

纳秒激光诱导铜等离子体中原子激发态 $5s' \ ^4D_{7/2}$ 的瞬态特性研究*

刘世炳[†] 刘院省 何 润 陈 涛

(北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124)

(2009 年 10 月 30 日收到; 2009 年 11 月 23 日收到修改稿)

利用时间分辨光谱技术,研究了激光诱导 Cu 等离子体中激发态 $5s' \ ^4D_{7/2}$ 的形成及其辐射跃迁的瞬态特性. 结果表明:在激发态 $5s' \ ^4D_{7/2}$ 原子的制备过程中,电子-离子复合、粒子间碰撞机理在不同时刻分别起主导作用. 激光峰值到达金属表面后 500 ns 期间,粒子间的剧烈碰撞作用使得激发态 $5s' \ ^4D_{7/2}$ 主要通过向低能态 $4p' \ ^4F_{9/2}$ 跃迁来转移能量. 500 ns 以后,激发态 $5s' \ ^4D_{7/2}$ 通过以相同的概率辐射 Cu465.11 nm 和 Cu529.25 nm 特征谱线向低能态 $4p' \ ^4F_{9/2}$ 和 $4p' \ ^4D_{7/2}$ 转移能量.

关键词: 激光烧蚀, 时间分辨光谱, 等离子体辐射, 能量转移

PACC: 3150, 3220J, 3580B, 5250J

1. 引 言

深入认识光化学反应动力学过程,探索控制光化学反应的有效途径,是科学家长期奋斗的目标^[1,2]. 原子激发态作为光化学反应的基本单元,一直以来都是人们重点研究的对象. 利用脉冲激光与物质相互作用产生的等离子体来制备原子激发态,是一种便捷、高效的手段^[3-7]. 鉴于等离子体内部粒子间相互作用的复杂性,原子激发态的形成机理,目前仍是众说纷纭,没有统一、明确的物理解释. 如, Sdorm 等人认为原子激发态源于团簇或颗粒被电子汽化、激发后退激的过程^[8]. Timmer 等人则指出电子-离子复合是原子激发的重要因素^[9]. Chen 等人的研究表明碰撞激发是原子激发态产生的主要机理^[10]. 对等离子体中原子激发态瞬态特性的深入研究,不仅能明确原子激发态的形成机理、能量转移过程等诸多根本问题,而且对于进一步控制原子激发态的能量转移、以至实现化学反应的有效控制都十分必要. 铜原子偶宇称激发态 $5s' \ ^4D_{7/2}$, 其产生和衰变涉及多个重要物理过程,能够全面反映激光诱导铜等离子体中原子激发态的动力学演化过

程. 因此,本文采用时间分辨光谱技术研究纳秒脉冲激光与金属铜相互作用产生激发态 $5s' \ ^4D_{7/2}$ 的动力学演化过程,包括电子-离子复合、高能态原子碰撞退激发、低能态原子碰撞激发等过程,探索了对激发态 $5s' \ ^4D_{7/2}$ 制备起主导作用的时间范围,讨论了激发态 $5s' \ ^4D_{7/2}$ 通过辐射特征谱线 Cu465.11 nm 和 Cu529.25 nm 转移能量的瞬态过程.

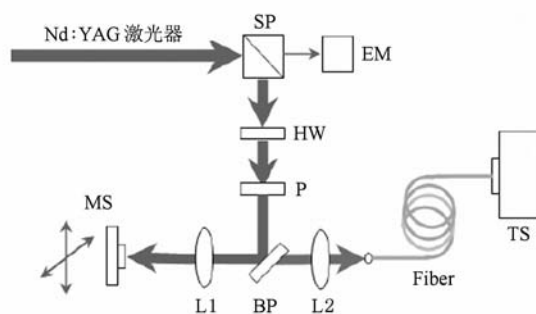


图 1 瞬态光谱实验装置

2. 实验装置

实验装置如图 1 所示. Nd :YAG 激光器产生的

* 国家自然科学基金(批准号:10974010),北京市科技创新平台(批准号:1010005466903),2009 年北京工业大学博士创新计划资助的课题.

