

# 激光诱导等离子体中 Al 原子共振双线 时-空演化的实验研究

张延惠 宋一中 王象泰

(山东师范大学原子分子物理研究室, 济南 250014)

**摘 要** 通过测定激光诱导等离子体中 Al 原子共振双线 396.15 nm 和 394.40 nm 强度的时-空演化特性, 对激光诱导等离子体中共振双线的演化规律及其机理进行了讨论。使用的气体是空气, 气压为 101 kPa。

**关键词** 激光诱导等离子体, Al 原子共振双线, 时间-空间演化。

## 1 引 言

激光与物质相互作用在理论和实际中都具有重要的应用, 激光辐照固体表面诱导的等离子体已成为一个受到广泛关注的研究课题。近几年来人们对激光诱导等离子体的基本特性、光谱诊断技术、以及在痕量分析领域里的应用进行了大量的研究<sup>[1~9]</sup>。然而, 激光诱导等离子体的演化是一个相当复杂的过程, 它与激光、固体样品以及缓冲气体的诸多性质密切相关。因此对激光诱导等离子体的性质及形成机理、演化规律目前还处于定性理解阶段, 还需要进行大量的实验与理论研究。

本文从原子共振线形成的机制出发, 讨论了三种相的激发态粒子数的近似表达式; 测定了 YAG 激光诱导的等离子体中 Al 原子共振线 394.40 nm 和 396.15 nm 强度随时间的变化关系, 并由此探讨了激光诱导等离子体中 Al 原子共振双线随时间演化的行为及其机制。

## 2 理 论

激光诱导等离子体原子特征谱强度可由下式近似描述<sup>[10]</sup>:

$$I = gN_m W_{mn} \quad (1)$$

其中,  $g$  为比例系数,  $N_m$  为激发态粒子数,  $W_{mn}$  为高能级向低能级的跃迁几率。

由(1)式可知, 特征谱强度与激发态粒子数成正比, 从本质上讲, 激发态粒子数的变化直接决定着谱线强度的变化。激光诱导等离子体原子激发态粒子数的变化率可由下式描述<sup>[11]</sup>:

$$\frac{dN_m}{dt} = N_n W_{nm} - N_m W_{mn} \quad (2)$$

其中,  $N_n$  为低能态粒子数,  $W_{nm}$  为低能级向高能级的跃迁几率。一般情况下,  $N_n$  与等离子体

密切相关, 是难以确定的。故严格求解(2)式是非常困难的。下面依据(2)式在一些特殊情况下的解的特征, 可把等离子体分成若干组。

### 2.1 激发跃迁相

在等离子体形成的初期, 主要是原子和粒子吸收能量激发跃迁, 此时有  $N_n \rightarrow \infty$ ,  $N_m \rightarrow 0$ , 即有  $N_n \gg N_m$ ,  $W_{nm}$  和  $W_{mn}$  都是有限值, 故有  $N_n W_{nm} \gg N_m W_{mn}$ , 则(2)式可写成:

$$\frac{dN_m}{dt} = N_n W_{nm} \quad (3)$$

对于  $N_n$  和  $W_{nm}$  近似看作常数的情况下, (3)式的解为:

$$N_m = N_n W_{nm} t + (N_{m10} - N_n W_{nm} t_{10}) \quad (4)$$

其中,  $t_{10}$  为积分下限,  $N_{m10}$  为与其对应的激发态粒子数。激发跃迁相描述等离子体形成时期的状态, 这时, 高温等离子体把从样品表面逸出的微粒进一步分解、电离、激发。由(4)式可知, 在此过程中激发态粒子数  $N_m$  线性增加, 谱线强度应线性增强, 两线强度和亦应线性增加。

### 2.2 衰减跃迁相

与激发跃迁相相反, 若  $N_m W_{mn} \gg N_n W_{nm}$ , (2)式可写作:

$$\frac{dN_m}{dt} = - N_m W_{mn} \quad (5)$$

把  $W_{mn}$  近似当作常数处理, 则(5)式的解为:

$$N_m = N_{m20} \exp[-W_{mn}(t - t_{20})] \quad (6)$$

$t_{20}$  为积分下限,  $N_{m20}$  为与之对应的激发态粒子数。衰减跃迁相所描述的状态对应于激光脉冲过后等离子体的演化过程。由(6)式可知, 在此过程中, 激发态粒子数按指数规律衰减, 谱线强度应按指数规律递减, 对于共振双线来说, 两线的强度和应按指数规律递减。

