

KrF 离子准分子真空紫外辐射 及动力学过程*

王 骥 周 赤 马祖光

(哈尔滨工业大学光电子技术研究所, 哈尔滨 150001)

摘 要 利用激光等离子体软 X 射线激励, 观察到了一种新型离子准分子——KrF 离子准分子的真空紫外连续谱, 其辐射中心波长位于 148 nm 附近。并在实验和理论上对其动力学过程进行分析。

关键词 离子准分子, 真空紫外激光, 激光等离子体。

1 引 言

真空紫外和极紫外(VUV/XUV)相干辐射的产生一直是激光科学中的一个前沿性研究课题。利用这种短波长相干辐射, 能够进一步研究高能光子与物质的相互作用等基本物理过程, 对于真空紫外/极紫外激光光谱、光解离、表面物理和生命科学等都有重要意义。

在 100 nm 以下的极紫外谱区, 目前主要通过等离子体中的复合过程和碰撞过程获得软 X 光激光。国内外这方面的研究都取得了显著进展^[1~4]。另一方面, 利用其他机制产生真空紫外/极紫外激光的探索工作也在积极地进行。1985 年 Sauerbrey^[5] 和 Langhoff 及 Basov^[6, 7] 等人提出利用离子准分子产生短波长激光的设想。这 10 年来, 已有十几种离子准分子在实验中被观察到, 其跃迁产生的辐射大多处于 100~200 nm^[8~11] 的谱区。而理论预言的最短波长有可能达到 20 nm^[5]。最近已在这类介质中观察到增益和激光振荡^[12, 13]。

稀有气体卤化物离子准分子是 Sauerbrey 和 Langhoff 最早预言的几种离子准分子之一。王骥等利用 *ab initio* 修正的 Rittner 势对几种稀有气体氟化物的势能曲线和跃迁参数进行了计算^[14]。ArF 离子准分子 Ar^{2+}F^- ^[15, 16] 和 KrF 离子准分子 Kr^{2+}F^- ^[16, 17] 已经被观察到, 其跃迁为连续谱, 辐射波长分别在 125 nm 和 148 nm 附近, 与文献^[14]中的理论计算值吻合。

本文对激光等离子体软 X 射线(LPX)激励下, KrF 离子准分子 Kr^{2+}F^- 的形成和辐射动力学过程, 在实验上和理论上进行分析。

2 Kr^{2+}F^- 离子准分子的结构和跃迁特性

根据等电子序原理, Kr^{2+}F^- 离子准分子对应于异核卤素双原子分子 Br^+F^- 。 Br^+F^- 的激

* 国家自然科学基金和 863 高技术激光技术领域资助项目。

收稿日期: 1995 年 6 月 19 日; 收到修改稿日期: 1995 年 8 月 15 日

发三重态上能级 $D^3\Pi$, 是由 $\text{Br}^+ (^3P_2)$ 和 $\text{F}^- (^1S_0)$ 以离子键相结合的^[18]。而与 $\text{Br} (^2P^0)$ 和 $\text{F} (^1P^0)$ 相关的下能级有 $1^3\Sigma^+$, $1^3\Pi$ 和 $1^3\Delta$ 。由 $D^3\Pi$ 向 $A^3\Pi$ 态的电子交换跃迁可以产生波长为 354 nm 的辐射。如果 Br^+F^- 分子中的 Br^+ 离子被一个与之具有等电子序的二价稀有气体离子 Kr^{2+} 所取代, 将可能形成与 Br^+F^- 相应的离子性准分子 Kr^{2+}F^- 。由于 Kr^+ 比 Br 具有高得多的电离势, 所以 Kr^{2+}F^- 发生电荷交换跃迁时, 可以产生波长短得多的辐射。

Sauerbrey 和 Langoff 曾经利用 Rottner 势, 对 Kr^{2+}F^- 离子准分子的上能级势能曲线进行过计算; 下能级采用 Born-Mayer 势处理^[5], 获得的相应跃迁波长为 122 nm。为了进一步提高这种方法的计算精度, 王骥等利用 ab initio 方法对 Rittner 势中的一些参数进行了校正。用这种改进的 Rittner 势方法计算的 Kr^{2+}F^- 离子准分子势能曲线如图 1 所示。计算得的离子准分子峰值辐射波长为 152.7 nm, 其跃迁参数如表 1 所列。可以看出它为束缚-自由跃迁, 产生的辐射具有连续谱特性。

