

# 激光烧蚀 Al 热原子与 $\text{CF}_4$ 反应中 $\text{C}_2$ 的形成及其发光光谱研究<sup>\*</sup>

张树东<sup>1,2,3)</sup> 李海洋<sup>1,2)</sup>

<sup>1)</sup> 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)

<sup>2)</sup> 中国科学院研究生院, 北京 100039)

<sup>3)</sup> 西北师范大学物理与工程学院, 兰州 730070)

(2002 年 8 月 7 日收到, 2002 年 9 月 18 日收到修改稿)

脉冲激光烧蚀金属平面铝靶产生的热原子与气相  $\text{CF}_4$  碰撞反应中, 在 400—600nm 之间观测到激发态  $\text{C}_2$  分子的发光光谱, 它们可归属为 Swan 带的  $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$  跃迁中  $\Delta v = 2, 1, 0, -1, -2$  五个振动序列 ( $v' \leq 6$ ). 光谱强度分析表明,  $\text{C}_2$  激发态的振动温度达 6340K 左右. 与激光烧蚀  $\text{Al} + \text{O}_2$  反应生成  $\text{AlO}$  的实验结果以及激光烧蚀  $\text{Cu} + \text{CF}_4$  的光谱比较, 对比  $\text{Al}(^2P_{1/2} - ^2S_{1/2}, 394.4\text{nm})$  和  $\text{C}_2$  的  $d-a$  跃迁 ( $0-0$ ) 带带头 (516.5nm) 的飞行时间轮廓, 认为激发态的  $\text{Al}(^2S_{1/2})$  原子通过电子态传能可能是  $\text{C}_2$  激发态  $d$  形成的主要原因.

关键词: 激光烧蚀, 发光光谱,  $\text{C}_2$  分子

PACC: 8240D, 3640C, 3370J

## 1. 引言

激光烧蚀法在纳米材料、薄膜材料制备等方面得到广泛应用, 但有关的中间过程仍远未清楚. 尤其是自由基、处于激发态的原子或分子在此过程中的作用, 还需要深入研究<sup>[1,2]</sup>. 用此法制备碳纳米材料时, 通常采用脉冲激光或大功率  $\text{CO}_2$  激光照射到掺过渡金属作催化剂的金属-石墨复合靶上<sup>[3-5]</sup>, 石墨靶放在惰性气氛中或烧蚀的产物通过惰性气体载带输运到衬底模板上. 在金刚石薄膜的制备中, 大多采用激光直接烧蚀石墨靶<sup>[6]</sup>. Qian 等人曾用催化还原热解合成法<sup>[7]</sup>, 在 700℃ 压热器内, 通过加入少量 Ni-Co 合金, 利用金属 Na 与  $\text{CCl}_4$  反应, 得到产率为 2% 的金刚石的实验. 这里每个反应物分子中仅有一个 C 原子, 这与激光烧蚀石墨或其复合靶有所不同. 考虑到激光烧蚀金属靶产生等离子体, 在等离子体膨胀中可能产生激波, 而激波经过的地方会产生高温高压等条件, 与文献 [7] 的实验条件有类似之

处. 那么用激光直接烧蚀金属靶产生的热原子或离子, 再与卤代甲烷反应, 也许能得到类似的结果. 本文报道用脉冲激光烧蚀金属 Al 靶与  $\text{CF}_4$  碰撞反应的结果, 用光谱法测量反应过程中的产物. 对 Al 与  $\text{CF}_4$  的反应, 秦启宗等<sup>[8]</sup>利用 532nm 脉冲激光烧蚀金属 Al 靶, 产生的 Al 原子与脉冲束中 He 载带的  $\text{CF}_4$  反应, 反应产物经另一束 266nm 激光电离, 然后用飞行时间质谱仪检测, 观测到了较强的 Al 和较弱的 AlF 的信号. 而类似反应过程中的光谱结果尚未见报道. 在本文的实验中, 在适当的  $\text{CF}_4$  流量和金属靶面上的激光功率密度为  $10^8 \text{W}/\text{cm}^2$  量级下, 除了 Al F 和 C 的原子或离子信号外, 观测到  $\text{C}_2$  的产物, 并得到了  $\text{C}_2$  Swan 带  $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$  跃迁的发光光谱. 同时发现, 不论改变激光功率密度还是  $\text{CF}_4$  的进样流量, 均未看到 AlF 的发光信号.