### 2.3 平衡相

若等离子体的激发跃迁和衰减跃迁基本趋于平衡, 即有  $N_n W_{nm} \approx N_m W_{mn}$ , 则(2)式简化为:

$$dN_m/dt = 0 \quad (7)$$

这是等离子体处于热平衡状态的情形。对于本实验, 在  $I-t$  图像上对应于极大值点。对于共振双线来说, 是两线强度和的极大值点。感兴趣的是, 如果两条谱线的极值点不是同时出现, 即两条谱线的时间演化规律不一致, 那么它们的强度和就有可能出现两个极值点。

## 3 实验装置

实验装置简图如图 1 所示, 由 Nd:YAG 激光器发出的  $1.06 \mu\text{m}$ 、 $10 \text{ ns}$  的脉冲激光束经直角棱镜 M 改变光路后, 由石英透镜  $L_1$  会聚在 Al 靶表面上, 聚焦面积为  $0.23 \text{ mm}^2$ , 单脉冲能量固定为  $120 \text{ mJ}$ ; 由激光器输出的 Q 开关同步脉冲信号去触发快速脉冲延迟器, 经延迟后的信号同时触发快速脉冲发生器和光学多道分析仪(OMA III)的控制系统(Model 1460)。快速脉冲发生器发出高压脉冲使 OMA 的光电探头选通  $5 \text{ ns}$  的曝光时间; 通过调节延迟器的时间延迟, 可获得高分辨率的时间分辨光谱信息; 在入射光垂直的方向上由柱面镜把激光诱导的等离子体按  $1:1$  成像到摄谱仪的狭缝上, 经光-电转换后送控制处理系统计算机; 同步调节样品和透镜的位置, 可摄取离靶面不同距离的空间分辨谱。实验过程中采集数据方式用

Keystroke Programming 编程, 为了提高信噪比, 一方面扣除背景信号, 另一方面每组数据重复 4 次进行累加。本实验选用 1200 l/cm 光栅。

## 4 实验结果与讨论

由实验可知, 当一束强激光聚焦到铝靶表面时, 在相对于激光前沿约延时 50 ns 后, 在靶前  $z = 2.0$  mm 处即可观察到光谱信号。相对于出现信号后的 150 ns 内只观察到连续谱; 约 100~ 650 ns 范围内可观测到  $N^-$  等离子谱线; 在 200 ns 以后出现原子光谱。离子谱线强度上升和衰减得都很快, 持续时间很短, 约为 800 ns; 原子谱持续时间为几至十几微秒。

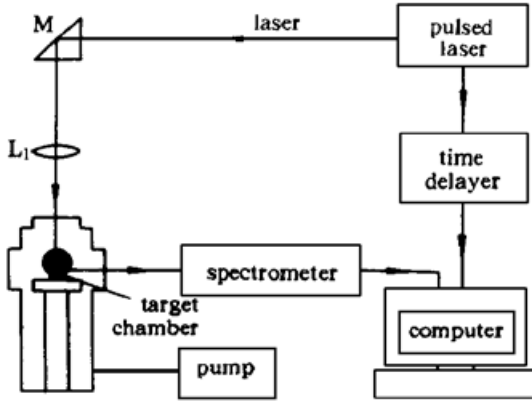


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

从图 2 可以看出共振双线的时间演化规律。由图 2 (a) 可见, 在等离子体形成初期, 谱线是连续的, 在连续谱上面叠加了离子谱线; 延时 100 ns 的瞬时谱线上可看到  $C^-$  407.489 nm、 $N^-$  399.500 nm、 $N^-$  391.900 nm、 $O^-$  391.928 nm 谱线。这些离子信号很快就消失了, 只有  $N^-$  399.500 nm 谱线相对其他离子谱线消失得慢些, 在延时 400 ns 时还相当强, 在 600 ns 时还没有完全消失, 如图 2 (b) 所示。总之, 离子信号持续时间很短; Al 原子信号在 350 ns 时, 才刚刚出现, 谱线持续几至十几微秒。

