

飞秒激光烧蚀硅表面产生等离子体的发射光谱研究*

高 勋^{1)†} 宋晓伟¹⁾ 郭凯敏¹⁾²⁾ 陶海岩¹⁾ 林景全¹⁾

1)(长春理工大学理学院, 长春 130022)

2)(包头师范学院物理科学与技术学院, 包头 014030)

(2009年12月27日收到; 2010年3月6日收到修改稿)

对中心波长为 800 nm, 脉宽为 100 fs 的激光脉冲烧蚀空气中硅(111)产生的等离子体发射光谱进行了时间和空间分辨研究. 结果表明, 在等离子体羽膨胀初期(小于 50 ns 时间范围内), 等离子体发射光谱主要由连续光谱构成, 此后连续光谱强度逐渐减弱, 线状光谱开始占主导地位; 在羽体膨胀过程中离子谱线的存在时间短于原子谱线的存在时间. 由时间分辨发射光谱发现在羽体膨胀过程中等离子体辐射波长存在红移现象, 波长红移量随时间演化呈二次指数衰减. 最后给出等离子体发射光谱谱线强度的时空演化规律.

关键词: 飞秒激光, 脉冲激光烧蚀, 等离子体, 发射光谱

PACS: 52.38. Mf, 32.30. Jc, 52.70. Kz

1. 引言

激光烧蚀是激光脉冲与物质相互作用的一种基本物理现象, 同时也是贯穿于超短脉冲激光众多应用当中的一个重要物理过程. 由于飞秒激光脉冲峰值功率高, 与材料作用时间小于电子-晶格耦合时间, 则飞秒激光烧蚀靶材表面的热影响区域小于纳秒激光脉冲烧蚀情况^[1]. 因此, 飞秒激光对材料烧蚀广泛地应用于激光沉积镀膜、纳米颗粒制备、微加工、材料表面改性等领域^[2-6]. 飞秒激光烧蚀过程中产生等离子体羽, 可通过等离子体羽的发射光谱^[7-11]、等离子体羽的全息图^[12]等方法对等离子体羽的膨胀动力学过程进行研究. 本文研究在大气环境下利用飞秒激光脉冲烧蚀硅(111)产生的等离子体的时间和空间分辨发射光谱, 分析等离子体羽膨胀过程中发射光谱波长漂移过程和光谱强度的时空演化规律.

2. 飞秒激光脉冲烧蚀实验系统

利用等离子体羽的发射光谱法研究飞秒激光烧蚀物质等离子体特性的实验装置如图 1 所示. 实

验采用美国 Coherent 公司生产的飞秒激光放大系统. 由输出为 532 nm 的 Nd^{3+} :YAG 激光器(美国公司 Continuum 公司生产, 型号 Surellite II-10)抽运飞秒激光器放大器(Hidra 25), 信号延时发生器(SDG)同步脉冲信号. 激光脉冲的波长为 800 nm, 脉宽为 100 fs, 重复频率为 10 Hz. 采用激光能量衰减系统(由半波片和格兰棱镜组成)对激光脉冲能量进行调节. 激光脉冲由镀 800 nm 增透膜层的平面凸透镜(焦距为 200 mm)垂直聚焦到厚度为 0.5 mm 的硅样品表面, 靶面上的激光光斑直径约为 0.1 mm. 靶材为单面抛光、晶体面为(111)硅片, 打靶前利用丙酮和甲醇混合液对样品表面进行处理. 样品固定在绕轴匀速转动的步进电机上, 可保证每一个激光脉冲对样品的不同位置进行烧蚀, 避免表面烧蚀融化环境对等离子体发射光谱的影响. 实验在 1 个标准大气压的空气环境中进行.

实验中打靶所使用的飞秒激光脉冲能量为 8.3 mJ, 脉宽为 100 fs, 靶表面的激光峰值功率密度约为 $1.06 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$. 等离子体发射光谱由位于垂直入射激光束方向的石英透镜(口径为 50 mm, 焦距为 80 mm)按 1:2 成像进行收集(如图 1 所示). 光谱信号由光纤探头进入光栅光谱仪(Spectra Pro500i, Princeton Instruments 公司), 通过光栅(1200 刻线/

* 国家自然科学基金(批准号:60978014, 11074027)、吉林省科技厅基金(批准号:20090523, 20100168, 20100521)、吉林省教育厅基金(批准号:[2008]297)和长春市科技局国际合作项目(批准号:09GH01)资助的课题.