## 2. 实 验

实验装置如图 1, 烧蚀激光源为调 Q YAG 脉冲

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号 20073042)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人, jhli@aiofm.ac.cn

激光器 (SL803, spectron laser systems), 二倍频波长 532nm, 能量 20—50mJ/pulse, 脉宽 25ns. 激光经透镜聚焦垂直打在处于真空腔中的固体靶上. 金属靶由一小型电机驱动而旋转, 以避免靶上形成烧蚀坑. 气体样品由配气系统经流量计再通过脉冲阀 (General 喷嘴直径 0.8mm) 进入反应腔. 阀体下面有用聚四氟乙烯材料做成的绝缘支架, 圆环形的高压脉冲放电电极潜入其中. 在垂直入射激光和分子束的方向, 由双透镜组成的光信号收集系统将信号引出腔外. 信号检测装置有单色仪 (BP500, 1200/mm 光栅, 卓立汉光), 来自光电倍增管 (R928) 的信号由 BOX-CAR 平均器 (SR250, stanford research system Inc.) 或存贮示波器 (TDS224, tektronix) 记录. 整个系统的同步控制由一五通道脉冲延迟发生器 (GH022, 中国科技大学) 提供. 实验中 Al 的纯度为 99.99%,  $\text{CF}_4$  为南京特种气体厂提供.

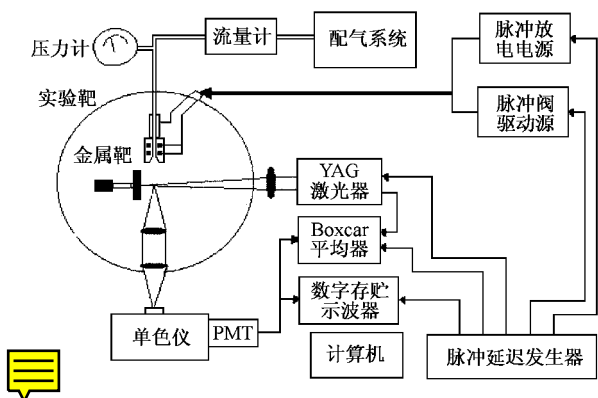


图1 实验装置示意图

### 3. 实验结果与讨论

#### 3.1. $\text{C}_2$ Swan 带 $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ 跃迁的发光光谱

本文的结果均是在 YAG 激光器重复频率为 10Hz 下进行的,  $\text{CF}_4$  的进样是将脉冲阀内的撞针拿掉, 采用扩散束进样.

激光束垂直烧蚀金属平面 Al 靶而产生 Al 的等离子体, 从光谱分析结果看, 主要有 Al,  $\text{Al}^+$ ,  $\text{Al}^{2+}$ , 没有看到更高电离态的信号. 其强度及其时空分布随激光在靶面上的功率密度的不同而变化. 尤其是与气体样品碰撞, Al 离子信号由于碰撞复合等过程消失很快, 但 Al 原子的共振跃迁 ( $^2P_{1/2} - ^2S_{1/2}$ , 394.4nm) 和 ( $^2P_{3/2} - ^2S_{1/2}$ , 396.1nm) 反而得到增强, 同