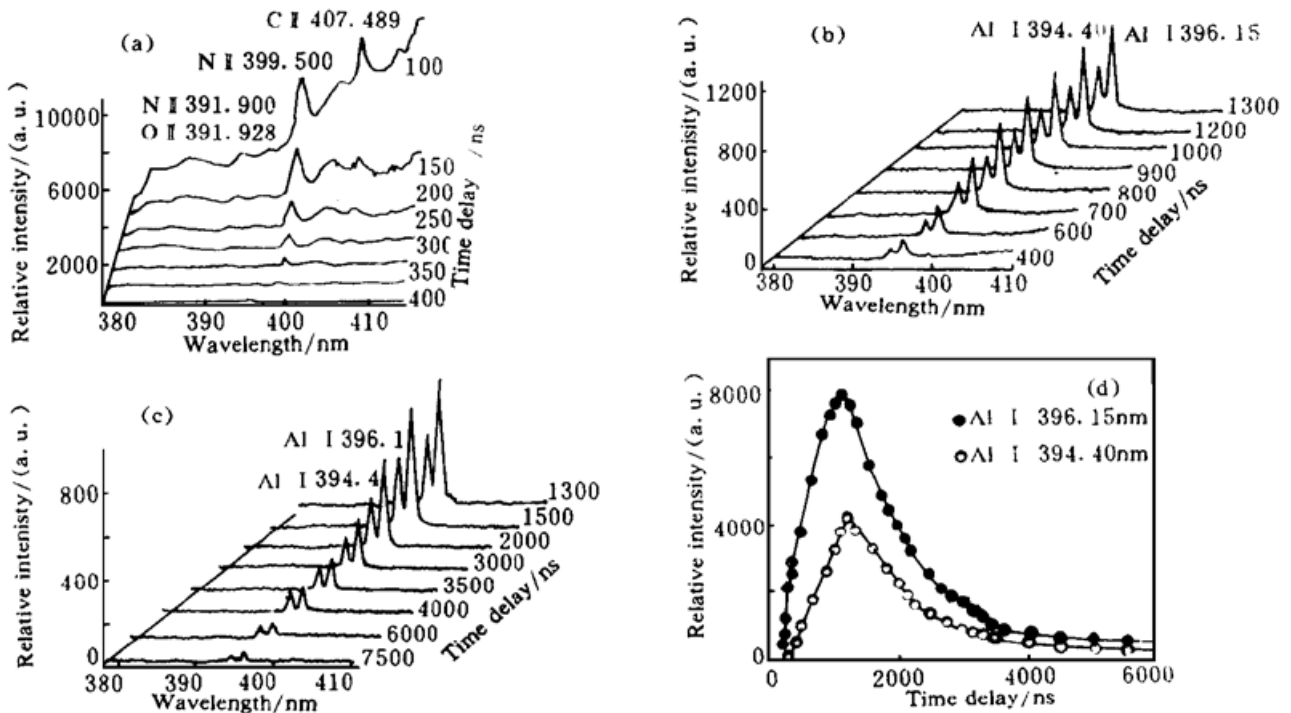


Fig. 2 Time- and space-resolved spectra of wavelength from 380 nm to 401 nm obtained at 2.00 mm from the surface. (a) Emergence of the resonance double lines of aluminum at the beginning of the plasma, (b) Increasing of the resonance double lines of aluminum from emergence to maximum during early stage of the plasma, (c) Decreasing of the resonance double lines of aluminum from maximum to noise magnitude during late stage of the plasma, (d) Time-resolved emission profiles of the resonance double lines

激光入射到样品表面初期所观察到的连续谱信号来源于韧致辐射, 即带电粒子在等离子体中的自由-自由碰撞或自由束缚碰撞。离子信号是由空气被激光电离的  $C^+$ 、 $N^+$ 、 $O^+$  等离子发出, 由于离子的复合, 离子迅速减小, 以致离子谱线迅速消失。