[†]E-mail: sbliu@bjut.edu.cn

波长 1064 nm、脉宽 27 ns、最大单脉冲能量 800 mJ 的激光,经偏振分束棱镜 SP 分成两束,一束送入能量计 EM (Newport Model: 2835-C, Model: 818E-20-50-F) 进行输出能量监视,另一束经半波片 HW、偏振片 P 调节能量后,由反射镜 BP ($R = 99\%$) 反射,经石英透镜 L1 (焦距 $f = 80$ mm) 聚焦于 Cu 靶表面,产生等离子体,激光焦斑直径约 200 μm . 等离子体产生的光谱由石英透镜 L1 收集后,经透镜 L2 (焦距 $f = 25$ mm) 耦合进入光纤,等离子体光谱经光谱仪 (Acton Model: 2500i; Grating: 1200 g/mm) 分光后,由 ICCD (PI Model: 7397 - 0005) 采集,采集数据送计算机处理并显示 (实验光路中未画出计算机),ICCD 曝光时间精度 2 ns. 光谱仪与激光脉冲的同步是通过激光器输出的 TTL 信号同步触发光谱仪的延时装置 PTG (PI Model: 7501 - 0001) 来实现的 (实验光路中未画出电信号的连接线),TTL 触发信号的电抖动小于 1 ns. 实验前,用示波器 (Agilent Model: DSO7052 A) 及光电探头 (Newport Model: 818-BB-22) 测得激光脉冲的峰值半高宽为 27 ns; 光谱仪用标准 Hg 灯光源 (PI Model: MS-416) 进行谱线位置校准,用氙灯标准连续谱光源进行衍射效率校准; 实验样品为纯 Cu (Purity: $\geq 99.99\%$), 用砂纸磨平后,由颗粒直径 2 μm 的抛光液抛光; 靶材置于二维电动移动台 MS 上,通过调节移动台的移动速度,激光脉冲每次都打在 Cu 靶的新位置上,保证了

重复事件的稳定性.

3. 实验结果及分析

峰值功率密度 2.59×10^{10} W/cm² 的纳秒激光脉冲作用于 Cu 靶,产生等离子体的辐射谱线如图 2 所示. 实验在大气中进行,激光烧蚀金属 Cu 的过程中,空气中 N 原子、O 原子等,也参与相互作用,形成各种原子和离子激发态,同时辐射相应的特征谱线. 本文关心的是与 Cu 原子激发态 $5s' \ ^4D_{7/2}$ 相关的两条特征谱线即 CuI465.11 nm 和 CuI529.25 nm. 表 1 给出了产生这两条特征谱线的跃迁过程,及相应原子激发态的电子结构和能级信息^[11].

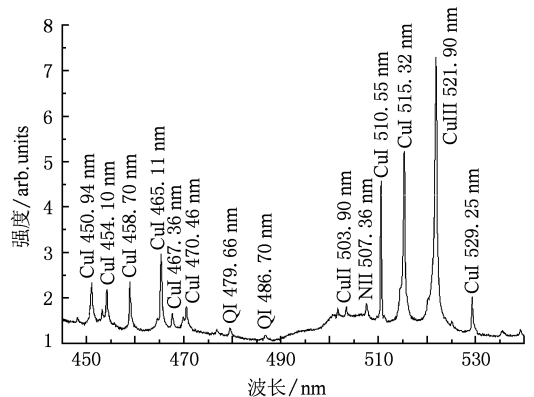


图 2 激光诱导 Cu 等离子体在 445—540 nm 波段的发射光谱

表 1 CuI465.11 nm 和 CuI529.25 nm 的跃迁能级信息

特征谱线	跃迁过程	上能级电子组态	上能级能量/cm ⁻¹	下能级电子组态	下能级能量/cm ⁻¹
CuI465.11 nm	$5s' \ ^4D_{7/2} \rightarrow 4p' \ ^4F_{9/2}$	$[\text{Ar}]3d^9 4s(\ ^3D_3)5s$	62403.32	$[\text{Ar}]3d^9 4s(\ ^3D)4p$	40909.138
CuI529.25 nm	$5s' \ ^4D_{7/2} \rightarrow 4p' \ ^4D_{7/2}$	$[\text{Ar}]3d^9 4s(\ ^3D_3)5s$	62403.32	$[\text{Ar}]3d^9 4s(\ ^4D)4p$	43513.950

