文章编号：1007－4627(2002)02－0195－04

激光诱导等离子体中铜原子和铜离子的时空行为*

凌 浩，吴嘉达，应质峰，孙 剑，许 宁，李富铭
（复旦大学光科学与工程系，上海 200433）

摘 要：通过光谱观察，考察了激光诱导铜等离子体的动力学过程和等离子体成分的时空行为. 不同能量的等离子体粒子，产生的机制不同，在时空演变过程中显示的行为不同，它们受背景气氛的影响也不同.

关 键 词：激光烧蚀；激光诱导等离子体；蒸汽击穿；激发；电离
中图分类号：O536；O562.4；O532.23 **文献标识码**：A

1 引言

利用高强度的脉冲激光对材料的烧蚀可以获得瞬变的高温等离子体[1]. 激光诱导等离子体(LIP)中含有丰富的处于不同能量状态的荷电粒子和中性粒子，包括原子、分子、离子及团簇等，因此它还为原子、分子、离子、团簇等及相关研究提供了一个良好场所. 近几年，脉冲激光烧蚀(PLA)技术在薄膜沉积、表面处理、成分分析等方面得到了直接而成功的应用. 因此，对于 LIP 的研究在理论和应用方面都具有重要意义.

脉冲激光对材料的作用和烧蚀、LIP 的产生和演变涉及一系列复杂的过程，极大地依赖于各种激光参数和材料的光学和热学参数，还与所处背景密切相关[1,2]，激光烧蚀所产生的粒子在其中的经历也十分复杂. 尽管人们对 PLA 和 LIP 进行了很多研究，但是对它们的了解尚不完全，烧蚀粒子的能量状态、时空行为及相关机制也有待于进一步揭示.

用光谱方法观察和分析 LIP 的光发射是考察 LIP 和其中发光粒子的非干扰、在位的实验研究方法[3,4]. 我们采用空间分辨和空间积分的手段，对激光烧蚀铜靶产生的铜等离子体光谱及时空特性进行了观察，考察了等离子体的产生和演变，了解了不同能量状态的等离子体成分在空间分布和时间演化方面的若干行为，并探讨了可能的产生机制，同时发现背景气体对不同能量状态的铜离子和铜原子的影响也不尽相同.

2 实验

实验装置如图 1 所示，XeCl 准分子脉冲激光被聚焦后沿法线方向烧蚀圆柱型靶的侧面. 靶材料为高纯铜(纯度>99.9%)，铜靶的直径 22 mm、高度 20 mm，绕轴匀速旋转. 激光波长 308 nm，脉冲宽度 15 ns，重复频率 10 Hz，作用于靶表面的能量密度约 5 J/cm^2. 实验在真空(<10^{-2} Pa)和在一定气压(1—200 Pa)的流动氩气中进行.

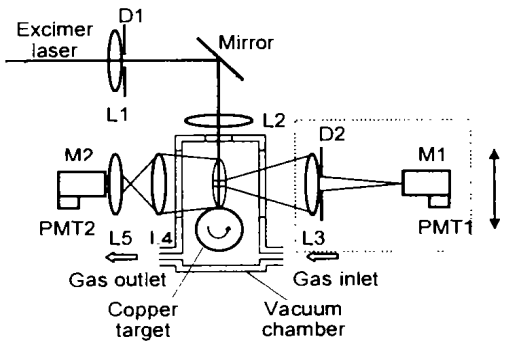

图 1 实验装置示意图

光谱探测系统可以同时进行空间分辨和空间积分的测量. 由透镜 L3、光阑 D2 和单色仪 M1 构成空间分辨探测光路，通过按图中所示方向的扫描可以探测离靶面不同距离的光谱，空间分辨率优于

收稿日期：2002－03－05；**修改日期**：2002－04－27
* **基金项目**：国家自然科学基金资助项目(19974009，19975012)；教育部跨世纪优秀人才计划基金资助项目
作者简介：凌 浩(1977—)，男(汉族)，上海人，博士研究生，从事激光与物质相互作用和激光应用研究.

0.1 mm，由此得到反映时空演变的 LIP 光谱. 透镜 L4 和 L5 将整个发光等离子体成像于单色仪 M2 的入射缝，以空间积分方式观察等离子体光谱的时间变化. PMT1 和 PMT2 输出的信号还可以用来获得时间积分谱.

3 实验结果

在激光脉冲的作用下，肉眼可见发光等离子体从靶表面喷出，其外形轮廓与背景气压有关. 在真空中，等离子体自由膨胀，形成一个边界模糊的锥体；随着气压的升高，等离子体形状被压缩，边界逐渐清晰，发光亮度增加；气压超过 100 Pa 后，逐渐演变近似为椭球体. 在近靶面约 1.5 mm 范围内，等离子体呈明亮的白炽色.