时其发光的空间区域受到压缩或限制, 主要集中在靶面附近. 在与  $\text{CF}_4$  的碰撞反应中, 无论是改变激光功率密度还是进样流量以及探测位置, 均未看到 AlF 的信号. 在较高激光功率密度下, 在 680—780nm 得到大量 F 的信号, 甚至较弱的  $\text{F}^+$  的信号. 调节聚焦透镜的位置, 使靶面上的激光功率密度适当降低, 发现上述 F 的信号有所减弱, 但同时 430—600nm 探测到  $\text{C}_2$  Swan 带跃迁. 实验表明, 影响  $\text{C}_2$  发光的因素除了激光在靶面上的功率密度外,  $\text{CF}_4$  气压的影响也是很明显的. 因为扩散束的正下方是真空腔的抽气口, 所以  $\text{CF}_4$  气压在腔内的分布不可能是均匀的. 当  $\text{CF}_4$  进样流量为 130ml/min 以下 (对应反应腔内真空计测出的  $\text{CF}_4$  气压约 100Pa), 观测不到  $\text{C}_2$  的发光信号. 当  $\text{CF}_4$  流量为 900 ml/min 左右,  $\text{C}_2$  的发光信号最强. 图 2 是在 30mJ/pulse 激光能量下, 靶面上烧蚀斑直径约为 1mm 时 (靶面上的激光功率密度为  $10^8 \text{ W/cm}^2$  量级),  $\text{CF}_4$  流量为 900 ml/min 条件下  $\text{C}_2$  的发光光谱. 经标识, 它们可归为  $\text{C}_2$  Swan 带  $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$  跃迁中  $\Delta v = 2, 1, 0, -1, -2$  五个振动序列, 其中  $\Delta v = -2$  序列带头不明显. 图 2 给出  $\Delta v = 2, 1$  (图 2a) 和  $\Delta v = 0, -1$  (图 2b) 等序列, 信号平均 10 次. 其中  $\Delta v = 0$  仅看到 3 个带,  $\Delta v = 1$  中由于 (6, 5) 带和 (5, 4) 带的带头 (468.0nm 和 467.9nm) 相近且次序颠倒, 实验中未能分辨, 而  $\Delta v = -1$  似乎有 6—7 个带, 可见其振动温度很高.

#### 3.2. $\text{C}_2$ 电子激发态 $d$ 振动温度的确定

在局部热平衡 (LTE) 条件下, 按照 Boltzmann 定律,  $\text{C}_2$  激发态  $d$  的各振动能级的粒子数密度可通过 Boltzmann 分布反映出来<sup>[5]</sup>, 即

$$\ln\left(\sum_{v'}(\lambda^4 I_{v',v''})\right) = C_1 - G(v') \frac{hc}{kT_{\text{vib}}}, \quad (1)$$

其中  $\lambda$  是对应跃迁的波长,  $I_{v',v''}$  为 ( $v', v''$ ) 带跃迁的强度 (实验中取带头的强度),  $C_1$  是常数,  $G(v') = w_e(v' + 0.5) - w_e x_e(v' + 0.5)$  是能级  $v'$  的振动能量,  $T_{\text{vib}}$  是振动温度. 利用图 2 的实验数据作  $\ln(\sum_{v'} \lambda^4 I_{v',v''})$  与  $G(v')$  的关系图, 如图 3, 所得结果近似呈线性, 可见局部热平衡条件是基本上可以满足的. 用最小二乘法直线拟合, 得到  $\text{C}_2$  激发态的振动温度为 6340K.

