

文章编号: 1000-0364(2004)02-0176-05

激光诱导 Al 等离子体发射光谱特性的实验研究*

唐晓闫^{1,2}, 李春燕¹, 季学韩¹, 凤尔银¹, 张为俊², 崔执凤^{1**}

(1. 安徽师范大学物理系原子与分子物理实验室, 芜湖 24100;

2. 中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学实验室, 合肥 230031)

摘要: 本文从实验上研究了不同缓冲气体(He, Ar, N₂ 和 Air)中激光 Al 等离子体的时间分辨发射光谱, 研究了原子发射谱线的强度和 Stark 展宽随延时、缓冲气体性质和压力变化的规律。结果表明原子谱线的强度在 3 μs 左右达到最大值, 随着延时的增加, 谱线的 Stark 展宽减小, 而缓冲气体压力的增大导致谱线的 Stark 展宽增大, 在实验测定的四种缓冲气体中, Ar 气体中谱线的 Stark 展宽最大。

关键词: 激光等离子体; 谱线强度; Stark 展宽

中图分类号: O536 **文献标识码:** A

An experimental investigation on the properties of Laser-induced plasma emission spectra

TANG Xiao-shuan^{1,2}, LI Chun-yan¹, JI Xue-han¹, FENG Er-ying¹, ZHANG Wei-jun², CUI Zhi-feng^{1*}

(1. Laboratory of Atomic and Molecular Physics, Department of Physics, Anhui Normal University, Wuhu 241000, P. R. China;

2. Laboratory of Environmental Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Science, Hefei 230031, P. R. China)

Abstract: In this paper, we have measured the time-resolved emission spectra produced by Nd: YAG laser induced Al plasma with different kinds of buffer gas (He, Ar, N₂ and Air). The dependence of emission spectra line intensity and Stark broadening on the time delay, kinds and pressure of buffer gas are studied. The results show that the atomic emission line intensity reaches maximum at 3 μs time delay, the Stark broadening increases with increasing the pressure of buffer gas, and decreases with increasing time delay. The Stark broadening in Ar buffer gas is largest among the four different kinds of buffer gas.

Keywords: Laser-induced Al plasma; Spectra line intensity; Stark broadening

1 引言

当高功率脉冲激光聚焦到样品表面时, 会在靶面附近形成激光等离子体, 通过直接观察激光等离子体发射光谱, 或者将激光汽化的样品粒子引入到另一激发源中来观察等离子体中原子或离子的发

射光谱, 这一方法已被广泛应用于分析固体样品的物理化学特性。关于激光等离子体发射光谱的许多研究工作主要集中在低真空或是大气压环境下。Boegershausen^[1]曾报导了 0.5 torr 和 760 torr 缓冲气压下 Pb 等离子体发射光谱的差异。Kagawa 等

* 收稿日期: 2003-08-04

基金项目: 安徽省重点学科基金资助和安徽省教育厅自然科学基金重点资助项目(批准号: 2001KJ116ZD)

作者简介: 唐晓闫(1973-), 男, 安徽桐城, 讲师, 硕士, 主要从事原子分子及等离子体光谱方面的实验和理论研究工作。

** 通讯联系人, E-mail: zfcui@mail. ahnu. edu. cn

人^[2]研究了低气压下缓冲气体氩气、氦气、氮气和二氧化碳对氮分子激光诱导等离子体的影响,压力范围为 0.02~6 torr。Sdorra^[3]指出缓冲气体不仅可以延长烧蚀原子的驻留时间,而且有助于烧蚀成份的原子化。最近许多研究小组在激光等离子体时、空特性研究方面做了很多工作^[4~10]。尽管如此,缓冲气体影响等离子体产生过程的机理以及缓冲气体怎样影响等离子体的物理特性(如单次激光脉冲所汽化的样品数量、电子温度、电子密度,等离子体中发射光谱线的特性)仍不很清楚。在本文中,我们从实验上研究了不同缓冲气体(He, Ar, N₂ 和 Air)激光 Al 等离子体的时间分辨发射光谱,研究了发射谱线的强度和 Stark 展宽随延时、缓冲气体性质和压力变化的规律。