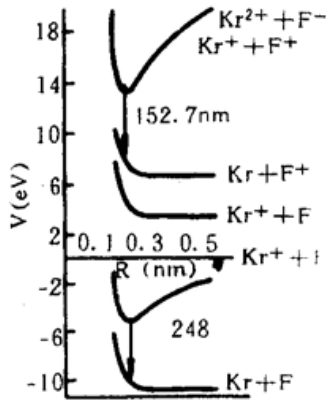


Fig. 1 Potential curves of Kr/F system

Table 1. Theoretical result of transition parameters of ionic excimer Kr^{2+}F^-

wavelength	bandwidth	lifetime	stimulated emission cross section
152.7 nm	12.1 nm	0.45 ns	$2.36 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$

3 实验结果与讨论

实验中采用的装置与文献[25]相同。激光等离子体产生的软 X 射线(LPX)激励周围的混合气体介质, 产生荧光辐射。Ta 靶靶面上的激光功率密度为 $4.9 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$ 。这时实验测到的激光等离子体产生的软 X 射线谱主要分布于 20~70 nm 谱区内如图 2 所示, 其光子能量足以使 Ar 或 Kr 原子产生二次光电离。激光等离子体产生的软 X 射线辐射或气体介质的荧光通过一个毛细管阵列耦合窗或 LiF 窗片耦合输出, 整个探测系统的上升时间约为 5 ns, 在所探测的谱区内有均匀的灵敏度^[9]。

为了避免激光等离子体产生的软 X 射线谱对所测离子准分子谱的干扰, 可以采取时间分离和空间分离技术。实验表明在 100 nm 多的波段内, 激光等离子体产生的软 X 射线的辐射主要来自激光等离子体的复合过程, 它发生于激光脉冲到来后 200~300 ns, 而离子准分子发生于此之前^[9]。实验中选择 Boxcar 的门宽为 50 ns, 时间延迟根据信噪比变化而定。另一方面, 由于激光等离子体产生的软 X 射线对气体介质的激励区在等离子体的外围区域, 将单色仪入射狭缝光轴偏离激光在靶室中的焦点位置 15 mm。

在靶室内充以 Kr 0.4 kPa/He 1.37 kPa/NF₃ 0.23 kPa 的混合气体时, 获得的 Kr^{2+}F^- 离子准分子辐射如图 3(a)所示, 其峰值辐射波长位于 148 nm 附近。通过与相同泵浦条件下其他单组份气体或其他组份气体的比较, 以及与理论值的对照, 可以判断出它的确来源于 Kr^{2+}F^- 离子准分子的跃迁^[16, 17]。当靶室充以 Kr 0.7 kPa/He 1.37 kPa/F₂ 0.1 kPa 的混合气体时, 获得的 Kr^{2+}F^- 离子准分子辐射如图 3(b)所示。

为了检验 Kr^{2+}F^- 辐射的时间特性, 实验中将 Boxcar 取样门的门宽选为 50 ns, 而时间延迟每次向后移动 50 ns, 测得在 Kr 0.4 kPa/He 1.37 kPa/NF₃ 0.23 kPa 时的一系列荧光如图

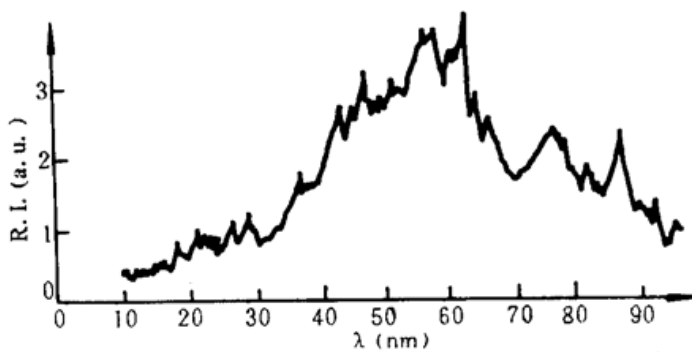


Fig. 2 Soft x-Ray from laser produced plasma ($I = 4.9 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$) R. I. = Relative intensity