对等离子体光发射的分析显示，其光谱特征是在一连续谱上迭加着一系列光谱线. 连续谱来源于热电子的韧致辐射和电子-离子的复合辐射[1]，分立光谱经鉴别主要为中性的铜原子谱和一次电离的铜离子谱. 连续谱主要局限于靶面附近（<1.5 mm），在激光开始作用于靶面的几个 ns 内就出现，在真空中仅持续约 100 ns 左右，在氩气中持续时间略长些. 而分立谱的出现和持续时间以及分布区域差别很大，有些几乎和连续谱同时出现，持续时间小于 300 ns，主要位于近靶面（<3 mm）的较小区域；有些出现较晚，持续几微秒（在真空中）至几十微秒（在氩气中），且延展较广的空间. 图 2 的空间积分谱表示了在真空中连续谱和几条分立谱的时间特性.

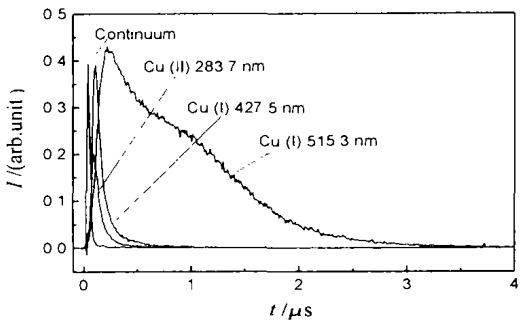

图 2 连续谱和几条典型分立谱的空间积分时间

我们选取 250—580 nm 之间的一些特征谱线进行了仔细观察. 这些谱线的空间分布和时间演化并不相同，根据时空特征大致上可以分为 3 组：(a) Cu (II) 283.7 nm；(b) Cu (I) 427.5 和 465.1 nm；(c) Cu (I) 324.8，327.4，510.6，515.3 和 521.8 nm. 在时间上，a 组的离子线和 b 组的原子线几乎和连续谱同时出现，它们的峰值强度分别出现在 90 ns 和 100 ns 之间，之后强度迅速衰减，300 ns 以后难以被探测到. c 组的原子线出现较晚（> 100 ns），可持续数微秒. 在氩气中，这种差别更大. 例如当气压为 100 Pa 时，a 和 b 两组谱线的持续时间不超过 400 ns，而 c 组谱线在 50 μs 以后仍有一定强度. 为简明起见，本文以 Cu (I) 427.5 nm 线代表 b 组谱线，Cu (I) 515.3 nm 线代表 c 组谱线. 真空中各组谱线的上述时间特性清晰地展示于图 2.

利用空间分辨的光学飞行时间（OTOF）测量，我们进一步观察了上述各谱线的时空特征. 图 3 a，b 和 c 分别为在真空中得到的 Cu (II) 283.7，Cu (I) 427.5 和 Cu (I) 515.3 nm 线的 OTOF 谱. 可以看出，无论在时间上还是空间上，a 和 b 两组谱线极为相似：它们主要分布在靶面附近，持续时间较短；在距靶面 0.5—1 mm 处谱线最强，此后随着距离的增大强度急剧减弱，5 mm 以外就不易被探测到. 相比之下，c 组谱线明显不同，它们的持续时间长得多，其强度在距靶面 1 mm 处增强至最大，此后随着距离的继续增大谱线的强度逐渐减弱而持续时间逐渐增长，但强度的变化并不像前两组谱线那么剧烈，其线形呈现典型的碰撞膨胀的发光粒子光谱特征，并且延展至较广范围（>15 mm）.

一个有趣的现象是，除了在离靶面一定距离处探测时各谱线的出现时间有所推迟以外，可以观察到氩气的存在对 c 组谱线空间分布的影响和对其它两组谱线的影响截然不同. 气压的增加将加速 c 组谱线的强度随着距离增大而减小的趋势. 容易理解，此即反映了背景气体的存在限制了 LIP 的膨胀. 然而对于 a 和 b 两组谱线，气压的增加却延缓谱线强度随距离增大而减小的趋势. 例如，在 40 Pa 氩气中，如果在离靶面 5 mm 处观测，Cu (I) 515.3 nm 的强度减小为它最大值（～1 mm 处）的 40%，在 10 mm 以远就难以被探测到. 而在真空中此谱线在离靶面 5 mm 处强度仅减弱至 88%，可延展至 15 mm 以外. 同样在 40 Pa 氩气中离靶面 5 mm 处观察，Cu (II) 283.7 nm 谱线的强度减弱至其最大值的 5%，Cu (I) 427.5 nm 谱线减弱至 16%. 而在真空中，离靶面 5 mm 处 Cu (II) 283.7

nm 谱线的强度减弱至 1%以下，Cu (I) 427.5 nm 谱线约为 1%左右.

