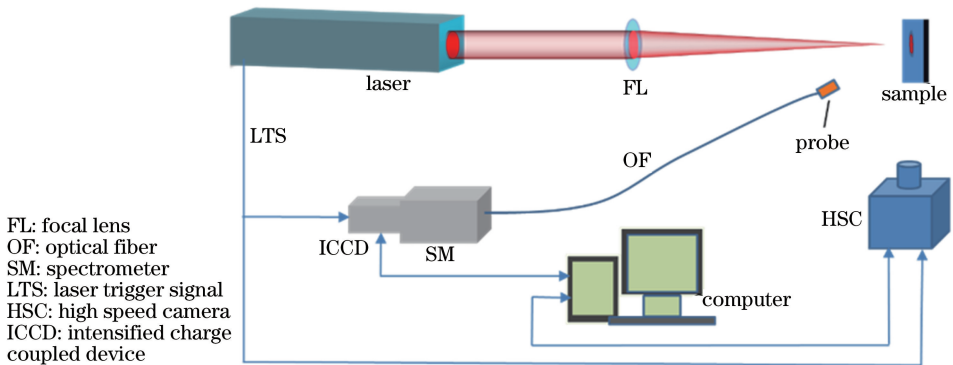


图 2 等离子体形态演变及电子温度测试系统

Fig. 2 Plasma morphology evolution and electronic temperature test system

2.3 AAO 光反射率测试

利用 AvaSpec-NIR256-1.7 型近红外光谱仪(生

产商为 Avantes 公司,产地为荷兰)对样品表面的光反射率进行测量,实验系统结构示意图如图 3 所示。

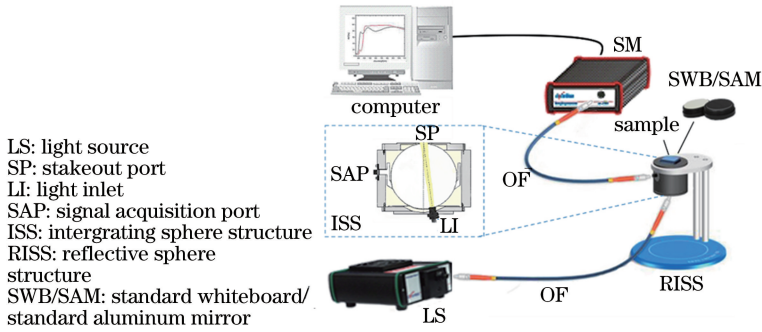


图 3 反射率测试实验装置示意图

Fig. 3 Schematic of experimental setup for reflectivity test

3 实验结果与仿真分析

3.1 样品表征

采用二次阳极氧化法制备孔间距 T 为 450 nm, 氧化层厚度 H 为 550 nm, 孔径 D 分别为 200, 300, 400 nm 的 3 种 AAO 样品, 这三种样品的编号分别