3.1. Cu 原子偶宇称态 $5s' \ ^4D_{7/2}$ 的形成机理

图 3 及图 4 示出了特征谱线 CuI465.11 nm 和 CuI529.25 nm 的动力学演化过程. 本文取激光脉冲峰值达到 Cu 靶表面的时刻为时间零点,图中负时刻表示激光脉冲前沿先于激光峰值达到金属表面的时间. 激光到达 Cu 靶表面瞬间,金属导带电子通过逆韧致过程吸收激光能量,随后经与金属晶格碰撞,将吸收的激光能量转换为金属表面温度的升高^[12,13]. 在激光峰值到达之前,金属表面在激光脉冲前沿的作用下,经历了融化、蒸发、汽化、形成等离子体等一系列复杂的相变过程^[14,15]. 时间分辨光谱检测结果显示激光峰值到达靶表面之前约 25 ns

时,等离子体形成,同时伴随着连续光谱出现. 随着后续激光脉冲与等离子体中原子、团簇等粒子碎片的进一步相互作用,等离子体的密度逐渐增大. 图 3 (a) 及图 4 (a) 表明,激光峰值过后约 10 ns,等离子体连续谱辐射强度达到极大值. 随后,由于脉冲后沿的激光能量不断变弱,等离子体中离子的产生速率低于其复合速率,离子密度开始降低,辐射连续谱的强度逐渐下降. 直至激光峰值过后约 25 ns 时,等离子体辐射的连续谱上叠加出现较弱的特征谱线 CuI465.11 及 CuI529.25 nm,表明等离子体在电子-离子复合过程中开始形成 $[\text{Ar}]3d^9 4s(\ ^3D_3)5s$ 电子结构,偶宇称激发态 $5s' \ ^4D_{7/2}$ 上出现粒子布居. 在激光峰值过后约 200 ns 这段时间内,特征谱线

CuI465.11 及 CuI529.25 nm 的辐射强度随时间逐渐上升,这是由于等离子体内部的离子通过与电子复合,形成大量偶宇称激发态 $5s' \ ^4D_{7/2}$,且其形成速率高于消耗速率. 在 200 ns 时,激发态 $5s' \ ^4D_{7/2}$ 的累

积与消耗速率达到平衡,两条特征谱线的辐射强度出现极大值. 200 ns 以后,连续谱辐射强度降到最低,等离子体消失,电子离子通过复合制备激发态 $5s' \ ^4D_{7/2}$ 的机理可以忽略.

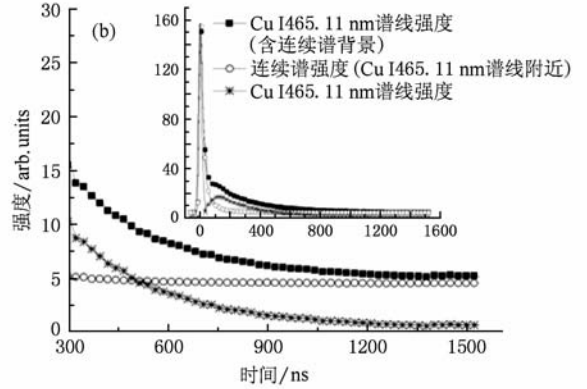
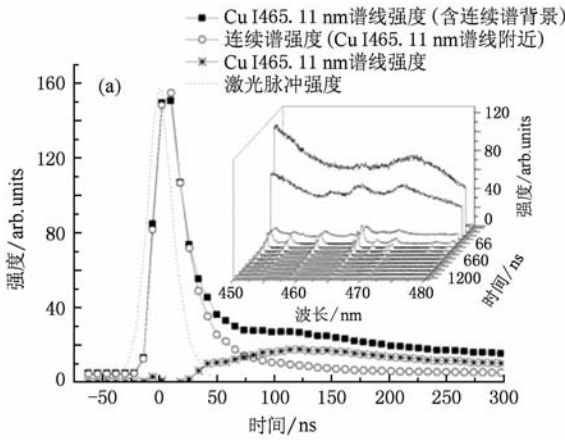