† E-mail: lasercust@yahoo.com.cn

mm) 分光后由 ICCD (1024 × 256 像素, Princeton Instruments 公司) 探测输出, 光谱仪分辨率为 0.05 nm. 利用飞秒激光放大系统的抽运源 Nd³⁺:YAG 激光器的 Q 开关信号同步触发 ICCD 探测器的门打开时间和取样时间, 通过脉冲触发产生器 (PTG) 改变 ICCD 门打开时间和激光脉冲结束的时间间隔 (即时间延时), 飞秒激光脉冲到达硅靶材表面的时间设为延时零点, 时间延时以数字示波器 (图 1 中未画出) 检测为准, 进行等离子体发射光谱的时间分辨, 后续测得的时间分辨光谱由 ICCD 取样门宽和设定时间延迟计算得到, 其时间分辨由 ICCD 取样门宽决定. 光纤探头固定在三维平移台上, 探测等离子体羽内不同空间位置的发射光谱, 空间光谱分辨率为 10 μm.

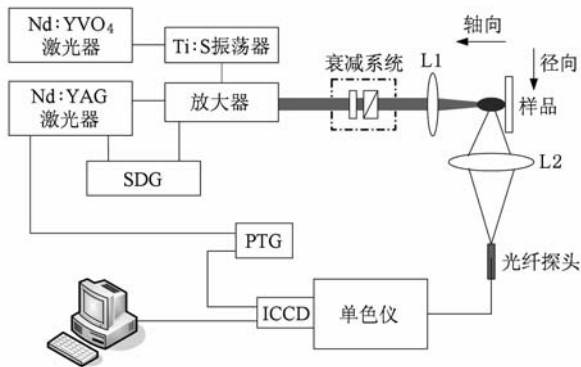


图1 飞秒激光烧蚀实验装置图

3. 结果与讨论

3.1. 时间和空间分辨等离子体发射光谱

沿着等离子体的膨胀方向向上移动光纤探头得到等离子体的空间分辨发射光谱如图 2 所示. ICCD 光谱仪的门宽为 20 ns, 同步触发 ICCD 时序发生器 (PTG) 的时间延时为 290 ns, 根据图 2 所示的发射光谱空间分辨信号, 当光纤探头直至大于 4.5 mm 后才检测不到等离子体发射光谱信号, 这表明等离子体在轴向 (见图 1) 的膨胀大约限定在 4.5 mm 的范围内. 从图 2 给出的飞秒激光烧蚀硅的轴向发射光谱空间分辨可知, 发射光谱中的各条谱线均在距离靶面 1.25 mm 附近出现最大值. 图 3 给出在硅表面 1.25 mm 空间位置处垂直于表面法线方向 (径向, 见图 1) 的发射光谱图.