2 实验装置

实验装置如图 1 所示,实验光源为 Nd:YAG 激光器(Lab170-10, 532 nm, 8 ns, 10 Hz)。脉冲激光束经焦距为 150 mm 石英透镜聚焦在 Al 靶表面上,焦斑直径约为 0.5 mm。样品放置在一可充、放气的不锈钢反应池内,实验时,反应池由机械泵抽真空,并可充相应的缓冲气体,气体压力在 0.1~10⁵ Pa 范围内变化。在与激光束垂直且与样品表面平行的方向上,激光等离子体的发射光谱信号经 80 mm 的成像透镜成像于双光栅单色仪(HRD-1)的入射狭缝处,单色仪利用 Hg 灯谱线进行定标,单色仪的分辨率为 0.001 nm。光信号经光电倍增管(R376)放大后送入 Boxcar 平均器,其输出信号一路送示波器进行观察,另一路与计算机相连,进行数据记录和处理。Boxcar 取样积分器和示波器的触发信号来源于激光器的 Q 开关同步输出脉冲。实验样品为标准铝样品。

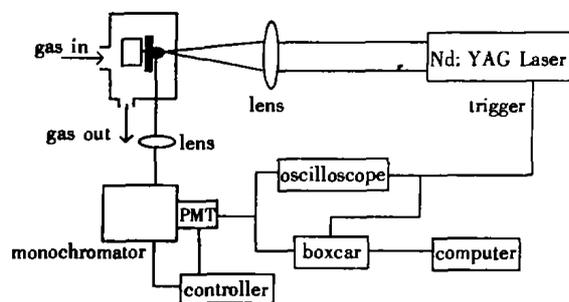


图 1 实验装置简图

Fig. 1 Schematics of the experimental setup

3 实验结果和讨论

3.1 激光能量对等离子体光谱特性的影响

实验研究了激光能量对激光等离子体中发射光谱特性的影响,图 2 为在 Ar 气中压力为 1.33×10^4 Pa、延时为 3 μ s、Boxcar 门宽为 300 ns 时测得的 Al 原子 394.40 nm 的发射谱线,激光的能量变化范围从 20 mJ 到 140 mJ。从图中可以看出,随激光脉冲能量的增加,信号强度明显增强,但当激光脉冲能量超过 40 mJ 时,谱线强度变化的幅度有所减小。从图中还可以看出,随着激光脉冲能量的增加,谱线的峰值位置变化很小,半高度略有增加。

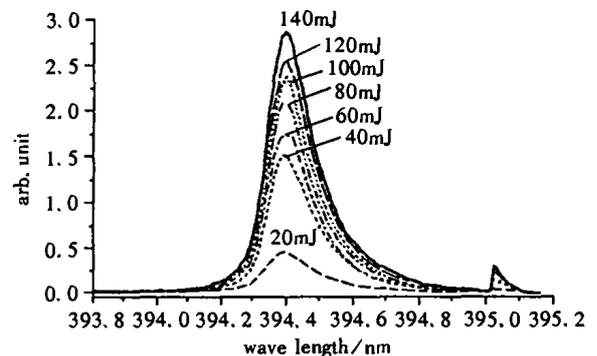


图 2 发射光谱强度与激光能量之间的关系:

Al I 394.40 nm, 延时: 3 μ s, 门宽: 0.3 μ s

Fig. 2 Emission spectra of laser-induced Al plasma at various laser energy, the measured Al line: Al I 394.40 nm, the delay time and the gate width were 3 and 0.3 μ s, respectively

3.2 缓冲气体对等离子体光谱强度的影响

实验测定了不同延时下等离子体中 Al 原子的发射谱线强度,图 3 给出了在氩气中气压为 1.33×10^4 Pa 条件下激光等离子体中 Al I 308.2 nm

