

激光烧蚀铜产生原子和离子光谱线的研究*

黄庆举

(茂名学院物理系, 广东茂名 525000)

摘要 通过测定 Nd:YAG 脉冲激光烧蚀金属 Cu 诱导产生光谱线及其强度随时间与空间的分布, 结果表明等离子体辐射光谱线由原子光谱线、离子光谱线及连续辐射背景光组成, Cu 原子光谱线的数目不仅比离子光谱线多, 而且辐射强度比离子光谱线的大, 以连续辐射背景光的辐射强度为最弱; 原子光谱线的发光范围最大, 持续时间最长; 离子光谱线发光范围中等, 持续时间中长; 连续辐射背景光的发光范围最小, 持续时间最短. 讨论了激光诱导发光的机理, 认为等离子体羽中连续辐射背景光主要来自近靶处高能电子的韧致辐射和电子与离子的复合激发, 原子和离子光谱线主要由等离子体中高能电子的碰撞传能激发所引起, 并用之较好地解释了所观察的实验现象.

关键词 脉冲激光; 发射光谱; 烧蚀; 金属 Cu

中图分类号 TN249; O536 **文献标识码** A

0 引言

强激光辐照固体材料将引起材料烧蚀、诱导产生等离子体发光, 从靶面溅射出大量电子、原子、分子、原子分子簇以及它们的正负离子^[1~4]. 从动力学来分析等离子体发光, 经历了一个电子、原子、离子、分子和粒团之间相互剧烈碰撞作用的过程^[5,6]. Itina^[7]认为烧蚀诱导发光的过程在激光脉冲内, 脉冲激光对溅射碎片的再解离激发. Harilal^[8]认为等离子体的原子辐射来自激光烧蚀溅射出的物质团簇或颗粒在等离子体中被电子汽化并激发. Timmer^[9]认为在气相等离子体中电子与离子的复合是原子和离子激发的主要过程. 等离子体中的原子和离子辐射强度随时间和空间的变化反映了激光烧蚀诱导等离子体的形成、增强以及随激光脉冲终止以后的膨胀、减弱到消失的过程. 由于激光烧蚀金属诱导发光的机理非常复杂, 为此采用 1064 nm 的脉冲激光烧蚀金属 Cu 的方式, 采用时间与空间分辨光谱测试技术, 测量了激光等离子体中的发射光谱, 并对激光等离子体辐射的机理进行了探讨.

1 实验装置

实验装置如图 1, Nd:YAG 1064 nm 激光器 (脉冲宽度为 20 ns, 功率密度为 2×10^9 W/cm²) 发出的激光通过一个透镜 ($f=100$ mm), 经过石英窗进入烧蚀室, 垂直聚焦到一个可旋转的 Cu 靶上, 实验中所用的铜靶纯度 99.99%, 靶的转速为 240 转/分. 每个激光脉冲的能量为 60 mJ, 激光与 Cu 靶作

用的光斑直径为 0.9 mm 左右, 烧蚀室内的氩气压强在 13 Pa~101.3 kPa 内可调. 激光辐照靶的表面时, 形成一个绿色为主的等离子体羽状发光体. 在垂直于靶面的法线方向上, 通过一对透镜 ($f_1=120$ mm, $f_2=300$ mm) 将等离子体羽状发光体放大 3 倍后, 成像在单色仪 (单色仪为 ARC Spectra ProAM-350, 分辨率为 0.05 nm) 的狭缝上. 经单色仪分光后由光电倍增管接收, 在做发射光谱测定时, 单色仪固定在一个适当位置进行波长扫描, 经光电倍增管转换为电信号后, 输入 Boxcar 平均器 (162/166), 输出由计算机数据采集板记录, 单色仪扫描速度为 10 nm/min, 激光脉冲为 10 次/秒. 发射光谱强度的时空分辨测定是通过某些特定波长的发射线进行的, 此时单色仪固定在某一波长上, 沿着靶的法线方向移动单色仪, 可对等离子体羽发光强度进行空间分辨测定. 每一特定位置上的光强又用瞬态记录仪进行时间分辨测定. 瞬态记录仪时间响应为 50 ns, 用 F900ev 数据采集板记录, 它能够直接储存与多次平均所采集的信号, 平均次数为 15 次.