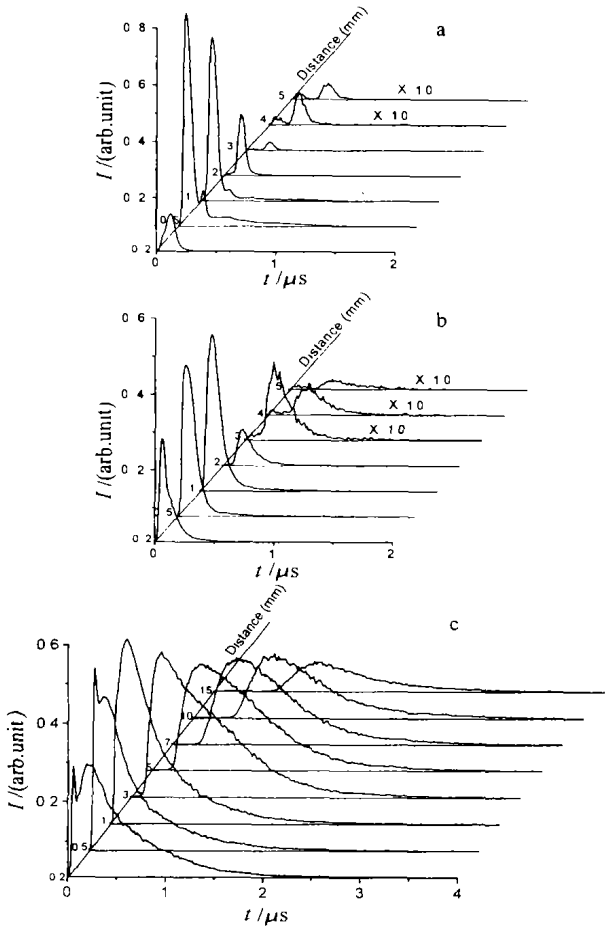

图 3　真空中 Cu II 283.7 nm (a)，Cu I 427.5 nm (b)和 Cu I 515.3 nm (c) 谱线的 OTOF 光谱

4　讨论

光谱的时空特征由发光粒子的激发态辐射寿命和牵涉的激发过程所决定，还与发光粒子的运动有关. 考虑到辐射寿命和激光脉宽远远小于各谱线的持续时间，可以推测，烧蚀产生的粒子在空间运动过程中频繁地被激发，这些激发部分地补偿了由于辐射而造成的粒子在相应激发态能级布居数的减少，使得 LIP 光辐射持续较长时间.

初始阶段(<100 ns)，除连续谱外，等离子体辐射以 a 和 b 两组谱线占主导地位，且局限于离靶面较近(<3 mm)的范围内；c 组谱线出现较晚，在后阶段(>300 ns)则成为等离子体辐射的主要成分，并延展至较大的空间. 这几组谱线的时空特征反映了 LIP 中相应发光粒子的时空行为，与粒子在空间运动时激发位置有关. 由此可知，这是一个空间分布不均匀、随时间瞬变的等离子体.

结合铜的能级可知，a 和 b 两组谱线来自于较高能量状态(>电离能 7.724 eV)的铜离子和铜原子的辐射跃迁，c 组谱线则归因于铜原子始于较低激发态(<6.2 eV)的辐射跃迁. 于是我们可以得出，在初始阶段，等离子体中含有大量的铜离子和高激发态铜原子，它们局限于距靶面较近(<3 mm)的范围内；之后逐步演变为以低能铜原子为主要成分，它们可以运动到较大的空间.

激光脉冲作用于靶面的瞬间(几个 ns 内)致使靶面烧蚀形成稠密的铜蒸汽，此铜蒸汽通过逆韧致制过程吸收后续的激光能量导致铜蒸汽光学击穿[5,6]. 烧蚀产生的大量热电子与铜蒸汽中其它粒子的碰撞也可以导致铜蒸汽碰撞击穿[1]. 这些机制的综合作用引发等离子体的即时形成，使之含有大量的铜离子和高激发态铜原子. 热电子的碰撞作用可以持续一定的时间，因此在远大于辐射寿命的时间内等离子体中还存在这些高能铜粒子，解释了 a 和 b 两组谱线的持续时间远大于辐射寿命现象. 低激发态铜原子出现较晚，从 OTOF 谱形可见它们的速度呈现明显的碰撞膨胀特征. 因此，这些低能粒子主要不是由烧蚀和光学击穿产生的. 在等离子体膨胀过程中，热电子的温度和密度不断降低，一定时间后不能再电离铜原子或把它们激发到高激发态，但还是有能量把铜原子激发到较低的能级. 低能电子碰撞应是产生低激发态铜原子的主要机制，这种碰撞可以持续较长的时间和延展到较大的空间.

