

超短脉冲激光烧蚀石墨产生的喷射物的时间分辨发射光谱研究

冯培培 吴寒 张楠

Study of the time-resolved emission spectra of the ejected plume generated by ultrashort laser ablation of graphite

Feng Pei-Pei Wu Han Zhang Nan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 214201 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.214201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.214201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I21>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

全啁啾镜色散补偿的亚 8 fs 钛宝石激光器

All chirped mirrors long-term stable sub-8 fs Ti:sapphire oscillator

物理学报.2015, 64(14): 144204 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.144204>

基于单个 BBO 晶体载波包络相位稳定的高效率光参量放大器

High efficient CEP-stabilized infrared optical parametric amplifier made from a BBO single crystal

物理学报.2014, 63(21): 214203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.214203>

基于多光子脉冲内干涉相位扫描法对飞秒激光脉冲进行相位测量和补偿的研究

Spectral phase measurement and compensation of femtosecond laser pulse based on multi-photon intra-pulse interference phase scan

物理学报.2014, 63(16): 164207 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.164207>

环形定子的激光致表面波机理及可视化探测研究

Theoretical and visualization study of laserinduced surface acoustic wave on annular stator

物理学报.2013, 62(22): 224209 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.224209>

宽带啁啾镜对的设计和制备

Design and fabrication of broadband chirped mirror pair

物理学报.2013, 62(20): 204207 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.204207>

超短脉冲激光烧蚀石墨产生的喷射物的时间分辨发射光谱研究*

冯培培²⁾ 吴寒²⁾ 张楠^{1)2)†}

1)(中南大学高性能复杂制造国家重点实验室, 长沙 410083)

2)(南开大学现代光学研究所, 光学信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300071)

(2015年5月3日收到; 2015年7月7日收到修改稿)

本文使用不同激光能流 (18 J/cm^2 — 115 J/cm^2) 和脉冲宽度 (50 fs—4 ps) 的超短脉冲激光在真空中 ($4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$) 烧蚀高定向热解石墨. 通过测量烧蚀喷射物的时间分辨发射光谱研究喷射物的超快时间演化. 在喷射物发射光谱中, 观察到了 C_2 基团的天鹅带光谱系统, 416 nm 附近 C_{15} 基团的由电子能级 $^1\Sigma_g^+$ 和 $X^1\Sigma_g^+$ 之间的振动跃迁产生的光谱峰以及连续谱. 50 fs, 115 J/cm^2 的脉冲激光烧蚀产生的喷射物的连续谱的强度衰减分为快速下降和慢速下降两个阶段 (以 20 ns 时间延迟为分界). 这表明连续谱是由两种不同的组分贡献的. 快速下降阶段, 连续谱主要由碳等离子体通过韧致辐射产生; 慢速下降阶段, 连续谱主要由烧蚀后期产生的大颗粒碳簇的热辐射贡献. 实验结果还揭示了激光能流的提高, 会明显增加喷射物中碳等离子体和激发态 C_2 的含量, 但对质量稍大的 C_{15} 的影响较小; 此外, 50 fs 脉冲激光烧蚀产生的连续谱的存在时间会随着激光能流的减小而增大, 这说明低能流更有利于在烧蚀后期产生碳簇. 脉宽主要影响喷射物连续谱的时间演化. 4 ps 脉冲激光烧蚀产生的连续谱的整个时间演化过程明显慢于 50 fs 脉冲产生的连续谱.

关键词: 超短脉冲激光, 烧蚀, 石墨, 时间分辨发射光谱

PACS: 42.65.Re, 79.20.Eb, 78.47.jd, 78.67.Bf

DOI: 10.7498/aps.64.214201

1 引言

超短脉冲激光具有短脉宽和高峰值功率的特点, 被广泛应用于微纳加工^[1]和纳米材料制造领域^[2]. 而超短脉冲激光烧蚀是这些应用均要涉及的基本物理过程. 因此, 研究人员对超快烧蚀进行了大量的理论和实验研究工作. 例如, 使用分子动力学方法计算超短脉冲激光烧蚀产生的极端高温高压的喷射物的相变^[3], 实验研究烧蚀喷射物的颗粒尺寸分布^[4]、颗粒的物质组分^[5], 以及喷射物的动态演化过程^[6]等. 由于碳纳米管、富勒烯、石墨烯等新型碳材料在机械^[7]、电子^[8]、化学^[9]以及生物^[10]等领域表现出的卓越性能, 使得这些碳材料

的制备成为非常活跃的研究领域. 而激光烧蚀石墨就是制备这些碳材料的重要方法之一^[11–13]. 因此, 对超短脉冲激光烧蚀石墨的产物^[5]以及烧蚀喷射物^[14,15]的研究具有重要的理论和实际应用价值.