由图 3 可知, 以激光入射线为中心, 在左右方向

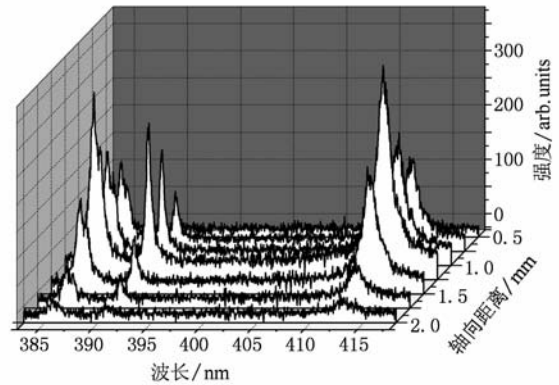


图2 飞秒激光烧蚀硅的轴向发射光谱空间分辨 激光延时 192 ns

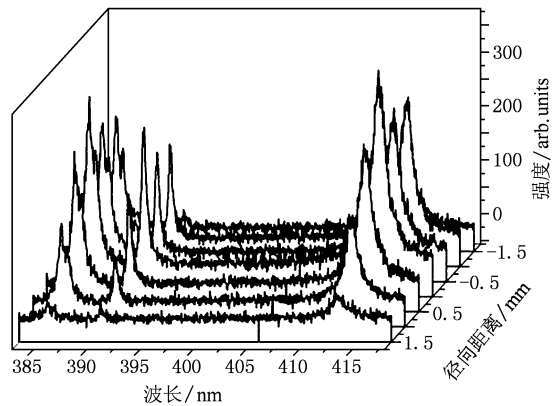


图3 距离靶面 1.25 mm 位置处径向空间发射光谱分布 激光延时 192 ns

1.5 mm 内均可测得等离子体光辐射信号, 且等离子体发射光谱的径向强度以入射激光为对称轴呈对称分布. 因此在径向方向上, 等离子体的膨胀区域约为 3 mm. 由此可知, 等离子体羽在膨胀区域近似为长轴方向 (轴向) 长度约为 4 mm, 短轴方向 (径向) 约为 3 mm 的椭球形.

图 4 为距离硅表面 1.25 mm 处等离子体发射光谱的时间演化图. 可以看出, 等离子体羽膨胀初期 (飞秒激光脉冲结束后 30 ns 时间范围内), 等离子体发射光谱主要呈现出较强的连续光谱, 连续光谱最大值在飞秒激光脉冲结束后 (小于 1 ns) 出现, 这是由于飞秒激光脉冲结束后几十皮秒硅材料达到电子-晶格热平衡, 高激发态的电子发生韧致辐射产生较强的连续辐射光谱. 当飞秒激光作用结束后 50 ns 时间范围内, 连续光谱减弱, 在减弱的连续光谱背景上出现几条较强的线状光谱. 当飞秒激光脉冲结束后时间大于 150 ns 后, 连续背景辐射光谱完

全消失,线谱占主导地位. 随延时时间增加,线谱强度先增大后逐渐减弱.

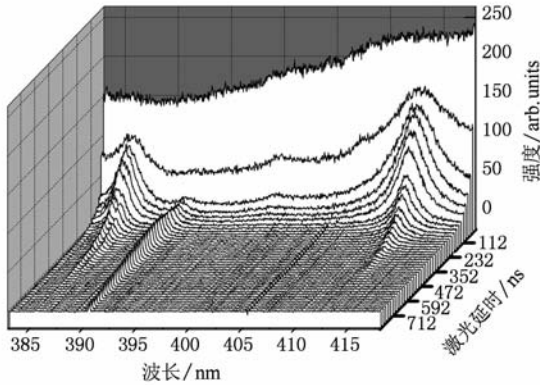
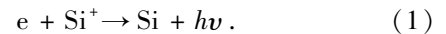


图4 距离靶面 1.25 mm 位置处飞秒激光烧蚀硅的时间分辨发射光谱

飞秒激光烧蚀硅靶后的初期,连续光谱辐射的出现主要是由于等离子体羽内电子与离子之间的碰撞产生韧致辐射及等离子体内部的离子碰撞,自由电子被离子俘获产生的复合向外辐射等物理过程所产生的^[13,14]. 其后,光谱中的连续成分随着等离子体向外膨胀及空气环境对等离子体的冷却迅速减弱,直到飞秒激光作用靶 150 ns 后连续辐射光谱基本消失. 由图 4 所示的时间分辨发射光谱可观察到在等离子体膨胀初期硅等离子体发射光谱中出现 N II 399.5 nm 离子谱线,这说明在烧蚀过程中发生了空气击穿. N II 399.5 nm 离子谱线在飞秒激光脉冲作用硅靶后 100 ns 左右消失.

等离子体羽内硅的发射光谱线在所测量的 380—420 nm 波长范围内主要由 Si II 385.6 nm (3s3p²—3s²4p), Si II 386.3 nm (3s3p²—3s²4p), Si I 390.6 nm (3s²3p²—3s²3p4s) 和 Si II 413.09 nm (3s²3d—3s²4f) 四条谱线构成. 由图 4 所示的等离子体发射光谱的时间分辨图可知, Si II 385.6 nm, Si II 386.3 nm 和 Si II 413.09 nm 大约在飞秒激光作用靶后的 32 ns 左右开始出现,强度最大,之后逐渐减弱,这几条 Si II 离子所发出的谱线直到 592 ns 完全消失,寿命大约为 560 ns. 这说明 Si II 离子在羽体膨胀过程中,由于电子-离子的复合效应,离子逐渐消失,飞秒激光脉冲作用 592 ns 后硅离子消失. Si I 390.6 nm 谱线大约在飞秒激光脉冲作用靶的 52 ns 后出现,随着时间的演化,表现为小幅度的随时间增强,之后逐渐减弱,直到 812 ns 左右该谱线消失,寿命大约为 760 ns. Si I 原子谱线辐射的出