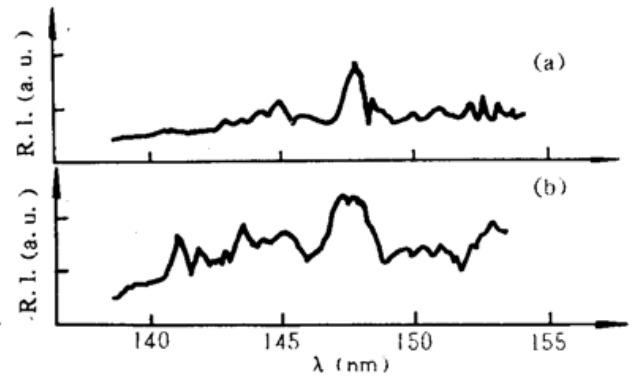


Fig. 3 Fluorescence of Kr^{2+}F^-

(a) Kr 0.3 kPa/ NF_3 0.2 kPa/He 1.4 kPa

(b) Kr 0.7 kPa/ F_2 0.1 kPa/He 1.4 kPa

4 所示。在(a)的位置时,输出信号有一个与打靶激光脉冲同步的本底,说明激光脉冲已经到来,但未出现离子准分子辐射;当取样门向后移动 50 ns,到达(b)的位置时,148 nm 附近的 Kr^{2+}F^- 离子准分子辐射出现,但强度弱且短波方向上的结构不明显,等离子体的干扰不严重;取样门继续后移 50 ns 到达(c)的位置时,离子准分子辐射强度略有增加,短波方向较弱的谱带出现,等离子体干扰仍不严重;取样门再后移 50 ns 到达(d)的位置时,离子准分子辐射与(c)相似,但连续谱更加明显;最后将取样门再后移 50 ns 到达(e)的位置时,离子准分子辐射变弱且激光等离子体产生的软 X 射线干扰出现。

这里由于 Boxcar 采用了 10 kΩ 的输入阻抗,测量信号的时间波形将有所改变,但各信号的时间间隔将基本不变。从上面的结果可以看到, Kr^{2+}F^- 离子准分子辐射出现在打靶激光脉冲到来至少 50 ns 之后,在大约 100 ns 后达到峰值,而激光等离子体产生的软 X 射线干扰信号至少在 200 ns 后才出现,说明时间分离的效果是比较好的。

在两种气体组份 Kr/He/ NF_3 和 Kr/He/ F_2 的各种气体配比下,获得了 Kr^{2+}F^- 荧光强度的变化,如图 5 所示。可以看到,以 F_2 为 F^- 施主介质时,获得的 Kr^{2+}F^- 荧光强度比 NF_3 时的要强。其原因主要有两个,一是 F_2 气体对该波段的光子吸收要比 NF_3 的小,而 N 离子的真空紫外吸收很大;其次,对于低能电子, F_2 对其吸附速率要比 NF_3 的高,因而形成 F^- 离子的几率要大,即离子准分子产额高。

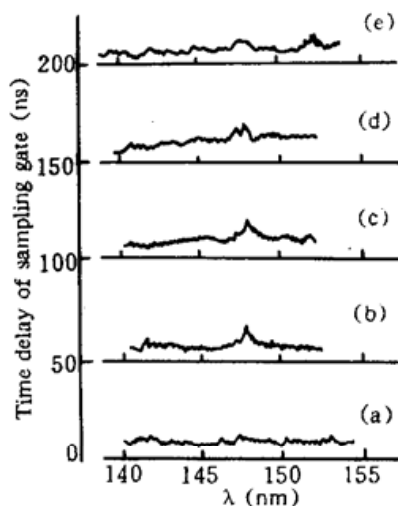


Fig. 4 Time evolution of radiation from Kr^{2+}F^- excited by LPX

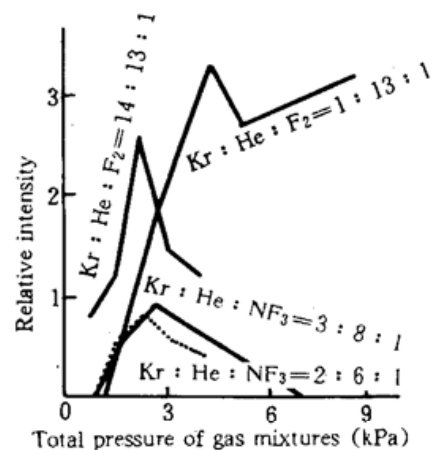


Fig. 5 Variation of KrF fluorescence with the total pressure of gas mixtures

离子准分子荧光强度随总气压的增加达到一个极大值,但有时也出现一些起伏。这主要来源于两个方面:一是离子准分子的粒子密度随总气压的增加而增加,二是介质对上能级离子准分子的猝灭和吸收也随气压的增加而增加。二者有一个平衡的最佳点。但有时吸收和猝灭的影响可能分别造成不同的极大点,因而荧光强度变化出现起伏。即图 5 对 Kr:He:F₂=1:13:1 时在总气压 > 4.5 kPa 荧光强度随总气压变化出现非单调变化情况,对此现象尚需进行更进一步的实验来判断和解释。