由图 2(b) 可见, 共振双线的强度随时间增长到最大值的过程, 在这个过程中, 连续谱信号和离子信号渐渐消失, 共振双线强度逐渐增强。

由图 2(c) 可见, 共振双线强度达到最大值后的衰减过程, 在这个过程中, 共振双线经 7500 ns 延时后仍相当清晰, 可见原子信号的生存时间是相当长的。

通过积分谱线下的面积得到该谱线的信号强度, 信号强度以时间为自变量作函数图像, 得到共振双线时间演化曲线如图 2(d) 所示, 由图清楚地看到 1000 ns 前, Al I 396.15 nm 谱线强度和 Al I 394.40 nm 谱线都线性增长, Al I 396.15 nm 谱线增长规律为  $I_1 = 7.2t - 30$ , Al I 394.40 nm 谱线为  $I_2 = 4.5t - 1245$ 。1600 ns 后共振双线按指数规律衰减, 其中, Al I 396.15 nm 谱线按  $I_1 = 7612.5 \exp[-0.94 \times (t - 1300) \times 10^{-3}]$  衰减; Al I 394.40 nm 谱线按  $I_2 = 3359.5 \exp[-0.96 \times (t - 1600) \times 10^{-3}]$  衰减。在 1000 ns~1600 ns 之间出现峰值。由图 2(d) 还可看出 Al I 396.15 nm 谱线强度大约是 Al I 394.40 nm 谱线的 2 倍, 特别在衰减过程, 在任意时刻, 都表现出这种倍数关系。

共振双线的时-空演化规律如图 3 所示。按照与图 2(d) 同样的方法绘曲线, 得到的图 3(a)、(b)。(a) 为 Al I 396.15 nm 谱线在不同位置、不同时刻的强度时-空演化曲线; (b) 为 Al I 394.40 nm 谱线相应条件下强度时-空演化曲线。两图的谱线结构基本一致, 信号的变化规律也基本一致。从曲线的峰值看, 离靶面不同位置峰值信号差别很大; 信号一经出现, 便迅速增强, 然后慢慢衰减。这是由于粒子的运动造成的, 由此可计算粒子的运动速度<sup>[8]</sup>。

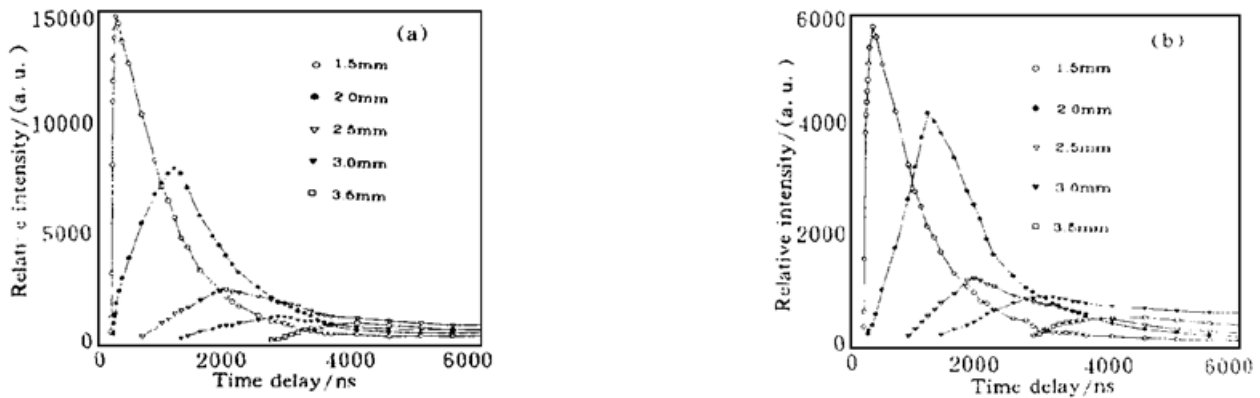


Fig. 3 Time- and space-resolved emission profiles of aluminium resonance double lines at different distance from the surface. (a) Time- and space-resolved emission profiles of Al I 396.15 nm, (b) Time- and space-resolved emission profiles of Al I 394.40 nm

激光作用到 Al 靶面上, 靶面吸收光能, 喷射出样品微粒, 这些微粒主要是 Al 碎片, Al 原子相当少, 而激发的 Al 原子就更少了, 故在靶面附近看不到 Al 原子共振双线谱信号; 喷射出的样品微粒逆着入射激光方向以很高的速度 ( $\sim 10^6$  cm/s) 飞离靶面, 在飞行过程中继续从等离子体中吸收能量, 进一步分解、电离、激发。当粒子行至 1.0 mm 处时, 已经出现少量的激发态 Al 原子; 当行至 1.5 mm 处时, 离解、激发基本结束, 谱线峰值强度达最大值; 以后随激发态粒子数的衰减峰值强度逐渐减小。