为 SP450-200-550、SP450-300-550、SP450-400-550。AAO 样品表面及断面的扫描电子显微镜(SEM)图如图 4 所示。

由图 4 可见: AAO 样品表面呈现出规则的六边形晶胞单元分布, 有序孔占据晶胞单元的中心位置; 随着孔径增加, 晶胞表面的凹坑逐渐消失。

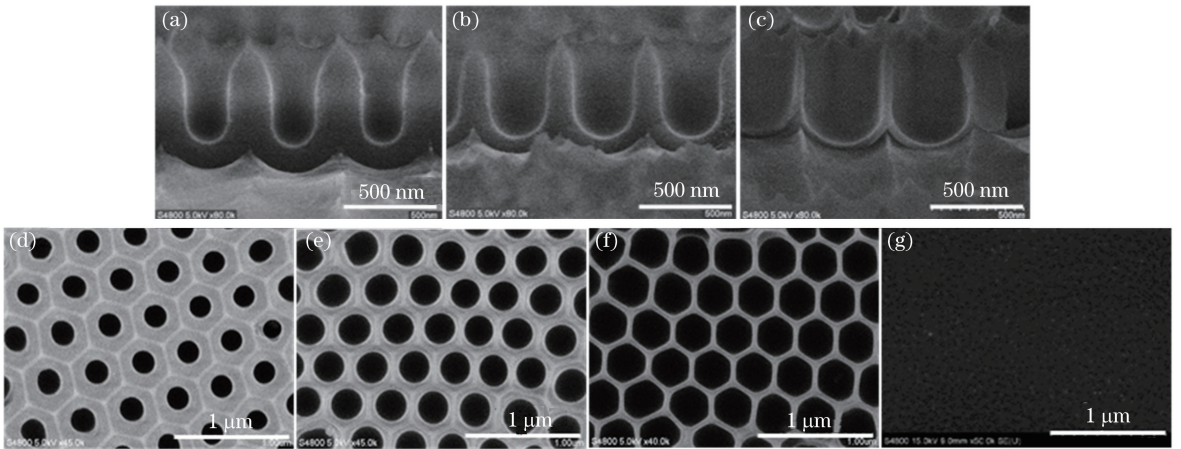


图 4 样品表面及断面的 SEM 图。(a) SP450-200-550 断面; (b) SP450-300-550 断面; (c) SP450-400-550 断面; (d) SP450-200-550 表面; (e) SP450-300-550 表面; (f) SP450-400-550 表面; (g) 抛光的铝片

Fig. 4 SEM images of sample surface and cross-section. (a) Cross-section of SP450-200-550; (b) cross-section of SP450-300-550; (c) cross-section of SP450-400-550; (d) surface of SP450-200-550; (e) surface of SP450-300-550; (f) surface of SP450-400-550; (g) polished aluminum sheet

3.2 激光诱导等离子体形态演变及电子温度分析

图 5 为激光诱导等离子体羽在拍摄频率为 2×10^5 frame/s 下的高速摄像图。由图 5 可以看出, 等离子体先从一点长到最大, 之后逐渐湮灭: $0 \sim 5 \mu s$ 这个时间段是等离子体的成长过程, 较为迅速; $5 \mu s$ 之后是等离子体逐渐湮灭的过程。观察图 5 中的 4 组图片可以发现, 从上到下, 4 组样品等离子体的强度和尺寸越来越小, $30 \mu s$ 之后, 等离子体的强度和尺寸明显减小。

当激光脉冲能量为 230 mJ 时, 延迟时间在 $0.3 \sim 2.5 \mu s$ 范围内, 样品 SP450-200-550 发射光谱随延迟时间的变化见图 6(a)。可见: 当波长为 $200 \sim 550$ nm 时, Al I 的特征峰位于 308.216, 309.271, 394.401, 396.152 nm 处; 延迟时间较小时, 激光等离子体包含大量的颗粒、团簇、原子、离子和电子, 高能电子在密集的粒子环境中快速运动, 形成较强的连续辐射; 随着延迟时间增加, 连续谱线减弱, 原子谱线和离子谱线越来越清晰。

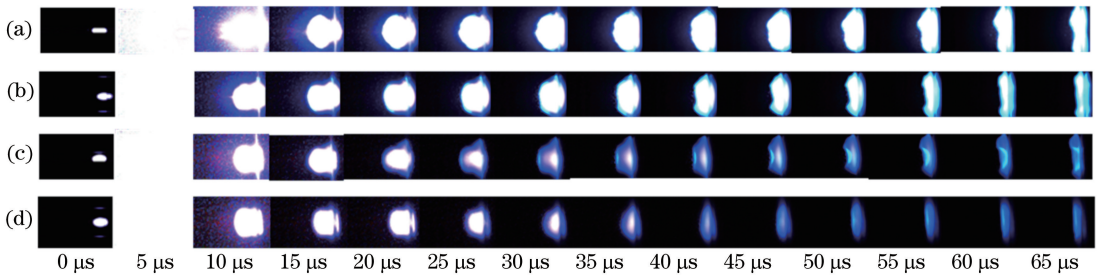


图 5 激光诱导等离子体羽的高速摄像图。(a) SP450-200-550;(b) SP450-300-550;(c) SP450-400-550;(d)抛光的铝片
Fig. 5 High speed camera images of laser-induced plasma plume. (a) SP450-200-550; (b) SP450-300-550; (c) SP450-400-550; (d) polished aluminum sheet