Kr 气体的增加可提高 Kr²⁺ 的产量,将有利于离子准分子的形成,但过多时可能会带来吸收,而 He 对该波段的吸收很小,且由于其质量轻,猝灭影响也很小。

4 动力学过程分析

4.1 负离子的形成

负离子的形成是通过电子与 F₂ 或 NF₃ 分子的附着解离过程完成的:

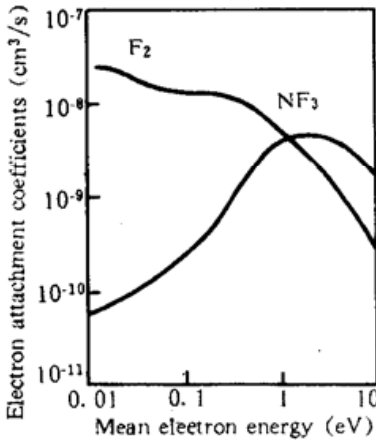


Fig. 6 Electron attachment coefficients of F₂ and NF₃

其产生速率为: $-k_a n_e N_F$, 其中 k_a 为电子附着速率系数, n_e 为电子密度, N_F 为 F₂ 或 NF₃ 的数密度。以激光等离子体产生的软 X 射线为激励源时, 等离子体中的自由电子受等离子体整体电中性的约束, 不可能大量逃逸出来, 而泵浦区的电子主要来自 He、Kr、F₂ 或 NF₃ 及 Kr⁺ 的光电离过程。由图 2(b) 中可以看到, 激光等离子体产生的软 X 射线的分布峰值位于 25 eV 以下, 对于电离限为 24.6 eV 的 He 原子来说, 其光电子大多分布于 1 eV 以下。而 Kr、F₂ 或 NF₃ 的光电能量虽然较高, 但它们的含量较少, 因而其光电的影响较小。一般激光能量可有 10% 转换为激光等离子体产生的软 X 射线泵浦能量, 可以估计其光电子密度可达 10¹⁶/cm³ 量级^[19]。根据 Chantry 的结果^[20], 在低能电子区域, F₂ 具有较大的附着系数(图 6), 因而含 F₂ 时的离子准分子产额较多。

4.2 正离子的形成

在激光等离子体产生的软 X 射线激励下, Kr 的一价和二价正离子的粒子数密度分别为

$$n_{Kr^+} = n_{Kr} \int_0^{\infty} \sigma_1(E) I(E) dE \quad (2)$$

$$n_{Kr^{2+}} = n_{Kr^+} \int_0^{\infty} \sigma_2(E) I(E) dE \quad (3)$$

其中 n 为粒子数密度, σ 为光电离截面, $I(E)$ 为激光等离子体产生的软 X 射线辐射能量。本文利用 Cowan 的原子程序^[21] 计算了稀有气体原子与离子的光电离, 如图 7 所示。

可以看出, 一次光电离的截面与激光等离子体产生的软 X

射线的分布吻合很好。在激光等离子体产生的软 X 射线足够强时, n_{Kr^+} 可接近于 n_{Kr} 的量级。在本文的实验条件下, $n_{Kr} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 可以认为 $n_{Kr^+} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。而 σ_2 与激光等离子体产生

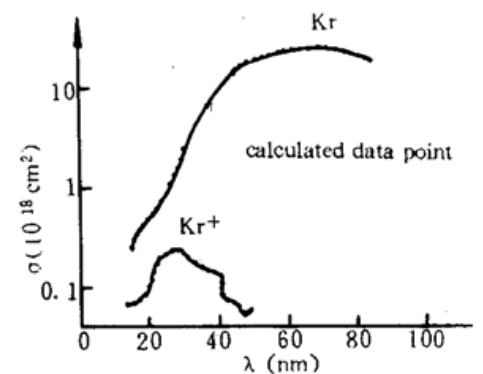
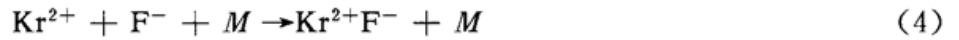