从图 3 可以看出, 每条谱线强度的上升段基本都是线性的, 特别在 1.5 mm、2.0 mm、

2.5 mm 处双线上段线性相当明显；各谱线强度的下降段只有 1.5 mm、2.0 mm 处表现出较好的指数衰减规律。由图还可看出，各条曲线对应时刻的强度值 Al I 396.15 nm 大约是 Al I 394.40 nm 的两倍。为了更清晰地看到这一现象，将共振双线同一位置的谱线强度曲线分别画出，如图 4 所示。

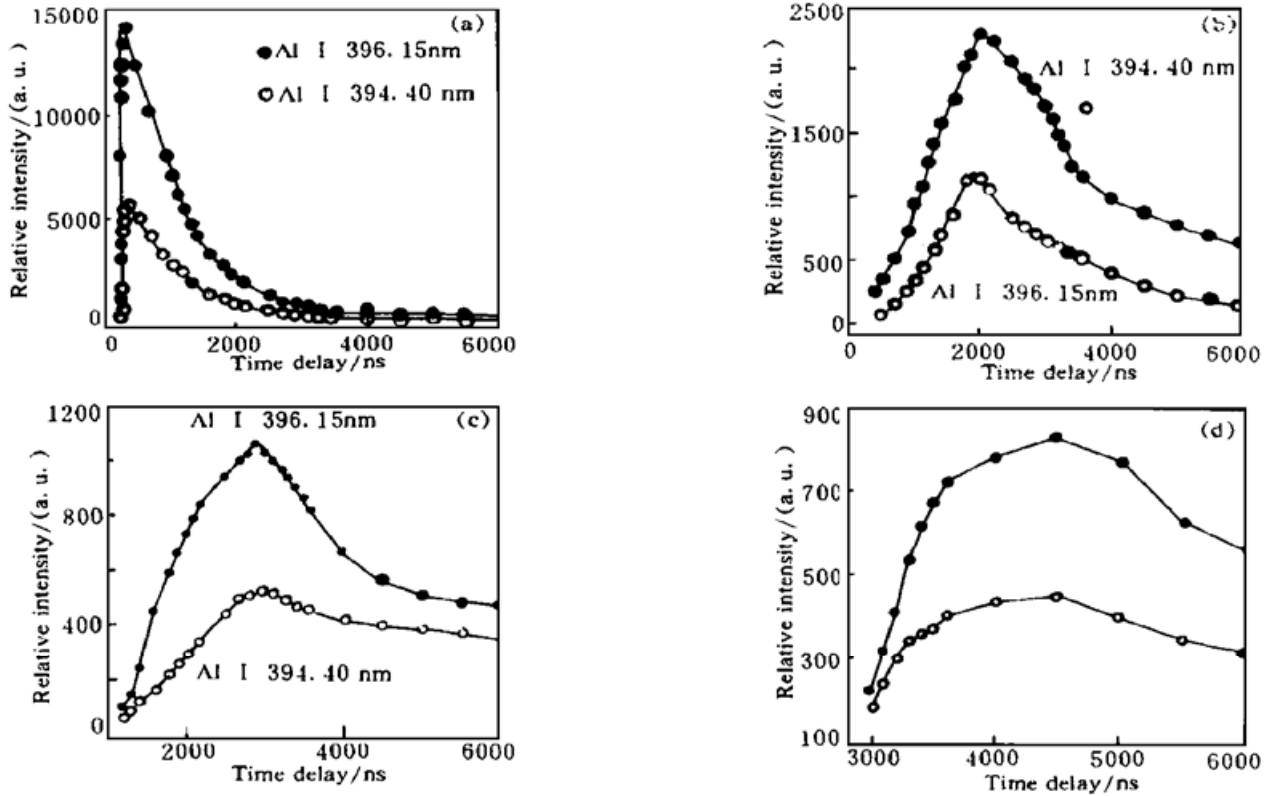


Fig. 4 Time- and space-resolved emission profiles of aluminium resonance double lines at (a) 1.5 mm, (b) 2.5 mm, (c) 3.0 mm, (d) 3.5 mm from the surface. The profile at 2.0 mm was shown in Fig. 2 (d)

Al 原子共振双线产生的机理如图 5 所示，共振双线的高能级为  $4^2S_{1/2}$  单能级；低能级是  $3^2P_{3/2}$  和  $3^2P_{1/2}$  双能级； $4^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{3/2}$  的跃迁发射 Al I 396.15 nm 光子； $4^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{1/2}$  的跃迁发射 Al I 394.40 nm 光子。