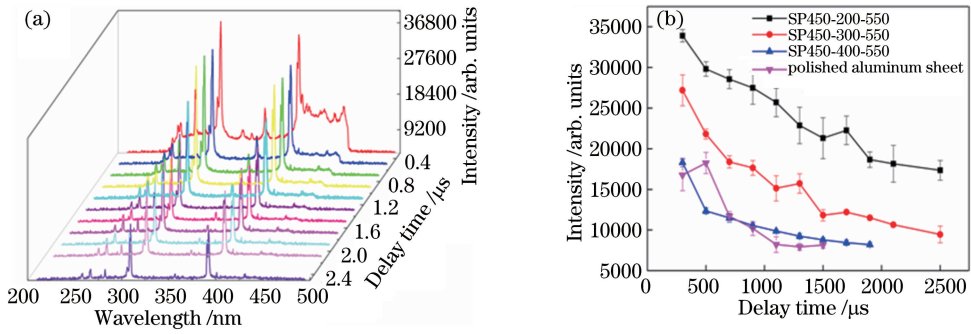


图 6 发射光谱及谱线强度随着延迟时间的变化。(a)发射光谱;(b)谱线强度

Fig. 6 Emission spectra and line intensity as a function of delay time. (a) Emission spectra; (b) line intensity

由图 6(a)所示的发射光谱随延迟时间的变化曲线可以看出,样品 SP450-200-550 的光谱特征是一连续谱上叠加着一系列独立的谱线(原子、离子谱)。连续谱主要来源于热电子的轫致辐射和电子-离子的复合辐射。波长为 1064 nm 的激光光子的

能量为 1.168 eV,该能量小于上述铝的 4 条原子谱线所需的激发能(具体参数见表 1),所以几乎不可能通过激光直接电离产生原子谱线和离子谱线,它们是通过电子与粒子的碰撞传能、电子与离子的复合而激发的^[12]。

表 1 铝发射谱线的相应跃迁及其物理参数

Table 1 Corresponding transitions of Al emission lines and their physical parameters

Emission line	Wavelength /nm	Upper level energy /cm ⁻¹	Excitation energy /eV	$gA / (10^8 \text{ s}^{-1})$
Al I	308.216	32435.453	4.02	2.52
Al I	309.271	32436.796	4.02	4.44
Al I	394.401	25347.756	3.14	0.986
Al I	396.152	25347.756	3.14	1.96

当激光脉冲能量为 230 mJ 时,延迟时间在 0.3~2.5 μs 范围内,4 种样品在 396.152 nm 特征波长处的谱线强度随着延迟时间的变化如图 6(b)所示。由图 6(b)可知:随着延迟时间增加,4 种样品在 396.152 nm 特征波长处的谱线强度总体呈下降趋势;在相同的延迟时间下,AAO 多孔层的孔径越小,谱线强度越大。

以 Al I 396.152 nm 谱线作为基准,绘制出谱线相对强度与对应谱线跃迁上能级能量的 Boltzmann 图,由最小二乘法拟合得到斜率。图 7 中右下图为样品 SP450-200-550 的发射光谱在 230 mJ 激光脉冲能量、0.9 μs 延迟时间下的 Boltzmann 图,斜率为 -1.114,电子温度为 10407.9 K。

用 Boltzmann 图谱法计算 4 种样品等离子体的电子温度,计算选用的 4 条铝原子谱线分别为 Al I 308.216 nm、Al I 309.271 nm、Al I 394.401 nm 和 Al I 396.152 nm,相关光谱物理参数^[13-15]见表 1,其中 g 为谱线激发态的统计权重, A 为谱线的跃迁概率。