本文通过对超短脉冲激光烧蚀高定向热解石墨产生的喷射物的时间分辨发射光谱的测量, 研究激光能流和脉冲宽度对喷射物动态演化的影响, 从而分析不同参数的超短脉冲激光烧蚀石墨在物理机理方面的差异. 近年来, 人们对超短脉冲激光烧蚀石墨产生的喷射物的发射光谱进行了深入的研究. Al-Shboul等^[15]在不同气压环境下, 使用 40 fs, 800 nm 的脉冲激光烧蚀石墨, 通过测量喷射物的时间分辨发射光谱, 发现了三体复合机理有助于 C_2 基团的形成. Amoruso等^[16]利用脉冲宽度 120

* 国家自然科学基金 (批准号: 61137001, 11274185, 11004111) 和中南大学高性能复杂制造国家重点实验室开放研究基金 (项目编号: Kfkt2013-08) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhangn@nankai.edu.cn

fs、中心波长 780 nm 的脉冲激光在真空中烧蚀石墨, 通过记录喷射物的时间空间分辨发射光谱在喷射物中观察到了 C₃ 基团. Fuge 等^[17] 在氮气环境中分别使用中心波长 248 nm 的飞秒激光和纳秒激光烧蚀石墨, 发现纳秒激光烧蚀喷射物的时间分辨发射光谱中包含 CI, CII 和 C₂ 等多种组分的光谱, 而飞秒激光烧蚀时 N₂⁺ 的光谱是最主要的发射光谱. 已有的超短脉冲激光烧蚀石墨产生的喷射物的时间分辨发射光谱的研究工作所测量光谱的时间分辨率一般在几十纳秒或更长^[15-18]. 这样虽能大幅提高发射光谱的强度, 并同时实现空间分辨^[16], 但是无法观测烧蚀初期(几十纳秒以内)喷射物中不同组分的产生和演化过程. 而这一时间段, 对于飞秒或皮秒激光脉冲烧蚀石墨来说是非常重要的, 一系列复杂的物理过程, 包括碳等离子体、碳基团以及碳簇的形成均发生在这一时间段内. 因此, 有必要进一步提高记录的发射光谱的时间分辨率. 本文记录的发射光谱的时间分辨率均为 2 ns, 可以观察到碳等离子体、碳基团和碳簇在烧蚀初期的产生及演化过程, 从而分析激光能流和脉宽对烧蚀初期的喷射物中不同组分的演化过程的影响.

2 实验装置

实验装置如图 1 所示. 飞秒激光放大系统 (HP-Spitfire, Spectra-physics Inc.) 能够产生中心波长 800 nm, 重复频率 1 kHz, 最大单脉冲能量 2 mJ 的脉冲激光. 通过旋转位于激光放大器内部的脉冲压缩器前的半波片, 可以改变激光脉冲的能量. 通过调整脉冲压缩器的有效光栅间距, 可在 50 fs—12 ps 的范围内调节脉冲宽度.

飞秒激光放大系统输出的激光首先被一个 50 : 50 的分束镜分为两束, 透射的一束被挡光板挡住, 而反射的一束经光学窗口进入真空室, 经一平凸透镜 ($f = 100$ mm) 聚焦后, 正入射位于焦平面的靶材 (高定向热解石墨, 10 mm × 10 mm × 1 mm, Grade II, SPI Supplies Inc.). 靶材表面的聚焦光斑的直径约为 22 μm. 为了尽量减小烧蚀过的靶材表面对实验结果的影响, 实验中靶材始终沿 x 方向匀速运动 (靶材表面平均被 30 个脉冲轰击). 烧蚀喷射物的光辐射由成像透镜组收集, 喷射物的像刚好位于光谱仪 (SR750, Andor Inc.) 的入射狭缝上, 光辐射最终由 ICCD (DH734I-18U-03, Andor Inc.) 接收. 成像透镜组由一个 4 × 物镜和一个焦距

为 150 mm 的平凸透镜组成, 透镜组的放大率为 30. 光谱仪的入射狭缝长 15 mm (狭缝沿 z 方向), 因此, 实验记录的是从靶材表面到距离靶材 0.5 mm (沿 z 方向) 的喷射物发射光谱. 为了防止烧蚀激光的散射光进入光谱仪, 我们在光谱仪狭缝前放置了一个短波通滤光片 (700FL07-25, Andover Inc.), 其对 750—875 nm 的光的透过率小于 1%.