#### 3.3. $\text{C}_2$ 激发态 $d$ 产生的机理论

对  $\text{C}_2$  激发态的形成是最受关注的. 实验中看到

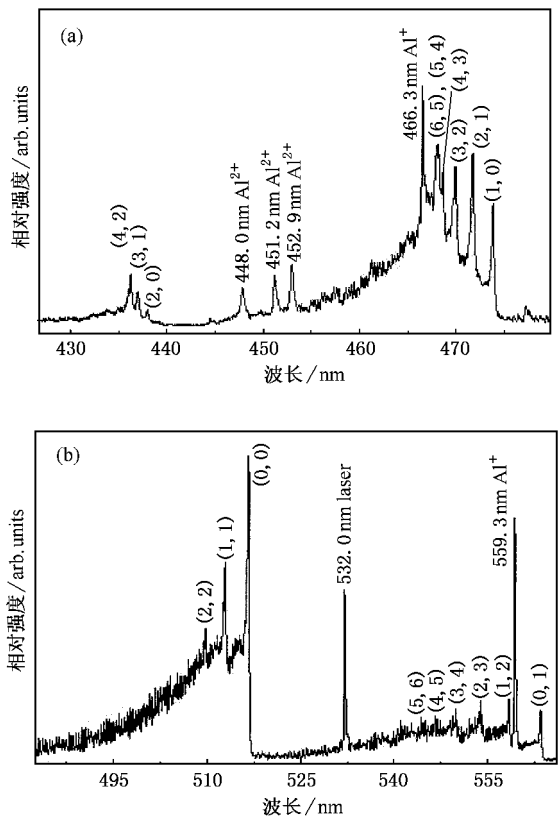


图 2 激光烧蚀 Al 与 CF<sub>4</sub> 反应生成 C<sub>2</sub> d<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> - a<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> 跃迁的发光光谱 (a) 振动带 Δv = 2, 1 序列 (b) 振动带 Δv = 0, -1 序列

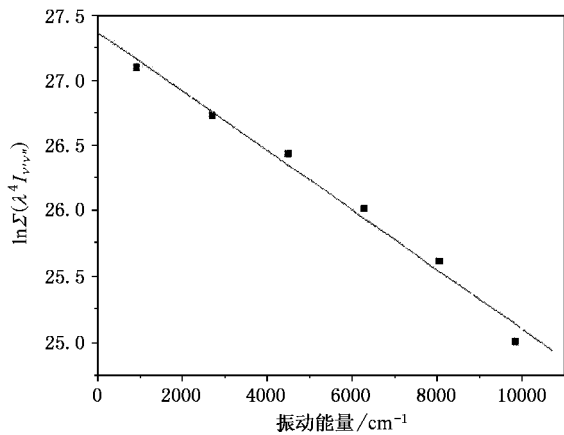
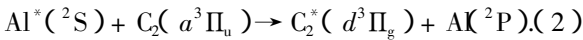


图 3 C<sub>2</sub> 激发态 d 振动带强度与能级的 Boltzmann 图

围绕烧蚀点有近似半圆的发光羽,羽的形状与大小与气压密切相关,但远远大于烧蚀点的尺度.如果拿去金属靶,用激光直接烧蚀 CF<sub>4</sub> 自由束,观测不到任何信号,考虑到烧蚀斑的尺寸,可认为激光直接电离或解离 CF<sub>4</sub> 对 C<sub>2</sub> 的产生并不起主要作用.在激光烧蚀石墨靶产生 C<sub>2</sub> 的机理解释中<sup>[59]</sup>,认为 C<sub>2</sub> 的形成

在低激光功率密度下是电子对团簇 C<sub>n</sub> 的碰撞产生或是 C 原子复合.在较高激光功率密度下,由于有大量的 C 离子产生,则电子 - 离子复合和离子 - 离子复合成为 C<sub>2</sub> 的主要来源.而在我们的实验中,在获得最强 C<sub>2</sub> Swan 带跃迁的实验条件下,几乎未看到明显的 C 的信号,可见离子复合并不是 C<sub>2</sub> 的主要来源.考虑到在激光烧蚀金属靶而产生等离子体中,在有背景气体存在的条件下,等离子体在膨胀中在其前沿会有激波产生<sup>[10]</sup>,激波面相对于垂直入射靶面的激光束具有柱对称性,这与实验看到的发光羽的形状吻合.由此推断,激波的高压在其经过的地方与 CF<sub>4</sub> 碰撞使其解离而产生 C.另外,在我们对 Al 等离子体空间分辨的光谱的测量中,Al 等离子体膨胀前沿的速度在 10<sup>6</sup> cm/s 量级,且随着背景气压的增大及离开靶面距离的增大而有所减小<sup>[11]</sup>.以此估算,Al 碰撞的动能大约为 14eV,而 C - F 单键的键能为 485kJ/mol,即相当于 5eV,可见,Al 等离子体与 CF<sub>4</sub> 碰撞也有可能使其解离.总之,激光烧蚀 Al 产生的等离子体及其膨胀中产生的激波可能是 C 产生的主要来源,然后是 C 原子复合生成 C<sub>2</sub>.但如果存在激发态 C 原子复合直接产生激发态的 C<sub>2</sub>,就应该看到 C 的信号.从产生最强 C<sub>2</sub> Swan 带跃迁时的光谱分析,没有看到明显来自 C 原子或其离子的信号,可见激发态的 C 原子并不多,那么通过激发态 C 原子复合生成激发态 C<sub>2</sub> 的量不大.考虑到在此实验条件下测量到最强的原子谱线是来自 Al 的共振跃迁,即来自激发态 Al\*(<sup>2</sup>S<sub>1/2</sub>)的信号,其能量为 E(Al\*) = 25347cm<sup>-1</sup>,与 C<sub>2</sub> 激发态 d 中 v' = 2—3 的能量相当,因而一种极有可能的途径是 Al\*(<sup>2</sup>S<sub>1/2</sub>)与 C<sup>2</sup> 碰撞,通过电子态近共振传能而产生.即