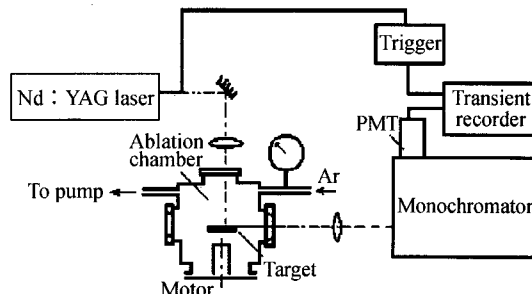


图 1 实验装置示意图
Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

2 实验结果与讨论

图 2 为实验是在 25.7 kPa 的 Ar 气下, 离靶 1.3 mm

* 国家自然科学基金 (29273130) 资助
Tel: 0668-3145897 Email: qjhuang@sohu.com
收稿日期: 2006-03-03

处所测定的激光烧蚀金属 Cu 诱导等离子体的发射光谱图. 从图中可以看出, 等离子体的发射特征光谱线主要由 Cu 原子激发谱线构成, 其次为离子激发谱线. 铜的原子谱线与离子谱线相比, 不仅前者数目比后者多, 而且强度也比后者大. 这些原子和离子光谱线都叠加在较强连续发射谱的背景光上. 在不可见光范围内的 Cu I 324.75 nm、Cu I 327.40 nm 的原子线和 Cu II 219.23 nm、Cu II 223.01 nm 的离子线最强. 在可见光范围内绿色波段的 Cu I 510.55 nm、Cu 515.32 nm、Cu I 521.81 nm 的原子线均较强, 其视见函数也较大, 这是等离子体羽的外观主要呈绿色的缘故, 另外等离子体的发射光谱的归属和特性如表 1^[10].

在 25.7 kPa 的 Ar 气下选择了 Cu I 521.82 nm、Cu II 219.23 nm 特征光谱线和位于 251.20 nm (此处无原子和离子特征光谱线) 作为背景光辐射的量度, 来研究等离子体羽状发光体的发光强度随时间的变化关系, 其结果如图 3. 从图中可以看出, 背景光最短, 大约在 400 ns 内, 离子光谱线次之, 达到

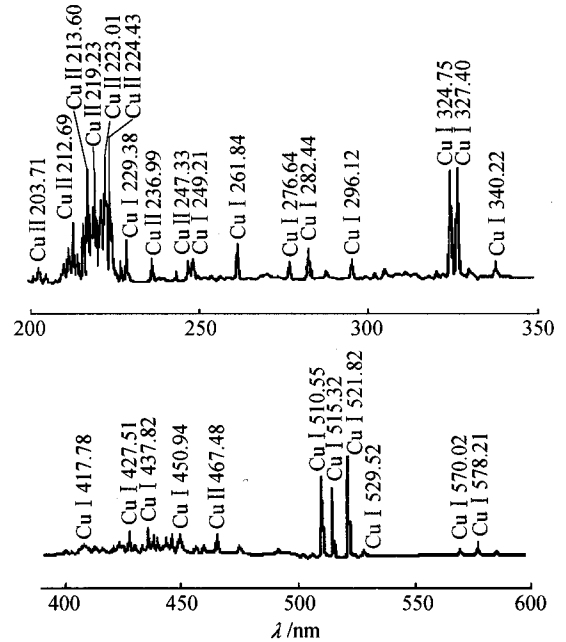


图 2 在 25.7 kPa 的 Ar 气下, 离靶 1.3 mm 处等离子体的发射光谱图
Fig. 2 The emission spectrum of laser ablated Cu sample in 25.7 kPa argon at 1.33 mm from target