光谱仪的入射狭缝宽度为 200 μm, 实验中使用闪耀波长 500 nm 的 150 1/mm 光栅, 记录的光谱的波长分辨率约为 5 nm. ICCD 的门宽为 2 ns, 因此, 光谱的时间分辨率为 2 ns. 由于受到 ICCD 所能探测的最小光信号的限制, 本文测得的光谱没有实现空间分辨. 文中所有光谱曲线, 都是原始的光谱数据, 没有对探测仪器的光谱响应进行校正. 因此, 不同波长处的相对光谱强度, 并不能真实反映实际的光谱强度分布, 本文中我们仅针对同一波长处的强度进行分析比较.

以 1 ns 作为 ICCD 时间延迟步进的最小单位. 当 ICCD 的时间延迟较小时, 只能记录到噪声, 随着时间延迟的加大, 我们将刚好能够获得光谱信号的时间延迟看做 1 ns. 由于 ICCD 的门宽为 2 ns, 因此, ICCD 时间延迟的精度为 2 ns.

聚焦后的激光辐照靶材表面, 会形成背向散射光, 这些散射光经聚焦透镜、分束镜和成像透镜 A ($f = 50$ mm) 成像在 CCD (DFK41BU02, Imaging Source Inc.) 上. 沿 z 方向调节靶材位置, 使 CCD 上的光斑尺寸最小, 此时靶材表面刚好位于聚焦透镜的焦平面上.

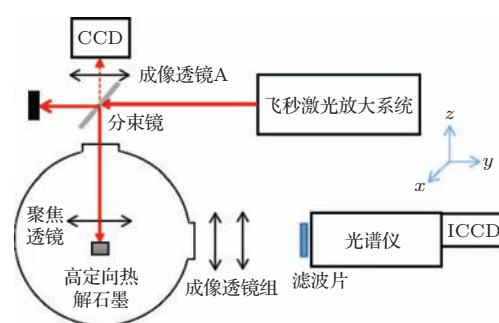


图 1 实验装置图 (俯视图)

Fig. 1. Experimental setup.

3 实验结果和讨论

使用不同激光能流 (18 J/cm², 39 J/cm², 115 J/cm²) 和不同脉宽 (50 fs, 500 fs, 4 ps) 的超短脉冲激光在真空 (4×10^{-4} Pa) 中烧蚀石墨, 通过对喷射

物时间分辨发射光谱的测量, 研究激光能流和脉宽对喷射物不同组分的超快演化过程的影响.

3.1 激光能流对喷射物发射光谱的影响

首先, 我们对 50 fs, 115 J/cm² 的脉冲激光在真空中烧蚀石墨产生的喷射物的发射光谱进行研究. 实验结果如图 2 所示. 从图 2(a) 中 1 ns 时间延迟的光谱曲线可以看出, 此时发射光谱由 370—700 nm 的连续谱和 3 个光谱带(峰)构成. 这三个光谱峰在 2 ns 时更加明显, 其峰值分别位于 416 nm, 469 nm 和 512 nm. 同时, 2 ns 时连续谱强度也大幅增加. 由图 2(b) 可见, 6 ns 时, 在 440 nm, 551 nm 和 589 nm 又分别出现了 3 个光谱峰. 并且 6 ns 时, 连续谱和光谱峰的强度均达到最大值. 我们将这 6 个光谱峰分别记做 band(1)—band(6), 如图 2(b) 所示. 图 2(c) 中, 16 ns 时的喷射物发射光谱的形态与 6 ns 时相比基本不变, 只是强度减弱. 图 2(d) 中, 56 ns 时, 发射光谱中的光谱峰基本消失, 只剩下连续谱, 连续谱最终在 ~250 ns 完全消失.