支持以上推断的理由有:第一,用数字存储示波器记录 C<sub>2</sub>(0,0)带带头的飞行时间轮廓,与 Al 的共振线 Al(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>—<sup>2</sup>S<sub>1/2</sub>, 394.4nm)的轮廓比较,如图 4, C<sub>2</sub> 初始有个小的平台,它是来自等离子体中连续辐射的背景,并非 C<sub>2</sub> 的信号.随着 CF<sub>4</sub> 流量的加大,平台的宽度有所增宽,同时 C<sub>2</sub> 发光的峰值有所后移. Al 的时间轮廓也存在类似特征,但 Al 的峰值强度约是 C<sub>2</sub> 的 10 倍.尽管 Al 比 C<sub>2</sub> 的(0,0)带强很多,但其峰的极大值出现的位置却是一致的,即激发态 Al 最多时,产生的 C<sub>2</sub> 激发态也最多,忽略电子态传能的时间,那么这一结果与推断完全符合.

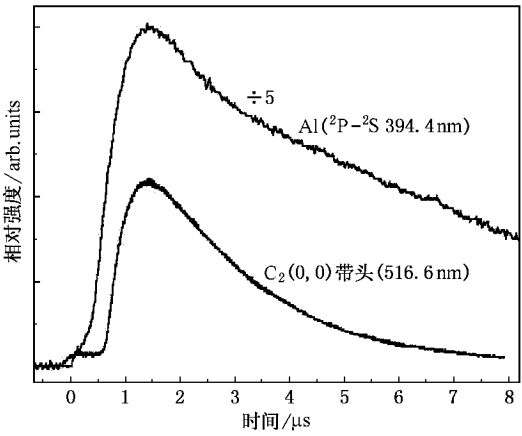


图4  $\text{Al}(^2\text{P}_{1/2} - ^2\text{S}_{1/2}, 394.4\text{nm})$ 和  $\text{C}_2$  的  $d-a$  跃迁(0—0)带带头(516.5nm)的飞行时间轮廓比较,其中 Al 的信号缩小至 1/5

第二,实验中看到 F 甚至  $\text{F}^+$  的信号,而未看到 AIF,从质谱法所得的结果中确有 AIF 生成,但在光谱中未看到,可见激发态的 AIF 很少.分析其能级结构, AIF 最低的三个激发态是  $a = 27242\text{cm}^{-1}$ ,  $A = 43949\text{cm}^{-1}$ ,  $b = 44813\text{cm}^{-1}$ , 尽管 a 态的能级与

$E(\text{Al}^*) = 25347\text{cm}^{-1}$  相当,但 AIF 的 a 态与基态 X 自旋禁阻.如果说 A—X 跃迁在紫外(227.5nm)而未观测到,那么 b 和 A 能级相近,  $b-a$  跃迁(568.2nm)应该观测到.实验中未发现任何来自 AIF 的信号,很可能就是因为 AIF 激发态的能级太高,与 Al 激发态碰撞不易传能导致的结果.第三,在我们进行激光烧蚀  $\text{Al} + \text{O}_2$  反应中测量到  $\text{AlO B}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Sigma^+$  的光谱,实验中同样看到最强的谱线是 Al 的共振跃迁,而  $E(\text{Al}^*)$  的能级与 AlO B 态中  $v' = 5$  的能级相当,也许电子共振传能在其中起着同样的作用.第四,在完全相同的实验条件下,用 Cu 靶代替 Al 靶,测到了大量密集的 Cu 及其离子的谱线.没有看到  $\text{C}_2$  Swan 带跃迁.究其原因,可能就是因为 Cu 的第一激发态能级为  $11202\text{cm}^{-1}$ ,而第二激发态却高达  $30535\text{cm}^{-1}$ ,均与  $\text{C}_2 d$  态的能级相差太大而不能有效传能的结果.