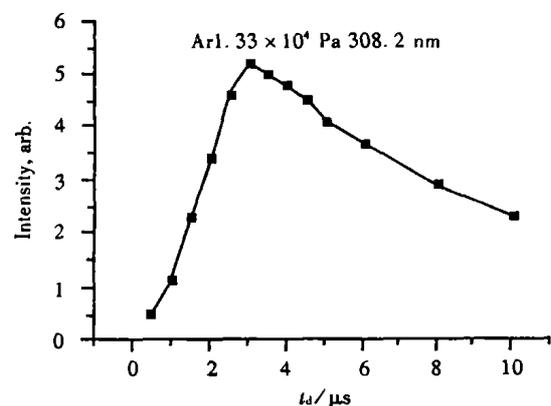


图 3 Ar 气体中 Al I 308.2 nm 发射光谱强度与延时之间的关系,压力: 1.33×10^4 Pa

Fig. 3 Emission spectra (Al I 308.2 nm) intensity vs. delay time in argon at 1.33×10^4 Pa

谱线的发射谱线强度随延时的变化关系图。结果表明,当脉冲激光辐照到 Al 样品表面瞬间,立即有强烈的连续辐射产生,在激光脉冲作用后约 300 ns 时间内都无法清晰地记录到原子或离子的分立谱线。300 ns 以后发射光谱的信背比(信号强度与连续背景的比值)开始明显增强,大约在 3 μ s 左右原子发射光谱强度达到最大值,随后缓慢下降并维持较长时间(约几十 μ s)。

图 4 为实验测定的缓冲气体压力为 6.65×10^3 Pa、延时为 1 μ s 时不同种类的缓冲气体中 Al 等离子体的 Al I 394.40 nm 谱线。从图中可以看出,在氩气环境下等离子体发射谱线强度最强,在延时 1 μ s 时约是氮气和空气中谱线强度的 1.6 倍,是氦气中的 5 倍。Ar 原子的电离能为 15.76 eV,比 He 电离能 24.59 eV 小得多,因此 Ar 原子比 He 原子更容易电离而产生电子,从而在相同的激光能量条件下,氩气中的等离子体电子密度和电子温度更高,因而得到的发射光谱强度也就大得多。

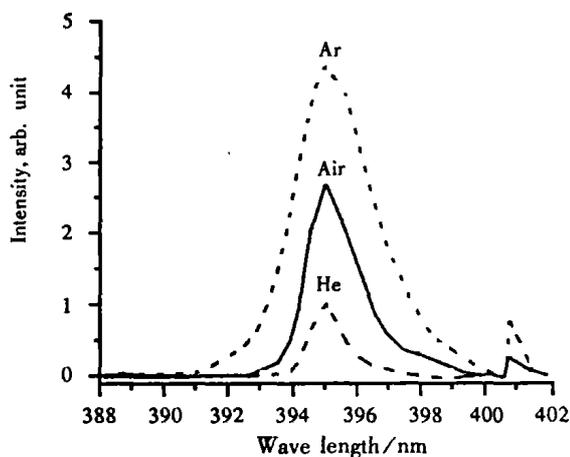


图 4 不同缓冲气体中 Al 等离子体的 Al I 394.40 nm 谱线,延时:1 μ s,压力: 6.65×10^3 Pa

Fig. 4 Emission spectra of laser-induced Al plasmas at $t_d = 1 \mu$ s in helium, air, nitrogen and argon at a pressure of 6.65×10^3 Pa

3.3 缓冲气体对 Stark 展宽的影响

在等离子体中,发射光谱线的轮廓与跃迁粒子所处的环境具有非常复杂的关系,与电子密度、温度也有关系。谱线的主要展宽机制有 Doppler 展宽及 Stark 展宽,Doppler 展宽的线型基本上是对称的 Gauss 线型。原子或离子谱线的多普勒展宽的半高宽度为 $\Delta\lambda_D = 7.16 \times 10^{-7} \lambda (T/M)^{1/2}$ nm^[11],在我们的实验条件下 Doppler 展宽为 10^{-3} nm 量级,而实验测定的谱线半高宽度在 10^{-1} nm