表 1 发射光谱的归属和特性

波长/nm	归属	上能级	下能级	颜色	视见函数	波长/nm	归属	上能级	下能级	颜色	视见函数
203.71	Cu II	4p ³ D ₁ ^o	4s ³ D ₁	无	0	296.12	Cu I	4p ² F _{7/2} ^o	4s ²² D _{5/2}	无	0
212.69	Cu II	4p ³ F ₂ ^o	4s ³ D ₂	无	0	324.75	Cu I	4p ² P _{3/2} ^o	4s ² S _{1/2}	无	0
213.60	Cu II	4p ³ F ₄ ^o	4s ³ D ₃	无	0	327.40	Cu I	4p ² P _{1/2} ^o	4s ² S _{1/2}	无	0
217.89	Cu I	4p ² P _{3/2} ^o	4s ² S _{1/2}	无	0	417.78	Cu I	5s ⁴ D _{5/2}	4p ⁴ P _{3/2}	紫	0.003
219.23	Cu II	4p ³ F ₃ ^o	4s ³ D ₂	无	0	427.51	Cu I	5s ⁴ D _{7/2}	4p ⁴ P _{5/2}	紫	0.011
223.01	Cu II	4p ² F _{7/2} ^o	4s ²² D _{5/2}	无	0	450.94	Cu I	5s ⁴ D _{5/2}	4p ⁴ F _{3/2}	蓝	0.038
224.43	Cu II	4p ⁴ D _{5/2} ^o	4s ² S _{1/2}	无	0	467.48	Cu II	5s ⁴ D _{7/2}	4p ⁴ F _{5/2}	青	0.090
229.38	Cu I	6p ² P _{3/2} ^o	4s ²² D _{5/2}	无	0	510.55	Cu I	4p ² P _{3/2} ^o	4s ²² D _{3/2}	绿	0.503
236.99	Cu II	4f ² F _{3/2} ^o	4s ²² D _{3/2}	无	0	515.32	Cu I	4d ² D _{3/2}	4p ² P _{1/2}	绿	0.605
247.33	Cu II	4p ⁴ P _{1/2} ^o	4s ³ S _{1/2}	无	0	521.82	Cu I	4d ² D _{5/2}	4p ² P _{3/2}	绿	0.701
249.21	Cu I	4p ⁴ P _{3/2} ^o	4s ² S _{1/2}	无	0	529.52	Cu I	5s ⁴ D _{7/2}	4p ⁴ D _{7/2}	绿	0.862
261.84	Cu I	5p ² P _{3/2} ^o	4s ² D _{5/2}	无	0	570.02	Cu I	4p ² P _{3/2} ^o	4s ²² D _{3/2}	黄	0.952
276.64	Cu I	5p ² P _{3/2} ^o	4s ² D _{3/2}	无	0	578.21	Cu I	4p ² P _{1/2} ^o	4s ²² D _{3/2}	黄	0.860
282.44	Cu I	4p ² D _{5/2}	4s ²² D _{5/2} ^o	无	0						

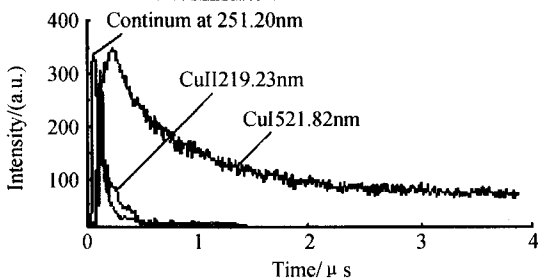


图 3 在 25.7 kPa 的 Ar 气下, 离靶 0.6 mm 处的 Cu 背景光谱线的强度随时间的分布
Fig. 3 The time-resolved intensity distribution of Cu from recorded following laser ablation in 25.7 kPa argon at 0.6 mm from target

1 μs, 而原子光谱线最长, 达几 μs, 可见激光等离子体羽状发光特征是发生在激光脉冲周期中并持续到

激光脉冲周期完了以后相当长的一段时间范围内. 考虑到辐射的持续时间已大大超过激光的脉冲周期, 因此可以说, 激光对原子和离子的激发已经不再起作用.