已有的计算^[19]和实验表明^[5], 在能流飞秒激光作用下(如图 2 中 115 J/cm²) 烧蚀初期(比如 1 ns) 会产生大量的碳等离子体, 它们由靶材表层

物质烧蚀产生. 根据比尔-郎伯吸收定律, 激光能流随靶材深度的增加呈现指数衰减, 因此靶材内部的能流小于表层的能流. 烧蚀后期(比如图 2(d) 中的 36 ns) 喷射物主要来自低能流烧蚀的靶材深层物质, 其中会包含较大的碳簇(其产生机理可能是某种相变^[19]). 因此, 可以认为烧蚀初期的发射光谱中的连续谱(如图 2(a) 中 1 ns 的连续谱) 是由碳等离子体的韧致辐射产生的, 而碳簇的热辐射是大延迟(如图 2(d) 所示) 出现连续谱的原因. 烧蚀过程中间阶段的连续谱应由碳等离子体和碳簇共同贡献.

经辨认, 图 2 中出现的 6 个光谱峰均来源于烧蚀喷射物中的碳基团. 其中, 位于 440 nm, 469 nm, 512 nm, 553 nm 和 589 nm 的峰是 C₂ 的电子能级 d³Π_g 和 a³Π_u 之间不同振动能级的跃迁辐射(分别对应 Δν = 2, 1, 0, -1, -2)^[15,20], 它们均属于 C₂ 的天鹅带(Swan Band) 光谱系统; 中心波长位于 416 nm 的峰可能来自 C₁₅ 的电子能级 ¹Σ_u⁺ 和 X¹Σ_g⁺ 之间的振动跃迁^[14,21]. 为了更好地分析喷射物中不同组分的动态演化过程, 图 3 分别给出发射谱中连续谱和光谱峰的峰值强度随时间的变化规律.

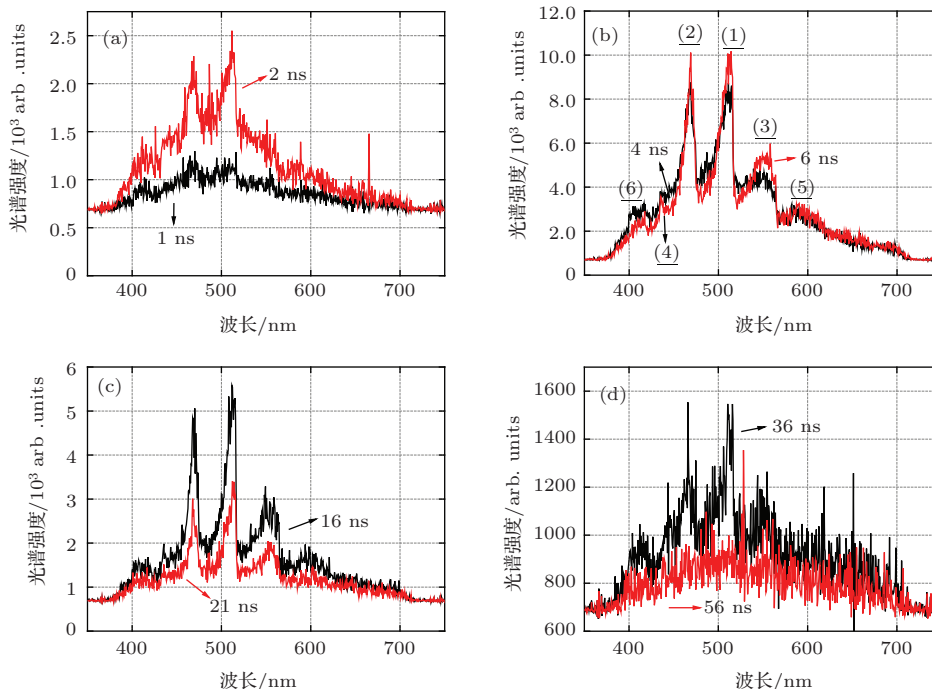


图 2 (网刊彩色) 50 fs, 115 J/cm² 的脉冲激光在真空中烧蚀石墨产生的喷射物的时间分辨发射光谱(每条光谱曲线是 20 个脉冲烧蚀石墨累积的结果. 700 nm 附近光谱强度骤降是由光谱仪狭缝前放置的短波通滤光片引起的)

Fig. 2. (color online) Time-resolved emission spectra of the ejected plume generated by 50 fs, 115 J/cm² laser pulse ablation of graphite in vacuum. Each spectral curve is obtained by accumulating the plume emissions produced by 20 laser pulses. The intensity decrease around 700 nm is induced by the short wave pass filter placed before the entrance slit of the spectrometer.