量级,因此可以忽略 Doppler 展宽。由于等离子体中跃迁粒子是处于电子及离子的包围中,从而引起谱线的 Stark 展宽,其线型为 Lorentz 线型。谱线的 Stark 展宽包括了谱线的线宽增大和谱线峰值位置相对于孤立粒子发射该谱线的线移。Stark 展宽的大小取决于等离子体中的电子密度和电子温度。

在激光功率密度约为 2.4×10^9 W \cdot cm⁻²、延时为 0.3 μ s~15 μ s 时,实验测定了不同缓冲气压下 Al 等离子体中多条发射谱线的 Stark 展宽。实际测量时考虑到,当延时大于 10 μ s 时,谱线的半高全宽增宽和线移变化很小,由实测半高宽度和谱线峰值位置扣除延时为 15 μ s 时的谱线半高宽度和峰值位置得到该谱线的增宽和线移。在测定谱线增宽和线移时先进行 Lorentz 拟合,由拟合参数直接得到谱线的半高全宽和谱线峰值位置。图 5 给出了氩气环境中压力为 6.65×10^3 Pa 延时为 2 μ s 时实验测定的 Al I 394.40 nm 发射谱线及其洛伦兹拟合谱线,从图中可以看出,等离子体中的发射谱线基本符合 Lorentz 线型,仅谱线左侧存在稍许差异,这是由于处在激发态的原子与离子的碰撞所致,并不影响谱线增宽和线移的精确测定。

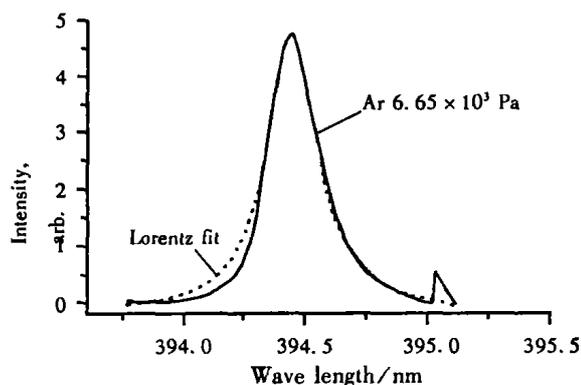


图 5 发射光谱线型及其洛伦兹拟合

Fig. 5 Emission spectra line and the fitted Lorentz profile

实验测定结果表明,在相对于激光脉冲延时约 40 ns 时,即可观察到光谱信号。但在小于 300 ns 延期内只观察到较强的连续谱,在延时为 300 ns 以后可观察到原子谱线和离子谱线,但由于此时连续背景仍然较强,因而对谱线半高全宽和线移的定量测定仍然很困难。离子谱线持续时间很短,离子谱线强度上升的速度都很快,约 1 μ s。原子谱线强度上升和下降的时间都比较慢,持续的时间较长直到几十个微秒,具体持续时间的长短还与缓冲气体的性质和压力大小有关。

图 6 为实验测定的不同缓冲气体中等离子体发射谱线的线移和增宽随延时之间的变化关系。从图中可以看出,在氦气中的谱线的 Stark 展宽最小而在氩气环境中的 Stark 展宽要比氮气、空气和氦气中 Stark 展宽都要大,其主要原因有:①Ar 原子的电离能比 He 原子要低,故在氩气中由于氩原子的电离而能提供更多的电子,因此氩气环境中的等离子体中的电子密度最大。②Ar 原子的质量大,即相同气压下密度最大,因而对等离子体膨胀的空间束缚也强,更容易阻止电子逃离观察区域。综合以上几点可知 Ar 气体中应具有很高的电子密度,从而引起的 Stark 展宽也大得多。