有些学者估算过激光烧蚀诱导等离子体的温度^[11]. 假设等离子体处于局部的热力学平衡, 然后用不同光谱线的强度比作 Boltzmann 图, 其图的直线斜率是 -1/KT. 这种方法应用到目前这种发射光谱实验测定中是欠妥的. 因为原子光谱线的强度正比于粒子在上能级的布居数, 在目前这种实验中, 这个布居数不是单纯在假设局部热力学平衡情况下的 Boltzmann 分布, 它还包括从几个不同的其它更高能级辐射跃迁到该能级的粒子. 该作者利用了从

$4p^2P_{1/2,3/2}^0$ 到 $4s^2D_{3/2,5/2}^0$ 跃迁的三条原子光谱线, 从发射光谱图的数据可以看到, 有许多光谱线是原子从其它更高位能级, $5s^2S_{1/2}$ 、 $4d^2D_{3/2,5/2}$ 、 $5d^2D_{3/2,5/2}$ 等, 通过跃迁到 $4p^2P_{1/2,3/2}^0$ 能级的辐射, 因此从动态观点来说, $4p^2P_{1/2,3/2}^0$ 能级的布居就不完全是在一定温度下的 Boltzmann 分布。

利用空间分辨的光学飞行时间 (OTOF) 测量,

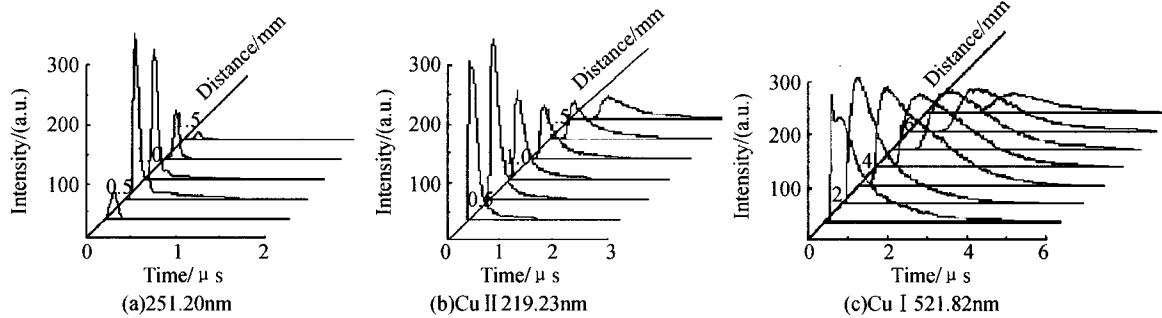
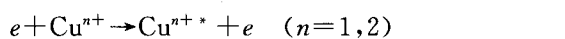
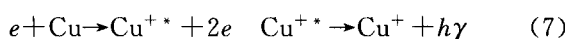
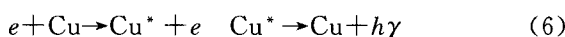
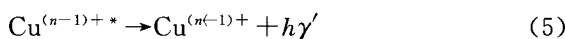
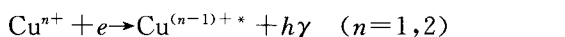
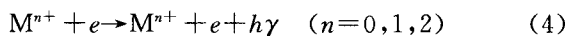
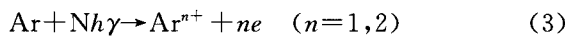
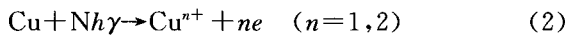


图 4 在 25.7 kPa 的 Ar 气下的 OTOF 光谱图

Fig. 4 The OTOF of continue emission from recorded following laser ablation in 25.7 KPa argon

