

激光烧蚀金属表面产生的发射光谱分析*

满宝元¹ 王象泰² 胡燮荣¹ 许炳章³

1, 山东大学光学系, 济南 250100
2, 山东师范大学物理系, 济南 250014
3, 山东大学物理系, 济南 250100

摘 要 用观测时间和空间分辨发射光谱的方法研究了脉冲激光烧蚀金属铝靶过程中产生的等离子体羽的特性, 计算了其膨胀速度, 讨论了大气中等离子体点燃的机制。

关键词 激光烧蚀, 时间分辨光谱, 等离子体。

1 引 言

近几年来, 用激光烧蚀固体表面诱导的等离子体的研究越来越引起人们的极大兴趣^[1~5]。在薄膜激光溅射技术、同位素激光富集技术、激光痕量分析技术以及非晶纳米晶化等研究中都涉及到激光诱导的等离子体问题, 因此, 对其特性的研究已引起许多材料分析工作者的重视。脉冲激光烧蚀沉积(PLD)逐渐发展成为一种成熟的薄膜制备技术, 生成的薄膜具有与靶材料相同的化学分配比和良好的膜层结构性能等特点。尤其近几年来, 在制备超导薄膜材料方面获得成功, 脉冲激光烧蚀沉积更是越来越受到关注, 人们对此开展了大量有关的工艺条件和沉积机理的实验和理论研究, 包括对激光烧蚀物质的产生、输运、沉积等过程的研究。实验上常采用质谱法、旋转衬底法、吸收光谱法和发射光谱法等手段探测中间产物。相对于其他方法, 发射光谱法不需要另外的激发光源, 而且光学接收装置简单, 同时作为一种非干扰的探测手段, 可以作实时测量和监控。本文用 Nd·YAG 激光器产生的波长为 $1.06 \mu\text{m}$ 、脉宽为 10 ns 的激光脉冲照射大气中金属铝靶表面, 用时间和空间分辨光谱手段分析铝靶表面产生的等离子体的特性, 测量了等离子体羽的膨胀速度; 在详细分析光谱的基础上, 讨论了大气中等离子体点燃的机制。

2 实验装置和原理

如图 1 所示, 由 Nd·YAG 激光器发出波长为 $1.06 \mu\text{m}$ 、脉冲宽度为 10 ns 的激光脉冲经棱镜 M_1 、 M_2 、 M_3 组成的延迟光路后, 由石英透镜 L_1 会聚在样品表面, 焦斑直径为 0.52 mm 。由激光器给出的 O 开关同步脉冲电信号通过快速脉冲延迟器延迟后, 触发脉宽为 5 ns

* 国家自然科学基金资助项目。

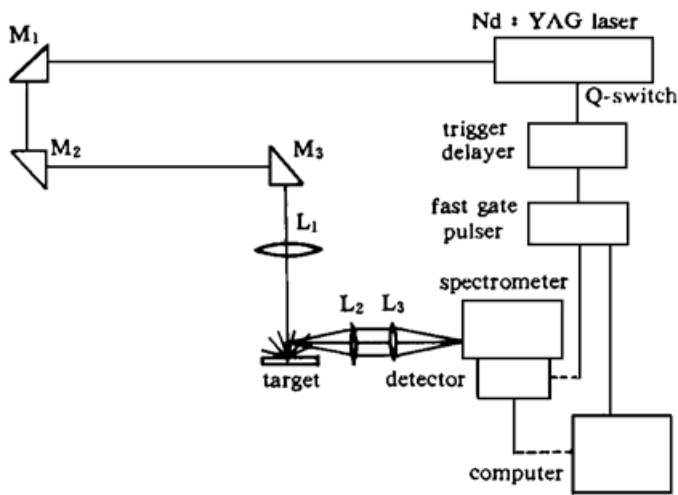


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

的快速脉冲发生器，快速脉冲发生器发出 -200 V 高压脉冲使 OMA 的光电探头选通 5 ns 的曝光时间，从而可以获得高分辨率的光谱信息，调节快速脉冲延迟器的时间延迟，可摄取不同时刻的时间分辨谱。 L_2 、 L_3 柱面透镜组把离靶面一定距离的光谱成像在谱仪的狭缝上，经谱仪色散后被探头接收。样品和 L_1 分别固定在两个二维可调的平台上，在垂直于靶平面的方向同步调节透镜 L_1 和靶的位置，可摄取离靶面不同距离位置的光谱。实验中使用的激光器是 Spectra Physics Quanta Ray DCR-3 Nd:YAG；多道分析仪是 PARC