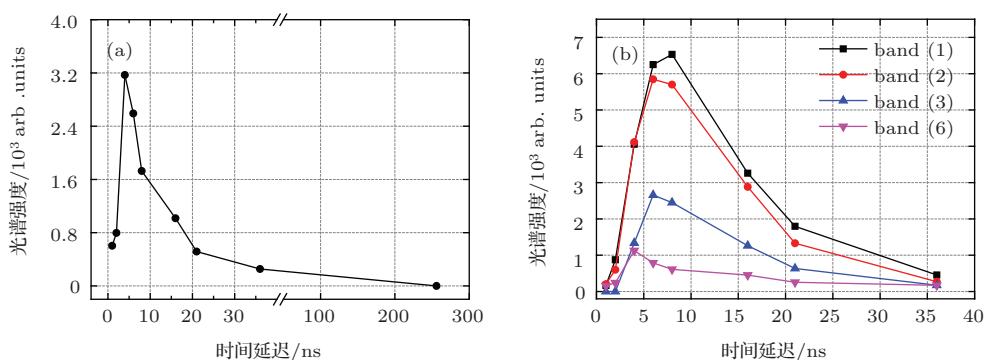


图3 50 fs, 115 J/cm² 的脉冲激光在真空中烧蚀石墨产生的喷射物的发射光谱强度随时间的变化 (a) 连续谱 520 nm 处的强度随时间的变化; (b) C₂ 和 C₁₅ 的光谱峰的峰值强度随时间的变化

Fig. 3. Time dependence of the emission spectral intensity of the ejected plume generated by 50 fs, 115 J/cm² laser pulse ablation of graphite in vacuum: (a) Time dependence of the intensity of the emission continuum at 520 nm; (b) time dependences of the peak intensities of the spectral bands of C₂ and C₁₅ radicals.

从图 3(a) 可见, 连续谱在 4 ns 时达到最大值, 然后先后经历了快速下降和缓慢下降两个阶段, 这两个阶段以 20 ns 为分界. 结合前面关于连续谱来源的分析, 我们认为快速下降阶段主要是由碳等离子体的复合引起, 膨胀使碳等离子体飞出光谱探测区也是造成快速下降的重要原因. 而缓慢下降阶段主要反映了低速的大颗粒碳簇通过辐射逐渐降温的过程.

由图 3(b) 可见, C₁₅ 的光谱峰 (band(6)) 早于 C₂ 的光谱峰 (band(1)—band(3)) 达到最大强度. C₂ 的天鹅带光谱系统的上能级 d³Π_g 的寿命为 102 ns [22], 而 C₂ 的光谱峰在 36 ns 就已经消失, 这说明 C₂ 谱峰的减弱是由于其飞离了光谱仪的探测区域. 图 3 表明, 50 fs, 115 J/cm² 的脉冲激光在真空中烧蚀石墨时, 喷射物中的碳基团由于速度较快在大时间延迟时均飞离靶材附近, 靶材附近只剩下大颗粒碳簇.

下面, 我们分别使用 18 J/cm² 和 39 J/cm² 的 50 fs 脉冲激光在真空中 (4 × 10⁻⁴ Pa) 烧蚀高定向热解石墨, 测得的喷射物时间分辨发射光谱如图 4 所示.

结合图 2 和图 4 可知, 不同激光能流下, 均是发射光谱中的光谱峰先消失, 连续谱后消失; 且发射光谱中均出现天鹅带光谱系统和位于 416 nm 处的光谱峰, 没有发现激光能流会影响喷射物中组分的种类. 然而进一步分析表明, 激光能流对喷射物中各组分所占的比例有很大的影响, 而组分比例的变化反映了主要物质去除机理的变化. 图 5 给出了激光能流分别为 18 J/cm² 和 39 J/cm² 的 50 fs 脉冲激光在真空中烧蚀石墨产生的喷射物中各组分

的发射光谱峰值强度随时间的变化规律. 我们使用连续谱 520 nm 处的强度分析连续谱随时间的变化, 选取 468 nm (band(2)), 512 nm (band(1)), 552 nm (band(3)) 和 416 nm (band(6)) 处的光谱峰分析 C₂ 和 C₁₅ 的时间演化.