现时间和结束时间均晚于 Si II 离子谱线,这主要是在等离子体羽膨胀初期,飞秒激光烧蚀通过多光子电离产生大量膨胀速度较高的 Si II 离子,向外辐射的离子谱线强度高. 而 Si I 原子膨胀速度较慢,且数量少,淹没在韧致辐射产生的连续光谱中不能分辨,所以 Si I 原子谱线辐射的出现时间晚于 Si II 离子谱线. 在羽体膨胀过程中, Si II 离子和电子复合生成 Si I 原子, Si II 离子消失. 这部分由 Si II 离子复合得到的 Si I 原子继续向外辐射 390.6 nm 的谱线,则 Si I 原子谱线辐射结束时间晚于 Si II 离子谱线. 电子-离子的复合过程表示如下:



3.2. 发射光谱波长漂移

在飞秒激光烧蚀硅的过程中,轴向观察到等离子体羽发射光谱存在波长漂移现象. 图 5 给出 Si I 390.6 nm 随激光延时的波长移动量变化情况. 由图 5 可知,在激光烧蚀结束后的等离子体羽膨胀早期,谱线波长存在较大的红移(红移量为 1 nm 左右). 随着等离子体羽膨胀,激光延时增加,等离子体羽的发射光谱线波长的红移量逐渐减小,随激光延时存在二次指数衰减关系. 谱线波长移动与电子密度有关,而与电子温度无关. 谱线移动 $\Delta\lambda_{\text{shift}}$ 与电子密度 N_e 的关系如下^[15]:

$$\Delta\lambda_{\text{shift}} = D \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right) \pm 2A \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right)^{\frac{1}{4}} \times \left[1 - \frac{3}{4} N_D^{-1/3} \right] \omega \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right) (\text{\AA}), \quad (2)$$

其中 D 受电子温度影响与电子密度无关, (2) 式中第一项为电子贡献,第二项为离子修正.

在实验过程中,根据等离子体发射光的半峰全宽 FWHM (full width of half maximum) 计算得到等离子体羽电子密度在 $10^{18}/\text{cm}^3$ 量级,在羽体内形成较大的电场,硅原子能级产生明显的 Stark 效应,束缚能级受到高自由电子密度影响,造成束缚能级增加,原子能级间隔变小,发射光谱产生红移. 这是由于自由电子产生的电场屏蔽原子核内的库仑势,原子核与束缚电子间库仑吸引力减弱,而自由电子与束缚电子之间的排斥力增强,则原子核外能级增加,造成能级间隔变小,发射光谱产生红移,这与类氦组态离子发射的 K 线谱线红移规律相同^[16]. 随着等离子体羽的膨胀,延时的增加,羽体内的电子密度存在二次指数衰减,羽体内电场产生的 Stark 效

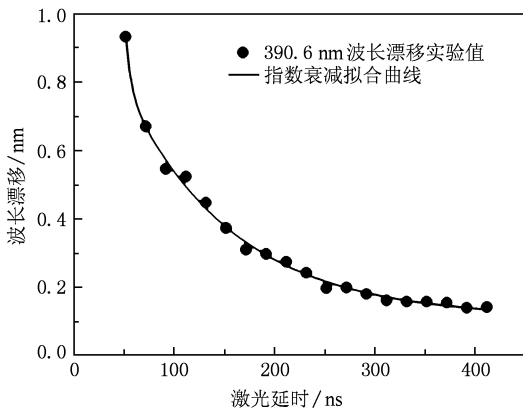


图5 等离子体膨胀方向上的发射光谱 390.6 nm 波长漂移的时间演化 距离硅表面 1.25 mm, 激光能量 8.3 mJ

应减弱, 发射光谱产生红移量减小.

相对于等离子体羽在硅表面法线方向存在波长漂移, 在垂直于法线方向空间发射光谱谱线也存在波长漂移现象(如图 6 所示), 可以看出在等离子体羽膨胀空间上, 羽体波长漂移相对硅法线方向基本为对称分布.