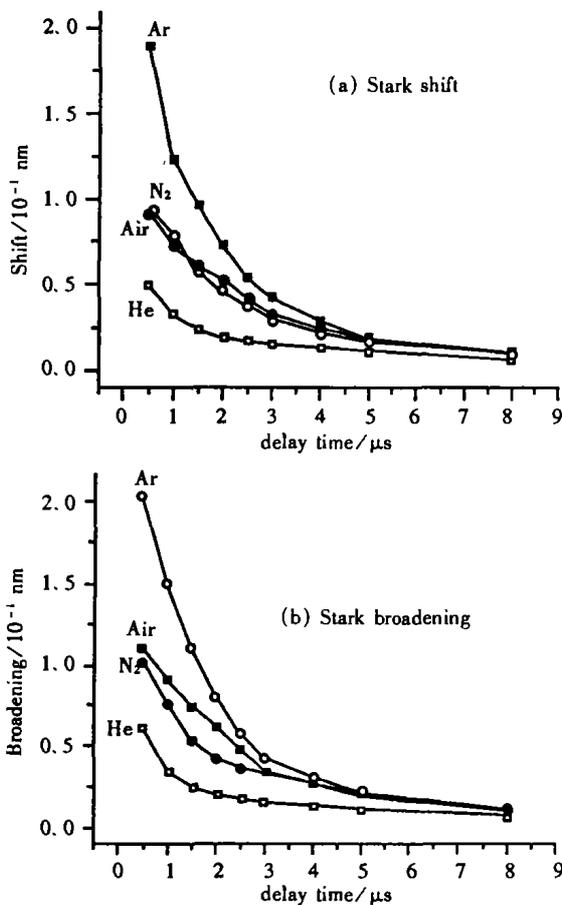


图 6 Stark 展宽与延时之间的关系, 压力: 6.65×10^4 Pa

Fig. 6 Time evolution of Stark shift and broadening in various buffer gases at 6.65×10^4 Pa

图 7 为实验测定的等离子体发射谱线的增宽随延时以及缓冲气体压力之间的变化关系,从图中可以看出:①在气压不变条件下,随着相对激光脉冲的延时增加,谱线的 Stark 展宽持续减小,但延时在 2 μs 以前衰减速度要比 2 μs 以后快得多,而在 5 μs 以后谱线半高全宽的变化则非常小。②随着缓冲气压的增加,谱线的增宽明显增加,当缓冲

气压小于 1.33×10^4 Pa 时,谱线的增宽随气压升高增加很快,而当压力大于 1.33×10^4 Pa 时则增加的幅度明显变小,这是由于在缓冲气体压力一定时,随着延时的增加,等离子体中的电子密度减小,导致谱线增宽减小;而延时一定,增加缓冲气体的压力,等离子体中的电子密度增加,导致谱线的增宽加大。

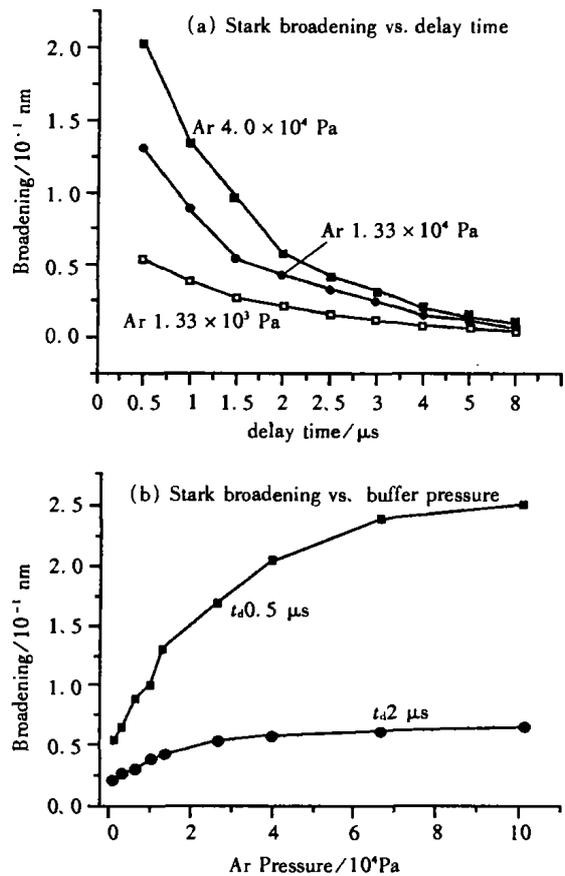


图 7 Al I 308.2 nm 谱线在不同延时和压力下的 stark 展宽

Fig. 7 The Stark broadening of Al I 308.2 nm line at different delay time and at different pressure