本文认为在激光脉冲作用期间, 金属局部快速加热升温, 引起材料强烈蒸发、汽化和电离, 形成激光等离子体. 激光等离子体包含大量的颗粒、团簇、原子、离子和电子. 而电子又将通过逆韧致辐射作用, 吸收激光能量达到很高的速度^[12]. 高能电子在密集的粒子环境中快速运动, 产生较强的韧致辐射, 形成等离子体羽光中的连续辐射. 电子的碰撞传能激发以及电子与离子的复合辐射激发使原子和离子处于激发态. 电子和离子复合除了产生激发态的离子和原子外, 另一个主要特征是复合过程中伴随着连续辐射, 用主要公式表示为



式(1)表示电子的逆韧致辐射, 式(2)、(3)表示靶原子和环境气体原子的多光子电离, 式(4)表示电子的韧致辐射, 式(5)为电子与离子的复合激发辐射, 产生原子和离子特征光谱线. 式(6)、(7)、(8)表示电子与原子和离子的碰撞传能激发, 产生原子和离子特征光谱线.

在等离子体辐射过程中, 若将碰撞过程和复合过程同时考虑, 可表示为^[13]

在 25.7 kPa 的 Ar 气下, 测量了羽光中 Cu I 521.82 nm、Cu II 219.23 nm 与连续背景光的时空特征, 如图 4. 从图中可以看出, 原子光谱线 Cu I 521.82 nm 的发光范围大, 持续时间最长; 离子光谱线 Cu II 219.23 nm 发光范围中等, 持续时间中长; 251.20 nm 连续辐射背景光的发光范围最小, 持续时间最短, 且在近靶区.

$$\frac{dN^z(g)}{dt} = \alpha_{CR} N^{z+1} N_e - S_{CR} N^z(g) N_e$$

式中 N_e 为电子密度, N^z 、 N^{z+1} 为电离度为 Z 和 $Z+1$ 的离子密度, α_{CR} 和 S_{CR} 分别为碰撞电离和辐射复合的速率系数, 它们既是电子密度的函数, 又是电子温度和原子参量的函数.

由于 Cu I 521.82 nm 上能级的激发需要 6.92 eV, Cu II 219.23 nm 上能级的激发需要 8.86 eV, Cu II 219.23 nm 只可能在等离子体中温度较高的区域发生, 即更靠近靶面. Cu I 521.82 nm 的能级激发就可以延伸到等离子体温度较低的区域, 也就延伸到沿靶面法线方向更远的区域. 如果电子与离子的复合激发为主要过程, 由于在等离子体羽中, 铜的二价离子的密度远小于一价离子的密度, 那么离子线的数量及强度与原子线相比, 可以忽略不计, 但事实却并非如此. 因此可以认为等离子体中原子和离子的激发主要是通过高能电子的碰撞传能所引起的.

3 结论

本文利用时间和空间分辨光谱测量技术, 测定了 Nd:YAG 脉冲激光烧蚀金属 Cu 诱导等离子体产生原子和离子光谱线及其强度随时间和空间的变化. 结果表明等离子体辐射光谱线由原子光谱线、离子光谱线及连续辐射背景光组成, Cu 的原子光谱线的数目不仅比离子光谱线多, 而且辐射强度比离子光谱线大. 原子光谱线的发光范围大, 持续时间最长; 离子光谱线发光范围中等, 持续时间中长; 连续辐射背景光的发光范围最小, 持续时间最短, 且在近靶区. 本文认为等离子体羽中原子光谱线和离子

光谱线主要是通过等离子体中高能电子的碰撞传能激发所引起,连续辐射背景光主要来自近靶处高能电子的韧致辐射.由于激光烧蚀金属诱导发光的过程非常复杂,还有待于进一步地研究.