图3 CuI465.11 nm 的时间演化光谱 (a) -50—300 ns 过程;(b)300—1500 ns 过程

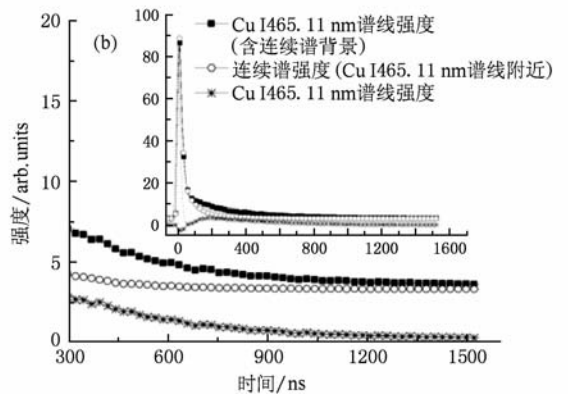
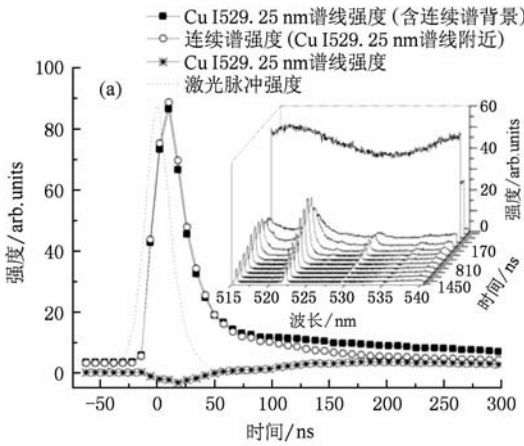


图4 CuI529.25 nm 的时间演化光谱 (a) -50—300 ns 过程;(b)300—1500 ns 过程

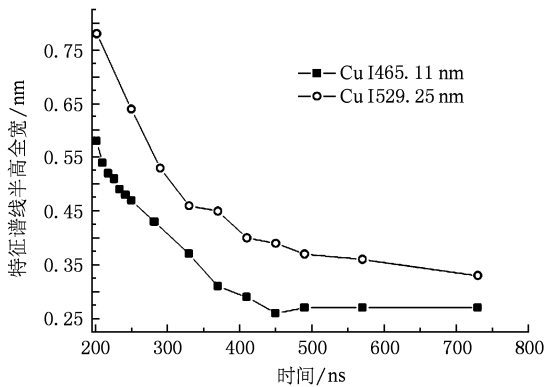
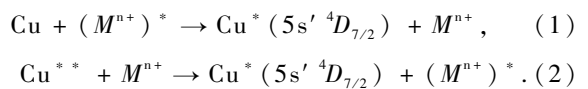


图5 CuI465.11 nm 和 CuI529.25 nm 发射强度的半高全宽随时间的演化

图5示出了特征谱线 CuI465.11 及 CuI529.25 nm 半高全宽随时间的变化. 在激光峰值过后的 200—500 ns 期间,两条特征谱线半高全宽较大,并随时间下降,表明粒子间存在着剧烈的碰撞作用,同时这种碰撞作用随时间变弱. 在此期间,低能态原子的碰撞激发、高能态原子的碰撞退激发过程成了激发态 $5s' \ ^4D_{7/2}$ 的主要制备机理,制备过程如为



其中,符号“*”标记 Cu 原子处于低能激发态,“**”表示 Cu 原子高能激发态, M 表示 Cu, N, O, C 等元素及团簇; $n=0, 1, 2, \dots$, 分别表示 M 原子、

一阶离子、二阶离子、…。图 3(b) 和图 4(b) 中, 特征谱线 CuI465.11 nm 及 CuI529.25 nm 的辐射强度随时间逐渐下降表明碰撞作用制备激发态 $5s' \ ^4D_{7/2}$ 的速率低于其消耗速率。从图 5 可以看出, 激光峰值到达金属靶面 500 ns 以后, 粒子间的碰撞作用几乎可以忽略, (1), (2) 式制备激发态 $5s' \ ^4D_{7/2}$ 的过程结束。随后, 两条特征谱线的辐射强度随时间缓慢下降, 1350 ns 后激发态 $5s' \ ^4D_{7/2}$ 完全消失。

3.2. Cu 原子偶宇称态 $5s' \ ^4D_{7/2}$ 的能量辐射转移过程

在 Cu 原子偶宇称激发态 $5s' \ ^4D_{7/2}$ 的整个动力学演化过程中, 其粒子布居数始终处于动态变化中。一方面, 电子-离子复合、低能态原子碰撞激发、高能态原子碰撞退激发等物理机理, 不断制备 $5s' \ ^4D_{7/2}$ 激发态原子; 另一方面, 该激发态原子又通过辐射特征谱线, 不断消耗制备的激发态 $5s' \ ^4D_{7/2}$ 原子。图 6 示出了 CuI465.11 nm 和 CuI529.25 nm 两条特征谱线强度随时间的演化过程。辐射初期, 两条特征谱线的辐射强度均随时间上升, 表明 $5s' \ ^4D_{7/2}$ 激发态上原子数量的累积速率大于其消耗速率。在约 200 ns 处, 原子激发态 $5s' \ ^4D_{7/2}$ 的累积速率和消耗速率达到平衡, 两条特征谱线的辐射强度均达到极大值。此后, 随着等离子体的消失, 激发态原子的消耗速率超过其累积速率, CuI465.11 nm 和 CuI529.25 nm 的辐射强度随时间下降。500 ns 之前, 粒子间存在剧烈的相互作用, Cu 原子 $4s5s$ 电子的自旋角动