背景气体的存在将限制 LIP 的膨胀，图 3c 所示发光空间的减小反映了这一限制. 如果气压较高，可以用冲击波模型描述[7]. 但是当气压很低时(如本文的工作气压)，背景气体的密度相当低，膨胀等离子体的前沿不可能对背景气体造成足够的压缩而形成冲击波[8]，此时冲击波模型不再适合. 烧蚀产物会与背景气体粒子碰撞，由于烧蚀产物具有很高的速度和动能，这种碰撞很容易导致烧蚀产物的激发[8]. 这可能是在氩气中谱线持续时间延长的原因. 目前，尚无合适的模型合理地解释 LIP 在低气压中的行为. 前面所述的氩气对 3 组谱线、也即对不同能量状态粒子的不同影响，其原因也有待进一步探讨.

5 结论

通过对 LIP 发射光谱时空特性的观察和分析，考察了这一非均匀瞬变等离子体的形成和在真空和低压氩气中的膨胀，研究了作为 LIP 成分的不同能量状态的铜离子和铜原子的时空行为. 在初始阶段，等离子体中含有大量的作为靶面烧蚀、蒸汽击穿和高能热电子碰撞的主要产物铜离子和高激发态铜原子，它们主要位于靶面附近；之后逐步演变为以低能铜原子为等离子体的主要成分，它们的主要产生机制是低能电子碰撞，并且可以延展到较广的空间范围. 不同的产生机制导致不同能量状态的粒子显示出不同的时空行为. 背景气体的存在不仅限制 LIP 的膨胀，对不同能量状态的粒子的影响也不同.

参 考 文 献:

[1] Ready J F. Effects of High-power Laser Radiation [M]. New York: Academic Press, 1971, 67.

[2] Haglund F F Jr. Mechanisms of Laser-induced Desorption and Ablation [C]. In: Miller J C, Haglund F F Jr, ed. Laser Ablation and Desorption [M]. San Diego: Academic Press, 1998, 15.

[3] Bekefi G, Deutsch C, Yaakobi B. Spectroscopic Diagnostics of Laser Plasmas [C]. In: Bekefi G, ed. Principles of Laser Plasmas. New York: John Wiley & Sons, 1976, 549.

[4] Wu J D, Pan Q, Chen S C. Investigation of the Dynamics of Copper Plasma Generated from a Laser-ablated Target Using Optical Emission Analysis [J]. Appl Spectrosc, 1997, **51**(6): 883.

[5] Ursu I, Apostol I, Cracium D, *et al*. On the Influence of Surface Condition on Air Plasma from Near Metals Irradiated by Microsecond TEA CO_2 Laser Pulses [J]. J Phys D, 1984, **17**(4): 709.

[6] Dreyfus R W. Cu^0, Cu^+, and Cu_2 from Excimer-ablated Copper [J]. J Appl Phys, 1991, **69**(3): 1 721.

[7] Kurniawan H, Kobayashi T, Nakajima S, *et al*. Correlation between Front Speed and Initial Explosion Energy of the Blast Wave-induced by a TEA CO_2-laser [J]. Jpn J Appl Phys, 1992, **31**(4): 1 213.

[8] Kurniawan H, Ishikawa Y, Nakajima S, *et al*. Characteristics of the Secondary Plasma Induced by Focusing a 10 mJ XeCl Laser Pulse at Low Pressures [J]. Appl Spectrosc, 1997, **51**(12): 1769.

Spatial and Temporal Behaviors of Copper Atoms and Ions in Laser-induced Plasma *

LIN Hao, WU Jia-da, YING Zhi-feng, SUN Jian, XU Ning, LI Fu-ming

(*Department of Optical Science and Engineering*, *Fudan University*, *Shanghai* 200433, *China*)

Abstract: By observing the optical emissions from copper plasma induced by laser ablation of a copper target, the dynamics of the plasma and the temporal and spatial behaviors of the plasma species are examined. The plasma is ignited from target ablation, evolves from the breakdown of the copper vapor to collisions between copper particles and energetic electrons. At the initial stage, the plasma contains large amount of copper ions and high-excited copper atoms, and then evolves to have low-energy copper atoms with its main composition. The copper particles with different energies are created by different mechanisms, and behaved differently in time and space. In low pressure argon background, the influence of the background gas on the copper particles at different energy states is found not to be the same.

Key words: laser ablation; laser-induced plasma; vapor breakdown; excitation; ionization

* **Foundation item**: National Natural Science Foundation of China(19974009, 19975012); Trans-century Training Program Foundation for the Talents by the Ministry of Education of China