参考文献

- 1 李晓溪,贾天卿,冯东海,等.超短脉冲照射下氟化锂的烧蚀机理及其超快动力学研究.光学学报,2005,25(11):1526~1530
Li X X, Jia T Q, Feng D H, *et al.* *Acta Optica Sinica*, 2005, 25(11):1526~1530
- 2 倪晓昌,王清月.时空分布的超短激光脉冲烧蚀电介质材料时等离子体的产生.光子学报,2004,33(9):1035~1039
Ni X C, Wang C Y. *Acta Photonica Sinica*, 2004, 33(9):1035~1039
- 3 倪晓昌,王清月,梁建国.飞秒脉冲参量影响金属表面热特性的研究.光子学报,2006,35(1):1~4
Ni X C, Wang C Y, Liang J G. *Acta Photonica Sinica*, 2006, 35(1):1~4
- 4 赵元安,王涛,张东平,等.脉冲激光辐照光学薄膜的缺陷损伤模型.光子学报,2005,34(9):1372~1375
Zhao Y A, Wang T, Zhang D P, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2005, 34(9):1372~1375
- 5 张运海,王宝泉,吕国华,等.脉冲激光烧蚀碲镉汞材料的等离子体发射谱.光学学报,2005,25(5):678~682
Zhang Y H, Wang B Q, Lu G H, *et al.* *Acta Optica Sinica*, 2005, 25(5):678~682
- 6 Docchio F, Regondi P, Capon M R C, *et al.* Study of the temporal and spatial dynamics of plasma dynamics of plasmas induced in liquids by nanosecond Nd:YAG laser pulses. 1. Analysis of the plasma starting times, 2. Plasma luminescence and shielding. *Appl Opt*, 1988, 27(24):3661~3674
- 7 Itina T E, Hermann J, Delaporte P, *et al.* Laser-generated plasma plume expansion: Combined continuous 2 microscopic modeling. *Phys Rev (E)*, 2002, 66(6):66406~66417
- 8 Harilal S S, Bindhu C V, Tillack M S, *et al.* Internal structure and expansion dynamics of laser ablation plume into ambient gases. *J Appl Phys*, 2003, 93(5):2380~2388
- 9 Timmer C. Quantitative analysis of aluminum impurities in zinc alloy by laser-induced breakdown spectroscopy. *J Appl Phys*, 1991, 70(9):1888~1892
- 10 Moor C E. Atomic Energy Levels. II, Washington DC: US Department of Commerce National Bureau of Standards, 1971. 111~120
- 11 Ying Q Y, Shaw D T, Kwork H S. Spectroscopic studies of plasma-assisted laser deposition of Y-Ba-Cu-O. *Appl Phys Lett*, 1988, 53(18):1762~1767
- 12 Giacomo A D. Experimental characterization of metallic titanium-laser induced plasma by time and space resolved optical emission spectroscopy. *Spectrochimical Acta Part B*, 2003, 53(1):71~83
- 13 Fujimoto akashi. Kinetics of ionization-recombination of a plasma and population density of excited ions. *J Phys Soc Jap*, 1979, 47(2):265~269

Studies on Atomic and Ion Emission Spectrum Produced by Pulsed laser Ablation of Copper

Huang Qingju

Phys Dept., Maoming college, Guangdong Maoming 525000

Received date: 2005-03-03

Abstract Based on time-and spatial-resolved measurements of plasma emission spectrum by pulsed Nd : YAG laser ablation of copper in argon was analyzed. The experimental results show that plasma emission spectra were composed of atomic spectrum, ion spectrum and continuous radiation. The number and intensity of atomic spectrum was bigger and stronger than that of ion spectrum, the continuous radiation intensity was minimum, the atomic spectrum radiation region and duration were longer than that of ion spectrum, the continuous radiation region and duration were minimum. Combining with the temporal and spatial distribution spatial distribution species radiation intensity, the detailed mechanism of the generation of laser induced species radiation was discussed, the continuous radiation comes from the Bremsstrahlung emission of energetic electrons ejected from the target and recombination of electron and ion near target, the primary mechanism of atomic excitation and ion excitation in plasma is inelastic collision between the elemental species and high-kinetic energy electron, the model can explain the experimental results qualitatively.

Keywords Pulsed laser; Time resolved spectra; Ablation; Copper

Huang Qingju was born in 1965 in Shandong Province. He received the master's degree from East China University of Science and Technology in 1997. Now he is a vice professor in Maoming college. He is working in the field of laser interaction with material.