对罗晓琳、孔祥蕾、牛冬梅、张先益、阚瑞峰、张伟等同志在实验中给予大力支持和有益讨论表示感谢.

[ 1 ] Issac R C , Vasudevan P K , Harilal S S *et al* 1998 *Appl. Surf. Sci.* **125** 227

[ 2 ] Jin J , Ran Q , Zhang X P , Chen Y and Chen C X 2002 *Chin. Phys.* **11** 481

[ 3 ] Sugana M , Kasuya A , Tohji K *et al* 1998 *Chem. Phys. Lett.* **292** 577

[ 4 ] Zhang H Y *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 444 ( in Chinese ) [ 张海燕等 2002 物理学报 **51** 444 ]

[ 5 ] Harilal S S , Issac R C *et al* 1997 *J. Phys. D :Appl. Phys.* **30** 1703

[ 6 ] Burakov V S , Tarasenko N V and Savastenko N A 2001 *Spectrochimica Acta Part B* **56** 961

[ 7 ] Li Y D , Qian Y T , Liao H W *et al* 1998 *Science* **281** 246

[ 8 ] Liang B Y *et al* 1998 *Jornal of Chemical Physics* **11** 109 ( in Chinese ) [ 梁彬勇等 1998 化学物理学报 **11** 109 ]

[ 9 ] Hermann J , Vivien C , Carricato A P *et al* 1998 *Appl. Surf. Sci.* **127—129** 645

[ 10 ] Zhang S D *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1512 ( in Chinese ) [ 张树东等 2001 物理学报 **50** 1512 ]

[ 11 ] Zhang S D *et al* 2002 *Nuclear Physcis Review* **19** 200 ( in Chinese ) [ 张树东等 2002 原子核物理评论 **19** 200 ]

# Formation and emission spectra of $\text{C}_2$ swan band during the reaction of laser ablating target of aluminum with $\text{CF}_4$ beam<sup>\*</sup>

Zhang Shu-Dong<sup>1 2 3)</sup> Li Hai-Yang<sup>1 2)</sup>

<sup>1)</sup> *Laboratory of Environmental Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*

<sup>2)</sup> *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China*

<sup>3)</sup> *College of Physics and Electronic Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China*

( Received 7 August 2002 ; revised manuscript received 18 September 2002 )

## Abstract

The emission spectra of  $\text{C}_2$  Swan band transition has been observed in the 430nm – 600nm region by Q-switch laser ablating target of Al and reacting with  $\text{CF}_4$  beam. Five vibrational band sequences (  $\Delta v = 2, 1, 0, -1$  and  $-2$  ) of  $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$  are identified and the largest vibrational number of the excited state  $d$  is 6. Using a local thermal equilibrium model, the vibrational temperature of  $d$  state is about 6340K. Emission spectra from AIF have not been found. Comparing with the results of laser-ablated Al +  $\text{O}_2$  system and similar experiment of Cu +  $\text{CF}_4$  system, while the time-of-flight profile of Al (  $^2P_{1/2} - ^2S_{1/2}$  394.4nm ) and ( 0, 0 ) band head of  $\text{C}_2$  are analyzed, we consider that the primary reason of the producing of excited state  $d^3\Pi_g$  is the electronic energy transformation between excited states Al (  $^2S_{1/2}$  ) and  $\text{C}_2$ .

**Keywords :** laser ablation, emission spectrum,  $\text{C}_2$  molecule

**PACC :** 8240D, 3640C, 3370J

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 20073042 ).