OMA III。样品 Al 经抛光后使用，其纯度为 99.99% 。

3 实验结果和分析

3.1 等离子体发射谱

图 2 是在时间间隔为 $200\text{ ns} \sim 4800\text{ ns}$ 范围内、波长范围为 $392 \sim 401\text{ nm}$ 的等离子体的瞬态演化发射光谱，从图中可看出，在激光脉冲照射到靶表面后的短时间内，有强烈的连续谱产生，该辐射在持续几百纳秒后消失。因为连续谱源于自由电子与离子、原子间的强烈碰撞以及自由电子与离子的复合，这就意味着在靠近激光烧蚀的靶表面附近喷出的蒸汽中存在着大量的电子、激发态原子和离子，存在着自由电子与激发态的原子和离子的碰撞以及自由电子和离子的复合，此时等离子体已经形成。图中的两条谱线 394.4 nm 和 396.2 nm 是从激发态 Al 原子的同一跃迁 $P_0 \sim S$ 发射的，可以看到，在激光照射后 200 ns 时，这两条谱线开始被辨认出，然后逐步达到各自的最大强度，最初，由于被激发的 Al 原子与等离子体中大量的电子、原子或离子的频繁碰撞，导致谱线加宽，因此这两条谱线不能完全被分开。随着延迟的增加，等离子体由于膨胀其密度逐渐减小，被激发的 Al 原子受碰几率减小，谱线加宽减弱，因此这两条谱线变得越来越窄成为两条孤立的谱线。

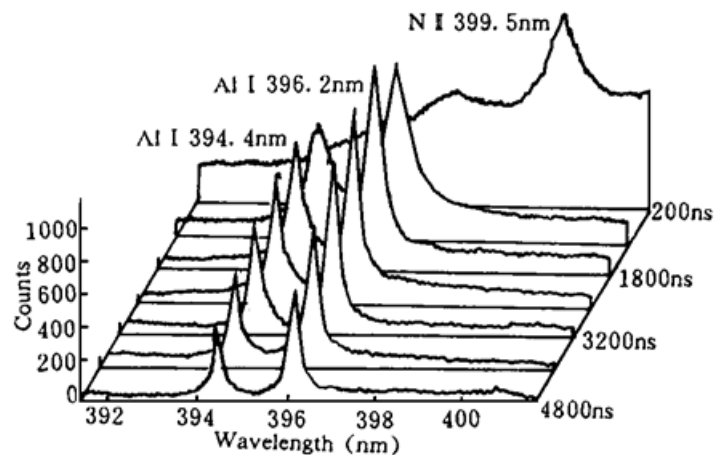


Fig. 2 The temporal evolution of the spectrum in the region of $\lambda = 392\text{ nm}$ to 401 nm , recorded at 0.5 mm position from the target surface

3.2 飞行时间谱和等离子体羽的膨胀速度

图 3 显示了功率密度为 $9.5 \times 10^9\text{ W/cm}^2$ 的激光脉冲照射在 Al 靶表面所测量的 5 条飞行时间曲线，这信号都是通过累积波长分别为 394.4 nm 和 396.2 nm 的 Al I 线得到的，这些线所对应的在不同测量位置处的峰值给出了激发 Al 原子的传输信息。在不同位置测量的飞行

时间谱线的峰值所对应的延迟时间列在表 1 中。将峰值对应的延迟时间取对数 $\ln t$ 作为纵坐标, 以距靶表面距离 D 为横坐标, 将得到一条直线, 如图 4 所示。由图 4 可知, $\ln t$ 和 D 满足