Fig. 7 Calculated photoionization cross-sections of Kr and Kr⁺

的软 X 射线的吻合接近于 10%，到 $n_{\text{Kr}^{2+}}$ 可达到 10^{15} cm^{-3} 量级。

4.3 离子准分子的形成与猝灭

在激光等离子体产生的软 X 射线激励下，离子准分子可能的形成通道有：



由于中性准分子的寿命很短，第二个通道的几率很小，本文只考虑三体复合过程。根据 Flannery 等人的结果^[22]，对于正、负离子 X^+ 与 Y^- 的三体复合反应过程：



在密度较低时，其速率系数取决于：

$$k_i \sim \sigma_{RR} = \frac{4}{3} \pi R^3 N \bar{v}_{\pm} \left(\frac{1}{\lambda_+} + \frac{1}{\lambda_-} \right) \quad (7)$$

其中 \bar{v}_{\pm} 为正负离子平均相对迁移速率， λ_{\pm} 为正负离子的平均自由程，而 $R = \frac{2}{3} |q_1 q_2 / kT|$ ， q_1 和 q_2 为两个离子的电荷。对于中性准分子，其复合速率 σ_{RR} 约为 $10^{-25} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ 量级^[23]。对于离子准分子，正离子的电荷增大一倍。由于电场作用加大，导致 \bar{v}_{\pm} 加大及 λ_{\pm} 减小，相应的 σ_{RR} 将提高一个量级以上。对于本文的实验条件下，环境气体 (M) 数密度在 10^{17} cm^{-3} 量级，因而与三体复合过程的有效两体反应速度为 $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 量级以上。

离子准分子的猝灭过程主要由电子的消激发造成^[28]，其速率系数为：

$$k \sim 7.1 \times 10^{-2} \lambda^3 / \sqrt{Te} A \quad (9)$$

其中 λ 为以 cm 为单位的辐射波长， A 为自发辐射系数， Te 为电子温度。对于 $Te \sim 1 \text{ eV}$ 的电子，电子对 Kr^{2+}F^- 的消激发速率系数为 $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 量级，比激发速率高一个量级以上。可见，在本实验条件下，是完全可以产生 Kr^{2+}F^- 离子准分子的。在优化激励条件和气体配比达到最佳化后，有可能获得粒子数反转并获得增益。

结 论 在激光等离子体产生的软 X 射线激励下，获得了 Kr^{2+}F^- 离子准分子的真空紫外荧光，其峰值波长位于 148 nm 附近。荧光的连续谱结构说明这种离子准分子的跃迁为束缚-自由跃迁。实验值与理论值吻合很好。实验结果还表明， Kr^{2+}F^- 离子准分子荧光大约发生于激光入射后 50 ns 左右，而该谱区的等离子体复合辐射发生于 200 ns 之后。

对不同配比的混合气体的实验结果显示，对于离子准分子的产生和猝灭以及其辐射的吸收，存在一个获得荧光的最佳条件。理论分析表明，在激光等离子体产生的软 X 射线激励下， Kr^{2+}F^- 离子准分子的形成主要是通过二价正离子 Kr^{2+} 与一价负离子 F^- 的三体碰撞复合产生的。其产生速率比猝灭速率高一个量级以上。通过优化条件，有可能获得更多的上能级粒子，进而获得增益。

参 考 文 献

- [1] D. L. Matthews, P. L. Hagelstein, M. D. Rosen *et al.*, Demonstration of a soft x-ray amplifier. *Phys. Rev. Lett.*, 1985, **54**(2): 110~113
- [2] S. Suckewer, C. H. Shinner, H. Milchberg *et al.*, Amplification of stimulated soft x-Ray emission in a confined plasma column. *Phys. Rev. Lett.*, 1985, **55**(17): 1753~1756
- [3] G. Jamelot, A. Carillon, A. Kisnick *et al.*, Recombination scheme in lithium-like ions for X-UV amplification. *Appl. Phys.*, 1990, **B50**(4): 239~246
- [4] 徐至展, 张正泉, 范品忠等, 类锂离子软 X 射线激光实验研究. *中国激光*, 1989, **16**(7): 385~388