量与轨道角动量耦合严重, 跃迁过程 $5s' \ ^4D_{7/2} \rightarrow 4p' \ ^4D_{7/2}$ ($\Delta L = 0, \Delta J = 0$) 较跃迁过程 $5s' \ ^4D_{7/2} \rightarrow 4p' \ ^4F_{9/2}$ ($\Delta L = 1, \Delta J = 1$) 更难发生^[16], 因此 CuI465.11 nm 辐射强度高于 CuI529.25 nm 的辐射强度。在激光峰值过后的 25—500 ns 期间, 激发态 $5s' \ ^4D_{7/2}$ 主要通过辐射特征谱线 Cu I 465.11 nm 来转移能量。500 ns 之后, 随着粒子间碰撞作用的消失, Cu 原子 $4s5s$ 电子的自旋与轨道角动量脱耦, 激发态通过上述两个跃迁过程转移能量的概率逐渐趋于一致, 并且在 1000 ns 以后, 激发态 $5s' \ ^4D_{7/2}$ 以几乎相同的几率通过辐射 CuI465.11 nm 及 CuI529.25 nm 两条特征谱线向低能态 $4p' \ ^4F_{9/2}$ 和 $4p' \ ^4D_{7/2}$ 转移能量。图 7 总结了 Cu 原子激发态 $5s' \ ^4D_{7/2}$ 在不同时间范围内的产生机理及能量转移机理。

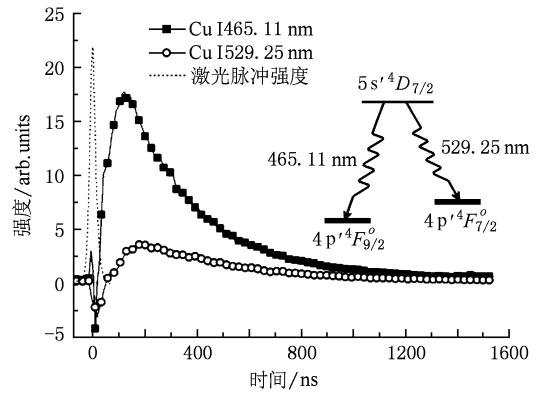


图 6 CuI465.11 nm 和 CuI529.25 nm 的辐射强度随时间的演化

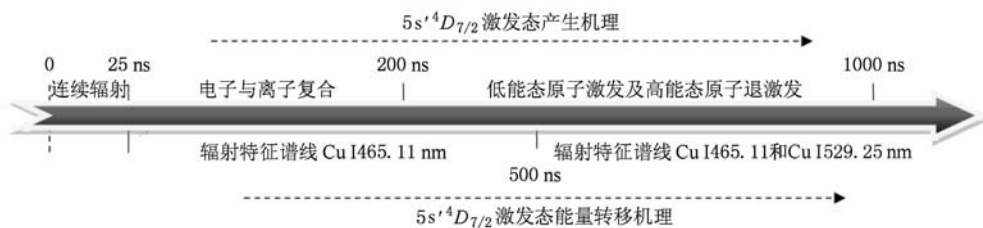


图 7 Cu 原子激发态 $5s' \ ^4D_{7/2}$ 的产生机理及其能量转移过程

4. 结 论

纳秒激光脉冲诱导等离子体辐射初期, 连续辐射主要源于自由电子的韧致辐射以及电子-离子的复合过程。在激光脉冲峰值到达 Cu 靶表面后的 25—200 ns 期间, 电子-离子复合是生成 Cu 原子激

发态 $5s' \ ^4D_{7/2}$ 的主要机理; 200—500 ns 期间, 低能态 Cu 原子的碰撞激发和高能态 Cu 原子的碰撞退激发过程是激发态 $5s' \ ^4D_{7/2}$ 的主要制备机理; 500 ns 之前, 粒子间的剧烈碰撞作用使得激发态 $5s' \ ^4D_{7/2}$ 主要通过向低能态 $4p' \ ^4F_{9/2}$ 跃迁来转移能量。500 ns 以后, 激发态 $5s' \ ^4D_{7/2}$ 以几乎相同的概率通过辐射 CuI465.11 nm 和 CuI529.25 nm 向低能态 $4p' \ ^4F_{9/2}$

和 $4p' \ ^4D_{7/2}^o$ 转移能量.