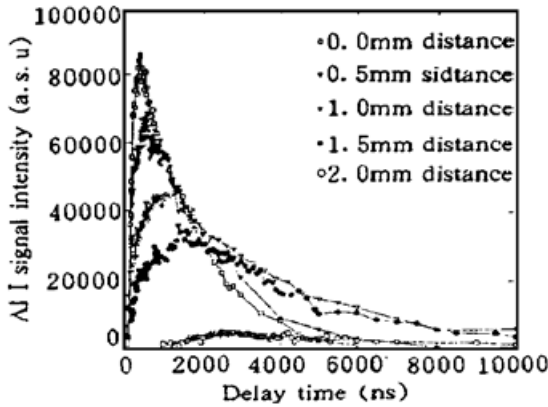


Fig. 3 The time-of-flight curves obtained from Al 394.4 nm line and 396.2 nm line, observed at different distance from the target surface

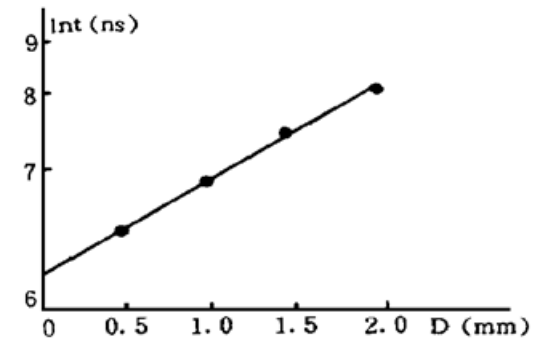


Fig. 4 The corresponding delay times of emission peaks from excited Al atom versus observed position

$$\ln t = BD + A$$

其中, $B = 0.9216/\text{mm}$, $A = 6.0954$, A 对应着在靶表面处($D = 0$) 发射谱到达最大值所对应的时间的对数。等离子体羽的膨胀速度为

$$V = dD/dt = d(\ln t - A)/Bdt = (1/B) \exp(-BD - A) = V_0 \exp(-BD)$$

其中 $V_0 = (1/B) \exp(-A)$ 为烧蚀引起的等离子体羽的初始膨胀速度, $V_0 = 2.445 \times 10^3$ (m/s), 在 $D = 1/B = 1.085$ mm 处, 膨胀速度减小到 V_0 的 $1/e$ 。可见, 被激发的 Al 原子的运动速度随距靶表面距离 D 的增加快速减小, 其热运动能量在距离为 1.5 mm 的范围内损失很快, 与 Wolf^[4] 在真空中得到的结果比较可见, 大气中的 Al 原子的运动速度随距离 D 的增加而减小的现象比在真空中明显得多, 其原因在于空气中的粒子与出射粒子之间的频繁碰撞大大地减小了出射粒子的运行速度。从图 3 还可看到, 速度的分布是不对称的, 强度的增加过程比减小过程快得多, 这个现象可用激光等离子体过程和等离子体中样品粒子的原子化过程来解释。激光照射样品后的初期, 被熔化样品将以原子、离子、自由电子、团簇和微粒的形式从靶表面喷射出来形成等离子体, 此过程在 1 ns 的时间内即可完成, 然后, 等离子体将吸收激光能量使其成为使微粒和团簇进一步原子化的热库, 在激光脉冲结束后的较短时间内, 仍有大量的出射粒子从等离子体中吸收热能通过热碰撞进一步原子化, 这个过程是很快的, 从而使被激发的 Al 原子数在短时间内达最大值, 之后, 由于等离子体的膨胀和降温使激发的 Al 原子数逐渐减少, 导致发射谱的强度逐渐下降, 由于此过程是在等离子体向激光源方向运动中进行的, 故在不同位置发射谱达到最大值的时间是不同的, 如图 3 所示。另外, 图 3 还显示出, 当距靶表面距离 D 增加时, 发射谱强度的分布逐渐加宽, 这是由于, 在等离子体形成的初期, 其体积很小, 当向外膨胀时, 体积逐渐变大, 使整个等离子体羽通过某一位置的时间加长了, 从而使发射谱强度随时间变化的分布加宽了。

Table 1. The peak positions for the curves at different distances

distance from the surface (mm)	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0
peak time (ns)	450	700	1100	1750	2850