图 5(a) 中 39 J/cm² 的 50 fs 激光烧蚀产生的 C₂ 的三个光谱峰 (band(1), band(2) 和 band(3)) 的最大强度 (通常在 6 ns 时出现) 约为图 5(b) 中 18 J/cm² 的相应光谱峰最大强度的 8—9 倍. 同时, 图 5(a) 中 band(6) 的最大强度约为图 5(b) 中相应谱峰最大强度的 3.5 倍. 另外, 图 5(c) 显示能流为 39 J/cm² 的激光烧蚀产生的连续谱在 520 nm 处的最大强度是 18 J/cm² 时的 9 倍. 由于实验中 39 J/cm² 的激光脉冲的单脉冲能量是 18 J/cm² 时脉冲能量的 2.16 倍, 因此, 单脉冲能量的差别不是不同激光能流下光谱强度不同的主要原因. 造成光谱强度产生显著差别的原因是激光能流的改变. 激光能流的提高 (从 18 J/cm² 到 39 J/cm²), 大幅增加了喷射物中碳等离子体和 C₂ 的含量, 但对质量稍大的 C₁₅ 影响偏小.

从图 5(c) 和图 3(a) 中可以看到, 50 fs 脉冲激光烧蚀产生的连续谱的存在时间随着激光能流的减小而增大. 激光能流为 115 J/cm² 时连续谱存在时间约为 25 ns, 而 18 J/cm² 和 39 J/cm² 时连续谱的存在时间约为 1 μs. 以前的实验结果 [23] 表明, 飞秒脉冲激光烧蚀的物质质量去除率随激光能流的增加而减小. 因此, 低能流的脉冲激光将能量更有效的用于物质去除, 而以大颗粒碳簇的形式去除靶材, 与通过等离子体的方式去除物质相比, 就是一

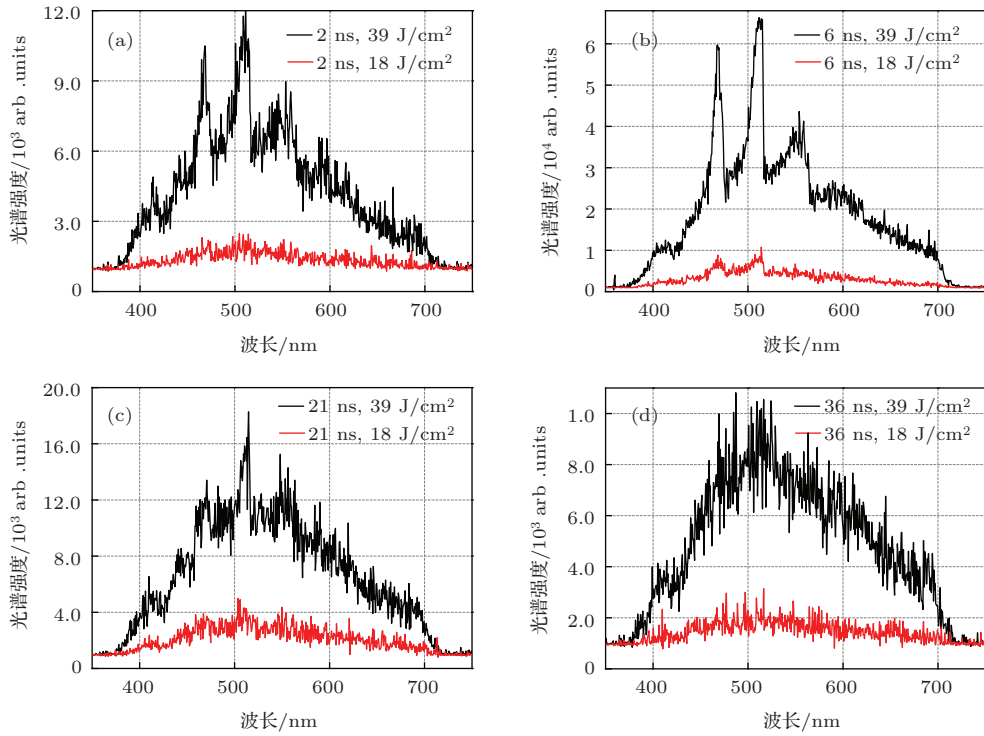


图4 不同流量(18 J/cm², 39 J/cm²)的50 fs脉冲激光在真空中烧蚀石墨产生的喷射物的时间分辨发射光谱(每条光谱曲线是100个脉冲烧蚀石墨累积的结果)

Fig. 4. Time-resolved emission spectra of the ejected plume generated by 50 fs laser pulse ablation of graphite in vacuum with different laser fluences (18 J/cm², 39 J/cm²). Each spectral curve is obtained by accumulating the plume emissions produced by 100 laser pulses.