当激光能量一定时,在不同的延迟时间下绘制类似于图 7 中谱线相对强度与激发能量的 Boltzmann 图,可得到电子温度与光谱延迟时间的关系。当激光能量为 230 mJ 时,光谱采集延迟时间在 0.3~2.3 μs 之间,每个条件下测试 3 次,得到 4 种样品电子温度与光谱采集延迟时间之间的关系,

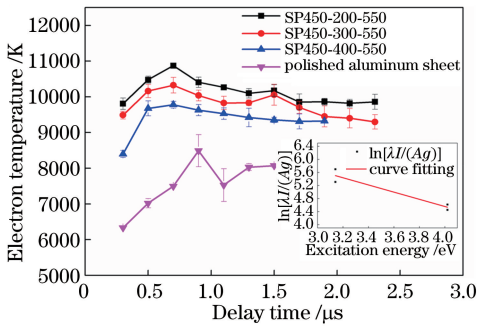


图 7 等离子体电子温度随延迟时间的变化
Fig. 7 Variation of plasma electron temperature as a function of delay time

如图 7 所示。

由图 7 可知,当激光脉冲能量一定时,几种样品等离子体的电子温度都随延迟时间增大而先升高后

降低,其中: λ 表示谱线的中心波长; I 表示谱线的相对强度。在延迟时间约为 $0.7 \mu\text{s}$ 时,3 种 AAO 样品等离子体的电子温度达到最大,抛光铝片的等离子体电子温度在延迟时间为 $0.9 \mu\text{s}$ 左右时达到最高。造成上述最高电子温度的延迟时间不同的原因可能为:激光作用后,AAO 有上层多孔层的约束,激发的电子可以更快地达到最大温度;在相同的延迟时间下,AAO 样品多孔层的孔径越小,等离子体的电子温度越高,且 3 种 AAO 样品的等离子体电子温度明显高于抛光铝片。