3.3 空气等离子体的点燃

由于实验是在大气环境下进行的, 空气中的氮原子在激光和物质的相互作用中必然起到

一个重要的作用,而本实验中的激光功率密度小于空气的击穿阈值($7.0 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$)^[6],如果没有靶的存在,就不会产生空气等离子体,可见,在等离子体中的 N^+ 离子与靶的存在有着密切的关系。许多研究者^[7, 8]给出了空气等离子体点燃的假设,但迄今为止,很少有人能清楚地解释空气是怎样参与激光和靶的相互作用过程的。图 5 是测量的 N^+ 离子的 399.5 nm N II 谱线强度的飞行时间曲线,激光强度为 $1.1 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$,与图 3 所示的激发 Al 原子的飞行时间谱比较, N II 谱线具有明显不同的两个特点,一是 N^+ 离子的辐射谱仅仅维持 200~300 ns,而 Al 原子发射谱的维持时间大于 $10 \mu\text{s}$,这应归因于电子和 N^+ 离子的复合。另外 N II 谱线的峰值位置几乎保持不变,和激发的 Al 原子不同,在等离子体中的 N^+ 离子并不向着激光源方向运动,这一事实说明了在产生氮离子的碰撞过程中没有大的动量交换,这样的过程只可能发生在电子与氮原子间的碰撞,不可能发生在被激发的 Al 原子或 Al 离子与氮原子之间。因此,认为与空气中的中性 N 原子碰撞而产生 N^+ 离子的粒子主要是电子,而引起离化的最初电子来源于激光脉冲照射 Al 靶表面产生的足够的热离化的电子。

为了更好地了解等离子体的演化规律,观察了在不同激光功率密度下等离子体的发射谱。图 6 表示了从激发的铝原子和 N^+ 离子发出的光谱线的强度随着激光功率的变化关系,信号是在距靶表面为 0.5 mm 处测量的, Al 信号是从 Al I 394.4 nm 和 Al I 396.2 nm 谱线中获得的, N^+ 信号是从 N II 399.5 nm 发射谱得到的,延迟时间为 100 ns,此处 N II 谱线强度最大。从图中可明显地看到,当功率密度为 $2.5 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ 时, N^+ 离子信号产生,而且随着激光功率密度的增加成指数规律增加;而 Al 信号在 $2.5 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ 处开始减弱,这说明了激发的 Al 原子的密度开始减小。

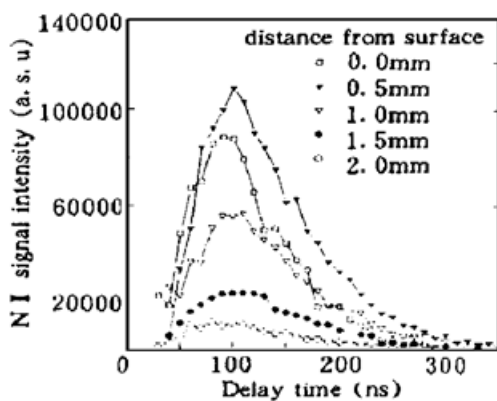


Fig. 5 The time-of-flight curves obtained from N II 399.5 nm line, recorded at different distance from the target surface

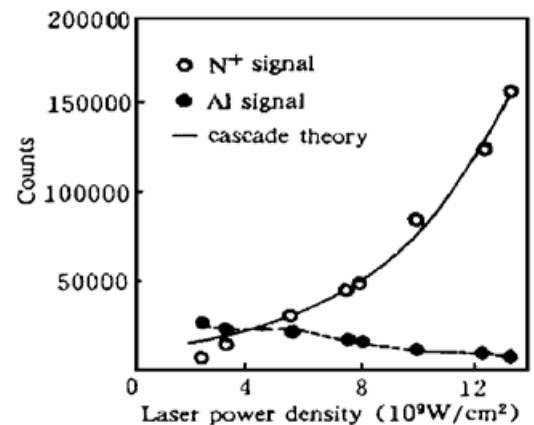


Fig. 6 The intensities of the spectral lines emitted from the excited Al atoms and N^+ ions versus laser power density

根据上述结果,对空气中等离子体的点燃作以下分析:当激光能量较低(小于 $2.5 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$)时, Al 靶表面吸收激光能量开始熔化和蒸发,当激光能量继续增加时,发射出来的蒸发物中的自由电子将通过逆轆致辐射和光致电离吸收大量激光能量,当电子的能量达到足够大时,通过与中性原子的碰撞离化中性原子而产生离子,从而形成由电子、原子、离子、团簇和微粒组成的等离子体,等离子体羽向激光源的方向运动,运动中,电子进一步吸收激光能量而离化空气中的中性原子或分子,导致电子数密度急剧增加,从而在短时间内,空气中大量的中性原子被离化,这个过程称为串级离化过程, Hughes^[9]等人已经证明在此过程中电子数密度随激光功率密度 I 按指数规律增加。Smith^[6]等人已经证明空气中的氮原子和分子在激光导致的空气击穿过程中起主要作用,因此, N^+ 的密度基本上反映了电子的密度,故 N^+ 的