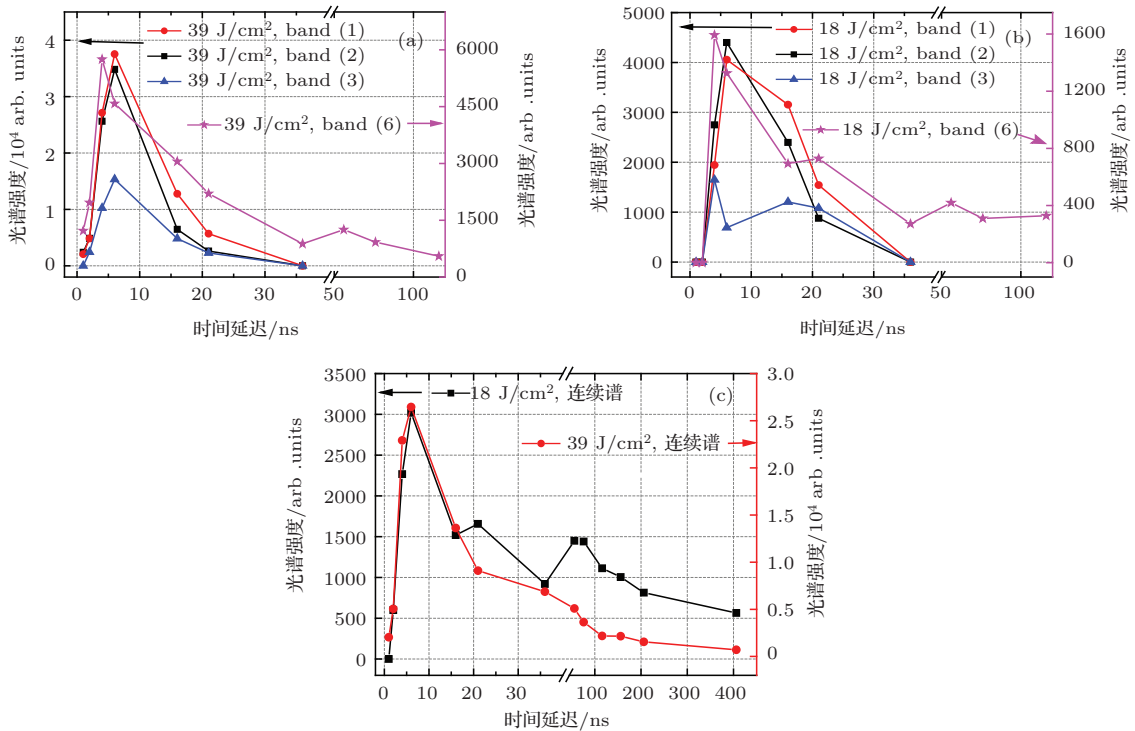


图5 真空中50 fs脉冲激光烧蚀石墨产生的喷射物的光谱峰强度((a), (b))以及连续谱520 nm处的强度(c)随时间的变化
Fig. 5. Time dependences of the spectral bands' peak intensities ((a), (b)) and the emission continuum intensity at 520 nm (c) of the ejected plume generated by 50 fs laser pulse ablation of graphite in vacuum.

种高效的物质去除方式^[24]. 18 J/cm²和39 J/cm²的脉冲激光产生的连续谱的持续时间长于115 J/cm²时的连续谱, 应该是由于较低能流激光烧蚀产生了更多的大颗粒团簇, 且产生这些大颗粒团簇的时间窗口也较长.

从图3(b)、图5(a)和(b)可知, 三个不同激光能流下C₂光谱峰的寿命相同, 均为~36 ns. 这说明, C₂飞离光谱探测区所需的时间没有随着激光能流的改变而改变, 因此, 激光能流对C₂的平均速度或者说动能没有明显的影响. 在三个不同激光能流下, band(6)总是比C₂的光谱峰更快达到强度最大值, band(6)衰减的速度也总是比C₂的光谱峰衰减得慢. 这说明, band(6)的起源与band(1)—(3)不同; 产生band(6)的碳基团与C₂相比, 其在光谱探测区内出现的时间更长, 因此推测其为运动速度较慢的更大质量的碳基团, 这与我们通过谱峰位置

得到的结果一致.