3.3 反射率测试结果与仿真分析

测试了 3 种不同孔径尺寸的 AAO 样品的反射率,对比样片为抛光铝片。如图 8(b)所示:在近红外光波段,3 种 AAO 样品的反射率都随着波长的

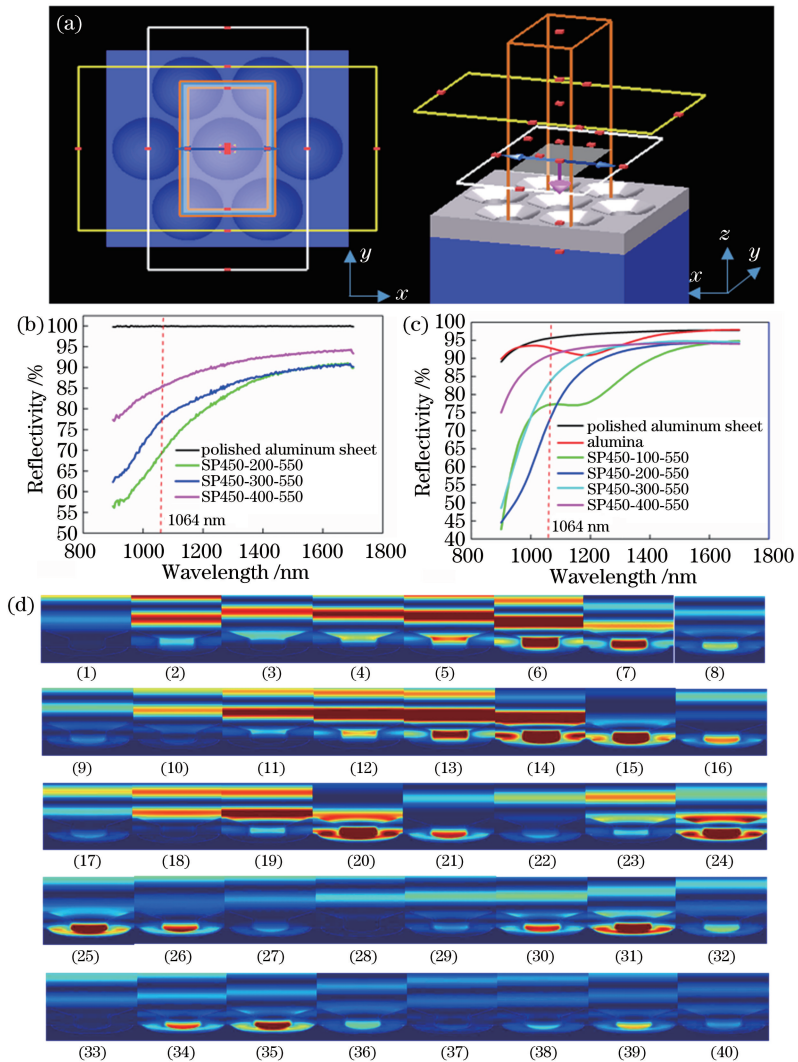


图 8 周期性结构 AAO 的反射率测试与仿真图。(a) FDTD 仿真示意图;(b) 反射率实验结果;(c) 反射率仿真结果;(d) y - z 截面电场强度监测图

Fig. 8 Measured and simulated reflectivity of AAO with periodic structure. (a) Schematics of FDTD simulation; (b) measured reflectivity; (c) simulated reflectivity; (d) electric field intensity monitoring maps of y - z cross-section

增大而增加;在波长为 1064 nm 处,AAO 多孔层的孔径越大,反射率越高,光的吸收越低。

使用基于时域有限差分法(FDTD)的 FDTD Solutions 软件分析样品微结构对光反射率的影响,在进行计算机仿真时,将 x - y 平面四周设置为周期性边界条件(PBC),同时在 z 轴两端设置完美匹配层(PML)。在微结构阵列上方一定高度处设置入射光源,并在光源之后一定距离位置处设置监视器,用以观察反射波的电磁场分布、坡印廷矢量以及功率等,图 8(a)为 AAO 周期性结构 FDTD 仿真示意图。从图 8(b)和图 8(c)可以看出,反射仿真规律与实验结果比较吻合,并且对无孔氧化铝及更小孔径的样品进行模拟后发现,孔径小到一定程度后,多孔结构的作用有所减弱,反射率会增大,这也与实际情况符合。如图 8(d)所示,在 y - z 界面处设置电场强度监测器后可以发现:在铝基底与多孔氧化膜截面处的电场强度明显增强,这是由于光从样品上方入射到 AAO 内部后,在 AAO 孔底部半球环内部及上部经过多次反射及上部膜层约束,产生了表面等离子体激元增强,促进了对光的吸收;随着孔径增大,半球环厚度减小,上部的氧化层厚度减小,光在其中的反射次数减少,从而使得反射率越来越大。这与文献[16]中提到的铝纳米坑结构孔径越大,反射率越小的结论相反,这表明反射率与材料本身有关。

4 结 论

采用二次阳极氧化法制备了 AAO 多孔材料,采用 SEM 对 AAO 结构进行了表征;基于高速摄影图、原子发射光谱分别对激光诱导材料等离子体的形态演变和温度进行了研究;通过吸收光谱及 FDTD 仿真研究了 AAO 样品微结构对反射率的影响规律,得到以下结论:1)AAO 样品多孔层中的孔呈周期性分布,孔径大小一致;2)在一定的孔径范围内,随着 AAO 孔径减小,等离子体出现增强的趋势,等离子体衰减速度变慢,且慢于抛光铝片的,光谱谱线强度变大,等离子体电子温度升高,且 AAO 等离子体电子温度比抛光铝片要高 2000~3500 K;3)在一定的孔径范围内,AAO 孔径变小,光在样品内部的反射次数增多,反射率降低,光的吸收率增大,有利于增强等离子体,这与实验测得的 AAO 等离子体增强的结果相吻合,孔径小到一定程度后,多孔结构的作用有所减弱,反射率会提高,符合实际情况。本研究结果为拓展微结构以及高比表面积材料在激光等离子体方面的应用提供了参考,为提升激