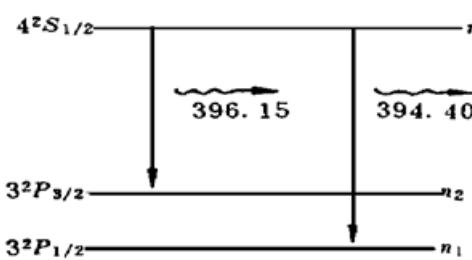


Fig. 5 Diagram of energy states analysis for aluminium resonance double lines

根据能量最低原理，Al 原子最初应处在基态  $3P$  上，在激光作用下，Al 原子向激发态跃迁，这个过程是上能级  $m$  粒子数增加的过程， $m$  能级激发态粒子一经产生，衰减跃迁即开始，于是产生共振双线 Al I 396.1 nm 和 Al I 394.40 nm；由实验可知，Al I 396.15 nm 谱线强度大约是 Al I 394.40 nm 谱线的 2 倍；所以，自  $4^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{3/2}$  跃迁的粒子数大约是  $4^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{1/2}$  跃迁的粒子数的 2 倍；在等离子体形成前期，共振双线强度各自都是线性增加的，由此可知自  $4^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{3/2}$  跃迁的粒子数和自  $4^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{1/2}$  跃迁的粒子数在这个阶段都是线性增加的；那么两种跃迁的粒子数之和也是线性增加的；即上能级粒子数在这个阶段是线性增长的，这与激发跃迁相符合得很好。

图 4(a)、(b)、(c)、(d) 和图 2(d) 中，共振双线 Al I 396.15 nm 和 Al I 394.40 nm 谱线的各条时-空演化曲线都出现了峰值，在各峰值时刻，激发跃迁和衰减跃迁趋于动态平衡。此

图 4(a)、(b)、(c)、(d) 和图 2(d) 中，共振双线 Al I 396.15 nm 和 Al I 394.40 nm 谱线的各条时-空演化曲线都出现了峰值，在各峰值时刻，激发跃迁和衰减跃迁趋于动态平衡。此

时有

$$dI/dt = 0$$

这与平衡相符合得很好。根据衰减跃迁相方程:

$$\frac{dN_m}{dt} = - N_m W_{mn} \quad (8)$$

把共振双线的低能级分开考虑有:

$$\frac{dN_m}{dt} = - N_m W_{mn1} + (- N_m W_{mn2}) \quad (9)$$

其中  $W_{mn1}$  为  $4^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{1/2}$  的跃迁几率,  $W_{mn2}$  为  $4^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{3/2}$  的跃迁几率; (9) 式中前项为  $4^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{1/2}$  的跃迁引起的衰减, 后项为  $4^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{3/2}$  的跃迁引起的衰减。共振双线 Al I 396.15 nm 强度大约是 Al I 394.40 nm 谱线的 2 倍, 于是有:

$$- N_m W_{mn2} = - 2N_m W_{mn1}$$

可见,  $W_{mn2} = 2W_{mn1}$ , 由(9)式可得:

$$N_m = N_{m0} \exp [ - (W_{mn1} + W_{mn2})(t - t_0) ] \quad (10)$$

其中  $N_{m0}$  和  $t_0$  为积分下限; (10) 式说明共振双线 Al I 396.15 nm 和 Al I 394.40 nm 谱线的强度和是按指数规律衰减的。由此可见, 共振双线 Al I 396.15 nm 和 Al I 394.40 nm 各自的衰减并不是按标准指数规律衰减, 而是更快的衰减。

根据实验曲线图 4 及图 2(d), 按照(10)式, 考虑实验曲线 4(a) 有:

$$N_m = 15000k \exp [ - (0.98 + 0.493) \times 10^8 \times (t - 300) \times 10^{-9} ] \quad (11)$$

其中  $k$  为比例常数, 跃迁几率查参考书<sup>[12]</sup> 得:  $W_{mn1} = 0.493 \times 10^8$ ,  $W_{mn2} = 0.98 \times 10^8$ , 平均寿命

$$\tau = [ 10 / (0.98 + 0.493) ] \text{ ns}$$

这样, 只需几十个毫微秒便可衰减至 0 附近。但实际经过几千毫微秒延迟后信号还相当强。

作者认为环境气体的“热库效应”是导致这一结果的根本原因之一。激光烧蚀金属靶时, 在靶面形成等离子体, 等离子体与周围环境气体进行着复杂的相互作用, 对等离子体来说, 环境气体具有热容器(热库)作用。等离子体在演化过程中, 继续从这个热库中吸收能量, 环境气体密度直接决定热库效应的强弱。本实验是在一大气压的空气中进行的, 所以环境气体密度很大, “热库效应”很强, 使激发跃迁持续几微秒至几十微秒。激发跃迁的存在, 减缓了 Al 原子激发态粒子数衰减速度, 导致特征辐射持续很长时间, 出现本实验结果。