- [5] R. Sauerbrey, H. Langhoff, Excimer ions as possible candidates for XUV and XUV lasers. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1985, **QE-21**(3): 179~181
- [6] N. G. Basov, M. G. Voitik, V. S. Zuev *et al.*, Feasibility of stimulated emission of radiation from ionic heteronuclear molecules. I. Spectroscopy, *Sov. J. Quant. Electron.*, 1985, **15**(11): 1455~1460
- [7] N. G. Basov, M. G. Voitik, V. S. Zuev *et al.*, Feasibility of stimulated emission of radiation from ionic heteronuclear molecules. II. kinetics, *Sov. J. Quant. Electron.*, 1985, **15**(11): 1461~1469
- [8] P. Millar, T. Petersen, G. Warwar *et al.*, Neutral and ionic molecules produced by reactive kinetics in a laser-produced plasma. *Opt. Lett.*, 1989, **14**(3): 171~173
- [9] L. Frey, S. Kubodera, P. L. Wisoff *et al.*, Spectroscopy and kinetics of the ionic cesium fluoride excimer excited by a laser-produced plasma. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1989, **6**(8): 1529~1535
- [10] M. Schumann, H. Langhoff, The production kinetics for rare gas alkali ions. *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**(9): 5440~5443
- [11] F. Steigerwald, H. Langhoff, Observation of ionic excimer states in the alkali halides. *J. Chem. Phys.*, 1988, **88**(12): 7376~7379
- [12] Cs. Toth, J. F. Yong, R. Sauerbrey, Optical gain in the ionic excimer $Cs^{2+}F^{-}$ excited by soft x rays from a laser-produced plasma. *Opt. Lett.*, 1993, **18**(24): 2120~2122
- [13] Wang Qi, Liu Xuelong, Men Zhouwu *et al.*, Observation of laser oscillation in ionic excimer $[Ar^{2+}Ar]^{2+}$ pumped by relativistic electron beam [REB], *CLEO'94*, Anaheim, May, 1994
- [14] 王 骐, 姚 勇, 周 赤等, 稀有气体卤化物离子准分子 XUV 跃迁参数计算. *强激光与粒子束*, 1992, **4**(3): 397~404
- [15] Zhou Chi, Wang Qi, Wang Zhenxu *et al.*, Ionic excimers as candidates of XUV laser media. *Proc. SPIE*, 1992, **1762**: 544~547
- [16] Zhou Chi, Wang Qi, Ma Zuguang *et al.*, Radiation process and kinetics of the new-observed argon fluoride and krypton fluoride ionic excimers excited by laser produced plasma. *Proc. SPIE*, 1992, **1979**: 53~57
- [17] Wang Qi, Zhou Chi, Ma Zuguang, VUV spectra and kinetics of rare-gas fluoride ionic excimers. *Appl. Phys.*, 1995, **B61**: 301~304
- [18] 赫兹堡, 王鼎昌译, *分子光谱与分子结构*, 第一卷, 北京, 科学出版社, 1983 年,
- [19] J. C. Wang, R. G. Caro, S. E. Harris, Novel short-pulse photoionization electron source; Li (1s2s2p) $^4P^0$ deexcitation measurements in a plasma. *Phys. Rev. Lett.*, 1983, **51**(9): 767~770
- [20] P. J. Chantry, in *Appl. Atomic Collis. Phys.*, Vol. 3, Chap. 2, ed. by E. W. McDanid and W. L. Nighan, Academic, 1982
- [21] R. Cowan, *Theory of Atomic Structure and Spectroscopy*, University of California Press, 1981
- [22] M. R. Flannery, T. P. Yang, Ionic recombination of rare-gas atomic ions X^+ with F^- in a dense-gas X. *Appl. Phys. Lett.*, 1978, **32**(5): 327~329
- [23] M. R. Flannery, T. P. Yang, Ionic recombination of rare-gas molecular ions X_2^+ with F^- in a dense gas X. *Appl. Phys. Lett.*, 1978, **32**(6): 356~357
- [24] C. K. Rhodes, *Excimer Lasers*, 2nd ed. Springer-Verlag, Berlin, 1984
- [25] 周 赤, 王 骐, 李思宁等, 氟化氢离子准分子真空紫外辐射. *光学学报*, 1996, **16**(6): 618~622

VUV Radiation and Kinetics of Krypton Fluoride Ionic Excimer

Wang Qi Zhou Chi Ma Zuguang

(Institute of Opto-Electronics, Harbin Institut of Technology, Harbin 150001)

(Received 19 June 1995; revised 15 August 1995)

Abstract Continuous radiation from a new kind of ionic excimer, krypton fluoride, was observed under the excitation of soft X-ray from laser produced plasma. The peak of the radiation is near 148 nm. The kinetics is studied theoretically and experimentally.

Key words ionic excimer, VUV laser, laser plasma.