光致等离子体的能量转化效率提供了一种新途径,在激光烧蚀技术、激光驱动等提升激光耦合效率方面具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] Gao A H, Wang S G, Yan L R. High-precision laser absorption rate measuring device [J]. *Journal of Applied Optics*, 2016, 37(2): 303-307.
高爱华, 王少刚, 闫丽荣. 一种高精度激光吸收率测量装置[J]. *应用光学*, 2016, 37(2): 303-307.
- [2] Sun C W. Laser irradiation effect [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2002.
孙承纬. 激光辐照效应[M]. 北京:国防工业出版社, 2002.
- [3] Fu S C, Yang L J, Wang Y, *et al.* The measurement of the laser absorption coefficient of aluminum alloy plate before and after being coated with graphite[J]. *Science Technology and Engineering*, 2016, 16(35): 171-175.
付守冲, 杨立军, 王扬, 等. 铝合金板材涂覆石墨前后的激光吸收率确定方法[J]. *科学技术与工程*, 2016, 16(35): 171-175.
- [4] Stahl D B, Paisley D L. Carbon-assisted flyer plates: US 5301612 A[P]. 1994-04-12.
- [5] Hatt D J, Waschl J A. A study of laser-driven flyer plates[C]. *American Institute of Physics Conference Proceedings*, 1996, 370: 1221-1224.
- [6] Labaste J L, Brisset D, Doucet M. Investigation of driving plasma materials for laser acceleration of flyer plates[C]. *American Institute of Physics Conference Proceedings*, 2000, 505: 1189-1192.
- [7] Murnane M M, Kapteyn H C, Gordon S P, *et al.* Efficient coupling of high - intensity subpicosecond laser pulses into solids[J]. *Applied Physics Letters*, 1993, 62(10): 1068-1070.
- [8] Lanzalone G, Altana C, Mascali D, *et al.* Effect of advanced nanowire-based targets in nanosecond laser-matter interaction [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2016, 87(2): 02B324.
- [9] Muoio A, Altana C, Frassetto M, *et al.* Nanostructured targets irradiation by ns-laser for nuclear astrophysics applications: first results [J]. *Journal of Instrumentation*, 2017, 12(3): C03076.
- [10] Gao Y F, Zhao Q H, Xu X F, *et al.* Research on reflection properties of silicon based solar cells with parabolic cone array structure[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2015, 42(8): 0808004.
高永锋, 赵琼华, 许孝芳, 等. 光伏电池表面抛物锥阵列微结构的反射特性研究[J]. *中国激光*, 2015, 42(8): 0808004.

- [11] Shi X, Sun C, Wang X Q. One-dimensional diffraction grating structure for rear reflection surface of thin film silicon solar cells [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(1): 010501.
石鑫, 孙诚, 王晓秋. 适用于薄膜硅太阳能电池背反射面的一维衍射光栅结构[J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(1): 010501.
- [12] Zhu S H. Study on performance of CuO-Al reactive multilayer films used in laser-driven flyer [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2015.
朱生华. 反应性复合薄膜 CuO-Al 在激光驱动飞片技术中的性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2015.
- [13] Tang X S, Li C Y, Zhu G L, *et al.* Experimental investigation on the electron density and electron temperature of laser-induced Al plasmas [J]. *Chinese Journal of 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.
- [14] Zhao Y. Experimental research on the laser-induced breakdown spectroscopy of Al sample [D]. Changchun: Jilin University, 2008.
赵阳. 激光诱导击穿光谱法对 Al 等离子体特性的实验研究[D]. 长春: 吉林大学, 2008.
- [15] Guo W, Wu L Z, He N B, *et al.* Efficiency relationship between initiation of HNS-IV and nanosecond pulsed laser-driven flyer plates of layered structure [J]. *Laser and Particle Beams*, 2018, 36(1): 29-40.
- [16] Ye W. FDTD simulation of Al nanostructures and their applications in the ultraviolet range [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2016.
叶伟. Al 纳米结构的 FDTD 模拟研究及其在紫外波段的应用[D]. 武汉: 华中科技大学, 2016.