**结 论** 激光诱导 Al 等离子体中, Al 原子共振双线在 350 ns 后出现; 等离子体形成初期, 是 Al 原子激发跃迁相, 此时 Al 原子共振双线各自线性增长; 双线同时达到最大值, 在最大值附近, 进入平衡相, 这时 Al 原子激发-衰减跃迁趋于动态平衡, 平衡相持续时间较短; 然后, 进入衰减跃迁大于激发跃迁相, 但不满足(5)式的条件, 即不存在单纯的衰减跃迁相。实验证明  $4^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{3/2}$  的跃迁几率是  $4^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{1/2}$  的跃迁几率的 2 倍。

## 参 考 文 献

- [1] Paul J. Wolf. The plasma properties of laser-ablated SiO<sub>2</sub>. *J. Appl. Phys.*, 1992, **72**(4) : 1280~1289
- [2] Mitch Owens, Vahid Majidi. Effects of high-pressure buffer gases on emission from laser-induced plasmas. *Appl. Spectroscopy.*, 1991, **45**(9) : 1463~ 1467
- [3] Mohamad Sabsabi, Paolo Cielo. Quantitative analysis of aluminum alloys by laser-induced breakdown spectroscopy and plasma characterization. *Appl. Spectrosc.*, 1995, **49**(4) : 499~ 507
- [4] Yong-Hil Lee, Samuel P. Sawan, Terry L. Thiem *et al.*. Interaction of a laser beam with metals. Part II: space-resolved studied of laser-ablated plasma emission. *Appl. Spectrosc.*, 1992, **46**(3) : 436~ 441
- [5] Yasuo Iida. Atomic emission characteristics of laser-induced plasmas in an argon atmosphere at reduced pressure. *Appl. Spectrosc.*, 1989, **43**(2) : 229~ 234
- [6] X. Z. Zhao, L. J. Shen, T. X. Lu *et al.*. Spatial distributions of electron density in microplasmas produced by laser ablation of solids. *Appl. Phys. (B)*, 1992, **55**(1) : 327~ 330
- [7] Yueyuan Xia, Qingpu Wang *et al.*. Laser ablation of Si, Ge, ZrO<sub>2</sub> and Cu in air. *J. Phys. (D): Appl. Phys.*, 1991, **24**(11) : 1933~ 1941
- [8] 满宝元, 苗 勇, 郭向欣等. 不同气压背景下激光烧蚀 Al 靶的发射光谱. 科学通报, 1996, **42**(9) : 997~ 1000
- [9] 方尔梯, 黄正宇, 张谊华等. 激光烧蚀 Al 表面溅射 Al 正离子的平动能分布测定和机理研究. 应用激光, 1993, **13**(6) : 241~ 244
- [10] 郑乐民, 徐庚武. 原子结构与原子光谱. 北京: 北京大学, 1996, 253
- [11] 王义道, 王庆吉, 傅济时等. 量子频标原理, 北京: 科学出版社, 1986, 175
- [12] W. L. Wiese, G. A. Martin. *Atomic Transition Probabilities*. National Stand. Data Ser. (Washington D. C.) 1969

## Investigation on Time-and Space-Evolution of the Resonance Double Lines of Aluminium in Laser Induced Plasma

Zhang Yanhui      Song Yizhong      Wang Xiangtai

(Department of Physics, Shandong Normal University, Jinan 250014)

(Received 19 September 1997; revised 25 December 1997)

**Abstract** Based the time-and space-resolved spectroscopy and the measurements of intensity of resonant double-lines 396.15 nm and 394.40 nm from laser induced plasma, the time-and space-evolution characteristics of resonance double lines of aluminium in a plasma were obtained and mechanism was discussed. Air was used as surrounding atmospheres. The pressure was set up to 101 kPa.

**Key words** laser induced plasma, resonance double lines of aluminium, time and space evolution.