- [1] Hertel I V, Radloff W 2006 *Rep. Prog. Phys.* **69** 1897
- [2] Zhang S D, Li H Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1297 (in Chinese) [张树东、李海洋 2003 物理学报 **52** 1297]
- [3] Moisan M, Barbra J, Crevier M C, Pelletier J, Philip N, Saoudi B 2002 *Pure Appl. Chem.* **74** 349
- [4] Sun F, Sturgeon R E 1999 *Spectrochim. Acta Part* **54** 2121
- [5] Wagatsuma K 2001 *Spectrochim. Acta Part* **56** 465
- [6] Yang Z H, Du S B, Zeng X T, Ren S T, Song Z Y, Su H, Wang Y D 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2206 (in Chinese) [杨治虎、杜树斌、曾宪堂、任守田、宋张勇、苏弘、王友德 2006 物理学报 **55** 2206]
- [7] Wang J, Hu Z F, Zhang D Y, Zhan M S 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1265 (in Chinese) [王 谨、胡正发、张登玉、詹明生 1998 物理学报 **47** 1265]
- [8] Sdorra W, Niemax K M 1992 *Mikrochim. Acta* **107** 319
- [9] Timmer C, Srivastava S K 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 1888
- [10] Chen C S, Zhou X L, Man B Y 2007 *J. Shandong Normal University (natural science)* **22** 39 (in Chinese) [陈传松、周新玲、满宝元 2007 山东师范大学学报(自然科学版) **22** 39]
- [11] Moor C E 1971 *Atomic energy levels* (Vol. 2) (Nat. Bur. Stand.) p111
- [12] Kirkwood S E, Tsui Y Y, Fedosejevs R, Brantov A V, Bychenkov V Y 2009 *Phys. Rev. B* **79** 144120
- [13] Hu D Z 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1077 (in Chinese) [胡德志 2009 物理学报 **58** 1077]
- [14] Wang X T, Man B Y, Wang G T, Zhao Z, Liao Y, Xu B Z, Xia Y Y, Mei L M, Hu X Y 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 1783
- [15] Tan X Y, Zhang D M, Li Z H, Guan L, Li L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3915 (in Chinese) [谭新玉、张端明、李智华、关丽、李 莉 2005 物理学报 **54** 3915]
- [16] Sobelman I I 1979 *Atomic Spectra and Radiative Transitions* (Oxford Pergamon Press) p206

Instantaneous characteristics of excited atom state $5s' \ ^4D_{7/2}$ in the copper plasma induced by laser

Liu Shi-Bing[†] Liu Yuan-Xing He Run Chen Tao

(Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(Received 30 October 2009; revised manuscript received 23 November 2009)

Abstract

The formation of excited atom state $5s' \ ^4D_{7/2}$ and its transition process in the copper plasma induced by nanosecond pulse laser are studied by the time-resolved spectrum technology. The experimental results indicate the recombination of electron and ion and the collisions among particles each play a dominant role in forming excited atom state $5s' \ ^4D_{7/2}$ at different times during its evolution. When the collisions among particles are severe, the excited atom state $5s' \ ^4D_{7/2}$ mainly transits to low energy atom state $4p' \ ^4F_{9/2}^o$. 500 ns after the peak of laser pulse arriving at target surface, the excited state $5s' \ ^4D_{7/2}$ transited to $4p' \ ^4F_{9/2}^o$ and $4p' \ ^4D_{7/2}$ with the same probabilities by emitting lines CuI465.11 nm and CuI529.25 nm respectively.

Keywords: laser ablation, time-resolved spectrum, plasma radiation, energy transfer

PACC: 3150, 3220J, 3580B, 5250J

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10974010), Beijing Technological Innovation Plan (Grant No. 1010005466903), Beijing University of Technology Ph. D. Innovation Plan 2009.

[†] E-mail: sbliu@bjut.edu.cn