由上述实验结果可得如下结论,缓冲气体的性质对激光等离子体的特性有较大影响,电离能小的缓冲气体有利于提高等离子体的电子密度和电子温度;等离子体的发射光谱具有一定的时间演化特性,激光 Al 等离子体中原子发射光谱线的强度在 3 μs 左右达到最大值。

参考文献

[1]Boegershausen W, et al. Studies of effects of atmosphere on emission spectroscopy of Pb plasma[J]. Spectrochim. Acta, 1969, B24:103.
[2]Kagawa K. Characteristics of the plasma induced by the

- bombardment of N_2 laser pulse at low pressures [J]. *Spectrochim. Acta*, 1984, B39:525.
- [3] Sdorra W. Basic investigation for laser microanalysis: Laser-induced fluorescence in laser-produced sample plumes [J]. *Mikrochim. Acta II*, 1989:201~218.
- [4] 郑贤锋, 唐晓阳, 凤尔银, 等. 缓冲气体对激光等离子体光谱特性影响的实验研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2002, 19(3):267.
Zheng X F, Tang X S, Feng E Y, *et al.* An investigation on the property of the laser-produced plasma under the bufer gas[J]. *Chinese J. Atom. Mol. Phys.*, 2002, 19(3): 267.
- [5] 郑贤锋, 凤尔银, 马靖, 等. 激光诱导等离子体电信号探测[J]. *原子与分子物理学报*, 2002, 19(4):390.
Zheng X F, Feng E Y, Ma J, *et al.* Study on the dynamic characteristic of the laser produced plasma in the additional electric field[J]. *Chinese J. Atom. Mol. Phys.*, 2002, 19(4):390.
- [6] 崔执凤, 凤尔银, 赵献章, 等. 准分子激光诱导铅等离子体中谱线 Stark 展宽时空特性研究[J]. *原子与分子物理学报*, 1999, 16(3):307.
Cui Z F, Feng E Y, Zhao X Z, *et al.* An investigation on the dynamic property of the laser induced plasma [J]. *Chinese J. Atom. Mol. Phys.*, 1999, 16(3):307.
- [7] 陆同兴, 崔执凤, 赵献章. 激光等离子体镁光谱线 Stark 展宽的测量与计算[J]. *中国激光*, 1994, A21(2):114.
Lu T X, Cui Z F, Zhao X Z. measurement and calculation of stark broadening of mg spectral lines in laser plasma[J]. *Chinese J. Lasers.*, 1994, A21(2):114.
- [8] 崔执凤, 黄时中. 激光诱导等离子体中电子密度随时间演化的实验研究[J]. *中国激光*, 1996, A23(7):627.
Cui Z F, Huang S Z. Investigation on the time evolution of electron density in a laser induced plasma[J]. *Chinese J. Lasers.*, 1996, A23(7):627.
- [9] 陆同兴, 赵献章, 崔执凤. 用发射光谱测量激光等离子体电子温度与电子密度[J]. *原子与分子物理学报*, 1994, 11(2):120.
Lu T X, Zhao X Z, Cui Z F. The determination of the electron temperature and electron density of laser plasma from the emission spectra [J]. *Chinese J. Atom. Phys.*, 1994, 11(2):120.
- [10] Zhao X Z, Shen L J, Lu T X, *et al.* Spatial distribution of electron density in microplasma produced by laser ablation of solids[J]. *Appl. Phys.*, 1992, B55: 327 ~ 330.
- [11] 陆同兴, 路轶群. 激光光谱技术原理及应用[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1999:34.
Lu T X, Lu Y Q. The principle and application of laser spectroscopy [M]. Heifei: University of Science and Technology of China Press., 1999:34.