数目也是按指数规律急剧增加,从而导致 N^+ 的信号按指数增加的规律,这种分析与图 6 的实验结果是一致的。因此认为在本实验中串级离化为主要离化过程,因为光致电离只有在激光为可见或紫外光情况下才是主要的。等离子体对激光能量的吸收减弱了耦合到靶上的激光能量,在某一特定的激光功率密度范围内,激光功率密度越大,产生的等离子体对激光的吸收和屏蔽越强,从而越严重地阻止了激光照射到靶的表面,减慢了被辐射表面的蒸发率,所以,Al 原子的谱线强度随激光功率的增加而减弱,如图 6 的实验结果所示。

结 论 利用时间分辨诊断技术研究激光脉冲辐照大气中 Al 靶表面产生的等离子体发射谱,测量了等离子体羽的膨胀速度随距靶表面距离的关系为 $V = 2.445 \times 10^3 \exp(-0.9216D)$ (m/s),首次发现等离子体中的 N^+ 离子并不朝激光源的方向运动,相反,它有一个相对稳定的空间分布,根据实验结果,认为空气等离子体的点燃是由于发射出的电子与氮原子碰撞而引发串级离化造成的。

参 考 文 献

- [1] H. P. Gu, Q. H. Lou, N. H. Cheng *et al.*, Experimental study of enhanced emission of the laser-ablated plume in backing Gas. *Appl. Phys. (B)*, 1994, **58**(2) : 143~ 148
- [2] W. K. A. Kumuduni, Y. Nakata, T. Okada *et al.*, Spatial distribution of YO molecules ejected from laser-ablated $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. *Appl. Phys. (B)*, 1994, **58**(4) : 289~ 294
- [3] V. V. Golovyov, R. O. Eseualiev, V. S. Letohov, Ablation of an optically homogeneous absorbing medium by scattered pulsed laser radiation. *Appl. Phys. (B)*, 1993, **57**(5) : 451~ 457
- [4] Paul J. Wolf, The plasma properties of laser-ablated SiO_2 . *J. Appl. Phys.*, 1992, **72**(4) : 1280~ 1289
- [5] Yueyuan Xia, Liangmo Mei, Chunyu Tan *et al.*, Laser ablation of copper and aluminium in air. *Appl. Phys. (A)*, 1991, **52**(6) : 425~ 432
- [6] R. G. Tomlinson, E. K. Damon, H. T. Busher, The breakdown of noble and atmospheric gases by ruby and neodymium laser pulses. *Physics of Quantum Electronics*, edited by P. L. Kelly *et al.*, New York, McGraw-Hill, 1966
- [7] A. N. Pirri, Theory for momentum transfer to a surface with a high-power laser. *Phys. Fluids.*, 1973, **16**(9) : 1435~ 1440
- [8] A. N. Pirri, R. G. Root, P. K. S. Wu, Plasma energy transfer to metal surfaces irradiated by pulsed lasers. *AIAA Journal*, 1978, **16** : 1296~ 1304
- [9] T. P. Hughes, *Plasma and Laser Light*, Published by Adam Hilger, 1975, 166

Emission Spectrum Analysis of Laser Ablation on the Metal Surface

Man Baoyuan¹ Wang Xiangtai² Hu Xierong¹ Xu Bingzhang³

1, Department of Optics, Shandong University, Jinan 250100
 2, Department of Physics, Shandong Normal University, Jinan 250014
 3, Department of Physics, Shandong University, Jinan 250100

(Received 20 January 1996; revised 15 April 1996)

Abstract A time and space resolved diagnostic technology was used to study the emission spectrum from the plume produced by a pulse laser that irradiated on the surface of Al target. The velocity of the plume generated by laser ablation was measured and the ignition mechanism of plasma in air was discussed.

Key words laser ablation, time resolved spectrum, plasma.