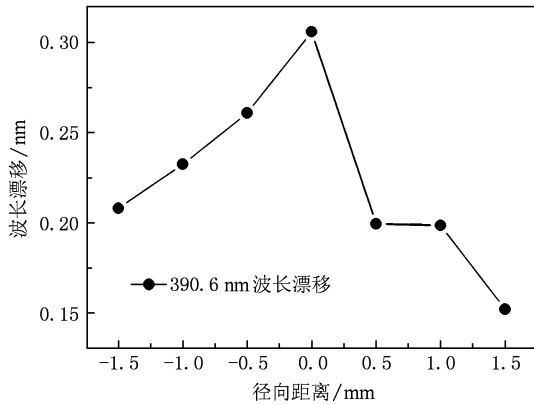


图6 垂直于等离子体膨胀方向上的发射光谱 390.6 nm 波长漂移的空间分布 距离硅表面 1.25 mm, 激光延时 192 ns, 激光能量 8.3 mJ

3.3. 发射光谱谱线强度

在固定激光脉冲能量(8.3 mJ), 固定激光延时(192 ns), 沿等离子体羽膨胀方向(硅片法线方向)上移动 ICCD 光谱仪的光纤探头, 测量得到在 380—420 nm 波长范围内三条硅等离子体发射光谱线 Si II 385.6 nm ($3s3p^2-3s^24p$), Si I 390.6 nm ($3s^23p^2-3s^23p4s$) 和 Si II 413.09 nm ($3s^23d-3s^24f$) 的强度空间分布如图 7 所示. 由图 7 可知, 在

激光延时 192 ns 状态下, 等离子体发射光谱强度随着距离靶表面空间的增加而增加, 在硅表面 1.25 mm 位置时光谱强度达到峰值. 之后, 发射光谱线强度随着距离靶表面空间的增加而快速下降. 当距离表面位置超过 2 mm 后, 谱线强度变化幅度较小, 与图 2 所示的变化规律相同. 改变激光延时, 固定 ICCD 光谱仪的光纤探头测量硅表面 1.25 mm 空间位置处等离子体发射光谱线强度的时间演化如图 8 所示. 由图 8 可知, 硅的原子谱线和离子谱线的谱线强度时间演化过程不同, Si II 385.6 nm 和 Si II 413.09 nm 离子谱线强度随着激光延时的增加在 200 ns 时间内快速下降, 过后变化缓慢. Si I 390.6 nm 原子谱线强度在 200 ns 之内逐渐升高, 大于 200 ns 谱线强度下降缓慢. 在等离子体羽的膨胀过程中, 存在羽体内离子-电子的复合, 导致原子谱线强度缓慢下降.

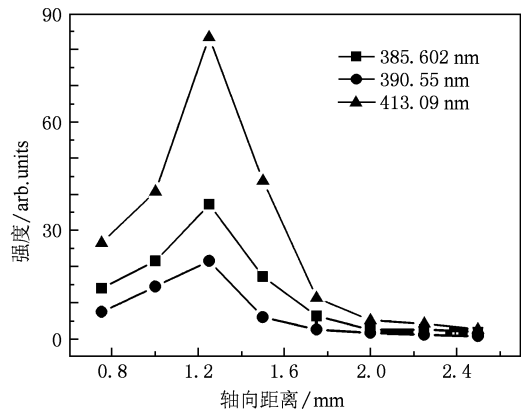


图7 等离子体发射光谱线强度的空间演化 激光延时 192 ns, 激光能量 8.3 mJ

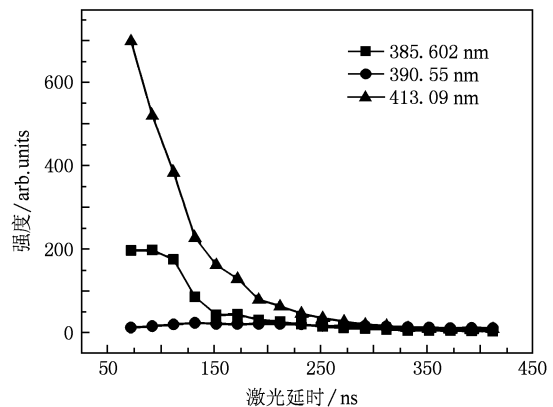


图8 等离子体发射光谱线强度的时间演化 距离硅表面 1.25 mm, 激光能量 8.3 mJ

4. 总 结

本文对飞秒激光烧蚀硅(111)产生的等离子体发射光谱进行了研究,在380—420 nm的波长范围内,观测了硅等离子体羽发射光谱的时间、空间演化过程.实验结果表明飞秒激光烧蚀硅产生的等离子体膨胀呈现为椭球形.硅等离子体羽的发射光谱

主要由连续谱和叠加于其上的分立光谱组成.时间分辨发射光谱研究表明,在等离子体羽膨胀过程中,等离子体发射光谱存在红移现象,波长红移量随激光延时存在二次指数衰减,且波长漂移量相对硅表面法线方向基本为对称分布.在等离子体羽膨胀过程中,发射光谱谱线强度随距离靶面的距离关系存在先增加后减弱的过程,并且离子谱线和原子谱线强度的时间演化行为不同.

- [1] Yang J J, Liu W W, Zhu X N 2007 *Chin. Phys.* **16** 2003
- [2] Amoroso S, Bruzzese R, Spinelli N, Velotta R, Vitiello M, Wang X, Ausanio G, Iannotti V, Lanotte L 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4502
- [3] Li Y P, Liu Z T 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5022 (in Chinese) [李阳平、刘正堂 2009 物理学报 **58** 5022]
- [4] Perriere J, Boulmer-Leborgne C, Benzerga R, Tricot S 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 7069
- [5] Vorobyev A Y, Makin V S, Guo C L 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 234301
- [6] Her T H, Finlay R J, Wu C, Deliwala S, Mazur E 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1673
- [7] Huang Q J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2314 (in Chinese) [黄庆举 2008 物理学报 **57** 2314]
- [8] Hafez M A, Khedr M A, Elaksher F F, Gamal Y E 2003 *Plasma Sources Sci. Tech.* **12** 185
- [9] Man B Y, Dong Q L, Liu A H, Wei X Q, Zhang Q G, He J L, Wang X T 2004 *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **6** 17
- [10] Camacho J J, Diaz L, Santos M, Reyman D, Poyato J M L 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 105201
- [11] Guillermin M, Liebig C, Garrelie F, Stoian R, Loir A S, Audouard E 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 5163
- [12] Hu H F, Wang X L, Li Z L, Zhang N, Zhai H C 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7662 (in Chinese) [胡浩丰、王晓雷、李智磊、张楠、翟宏琛 2009 物理学报 **58** 7662]
- [13] Yamagata Y, Sharma A, Narayan J, Mayo R M, Newman J W, Ebihara K 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 4154
- [14] Hong M H, Lu Y F, Bong S K 2000 *Appl. Surf. Sci.* **154—155** 196
- [15] Chen C S, Zhou X L, Man B Y, Zhang Y Q, Guo J 2009 *Optik* **120** 473
- [16] Junkel G C, Gunderson M A, Hooper C F 2000 *Phys. Rev. E* **62** 5584

Optical emission spectra of Si plasma induced by femtosecond laser pulse*

Gao Xun^{1)†} Song Xiao-Wei¹⁾ Guo Kai-Min¹⁾²⁾ Tao Hai-Yan¹⁾ Lin Jing-Quan¹⁾

1) (School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

2) (School of Physical Science and Technology, Baotou Teachers College, Baotou 014030, China)

(Received 27 December 2009; revised manuscript received 6 March 2010)

Abstract

The time- and space-resolved optical emission spectra (OES) of Si plasma produced by femtosecond laser pulse with center wavelength of 800 nm and pulse width of 100 fs in air were investigated. The results show that the OES mainly consist of continuous spectrum at the early stage of plasma expansion (within the first 50 ns), then the continuous spectrum weakens gradually while the line spectrum becomes dominating. The existence time of ion spectra is shorter than that of atomic spectra in the process of plume expansion. The wavelength red-shift, which has a second order exponential decay with delay time, has been found by the time-resolved emission spectroscopy. Finally, the spatiotemporal evolution of OES intensity are presented.

Keywords: femtosecond laser, pulsed laser ablation, plasma, optical emission spectroscopy

PACS: 52.38.Mf, 32.30.Jc, 52.70.Kz

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60978014, 11074027), the Natural Science Foundation of Jilin Province, China (Grant Nos. 20090523, 20100168, 20100521), the Fund of the Educational Commission of Jilin Province, China (Grant No. [2008]297) and the International Joint Project of Science and Technology Department of Changchun, China (Grant No. 09GH01).

† E-mail: lasercust@yahoo.com.cn