3.2 激光脉宽对喷射物发射光谱的影响

我们在真空中(4 × 10⁻⁴ Pa)分别使用50 fs, 500 fs和4 ps的39 J/cm²脉冲激光烧蚀高定向热解石墨, 图6给出了喷射物时间分辨发射光谱. 由图6可见: 1) 不同脉宽的脉冲激光烧蚀得到的喷射物的发射光谱均包括连续谱和多个光谱峰, 且在烧蚀后期, 均是光谱峰先消失, 连续谱后消失; 2) 没有发现不同脉宽对喷射物中碳基团的种类有影响; 3) 4 ps脉冲激光的烧蚀喷射物的连续谱在1—6 ns时强度小于50 fs和500 fs的激光烧蚀获得的连续谱, 但在16 ns时, 4 ps激光烧蚀获得的连续谱的强度已经大于50 fs和500 fs的激光烧蚀获得的连续谱; 到36 ns时, 前者的强度明显大于后两者的强度.

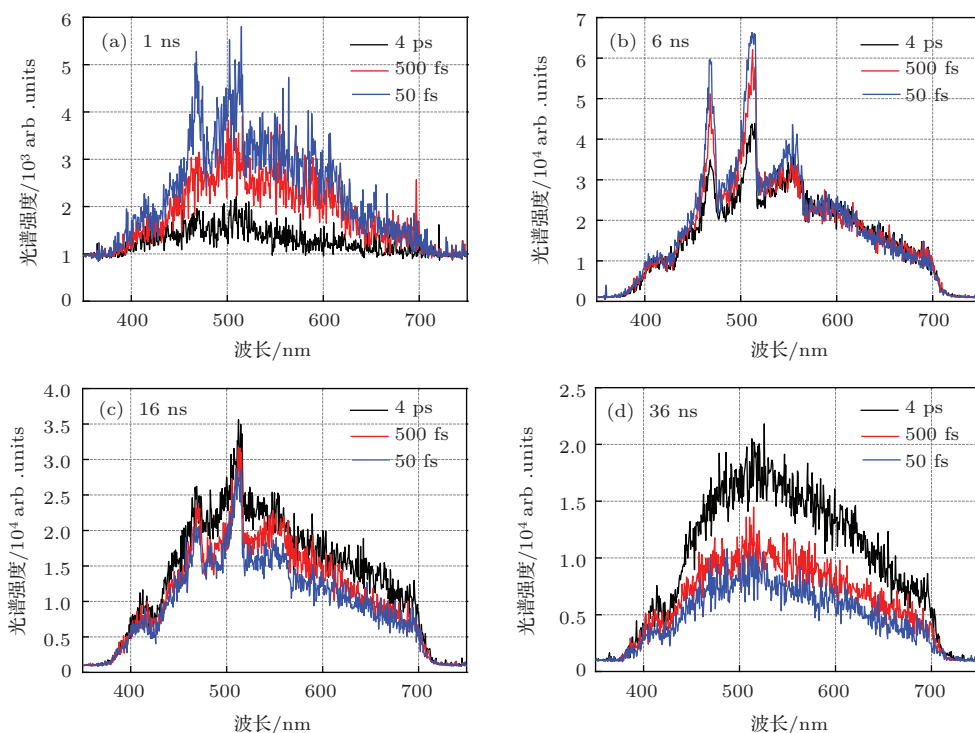


图6 不同脉宽(50 fs, 500 fs和4 ps)的39 J/cm²的激光在真空中烧蚀石墨产生的喷射物的时间分辨发射光谱(每条光谱曲线是100个脉冲烧蚀石墨累积的结果)

Fig. 6. Time-resolved emission spectra of the ejected plume generated by 39 J/cm² laser pulse ablation of graphite in vacuum with different pulse durations (50 fs, 500 fs, and 4 ps). Each spectral curve is obtained by accumulating the plume emissions produced by 100 laser pulses.

为进一步分析脉宽对喷射物不同组分的动态演化的影响, 图7给出了喷射物发射光谱的连续谱强度和光谱峰强度随时间的变化. 选取连续谱520 nm处的强度来分析连续谱随时间的变化, 分别选取位于512 nm处和416 nm处的光谱峰的强度来

分析C₂和C₁₅随时间的变化.

由图7(a)可见, C₂的最大光谱强度随脉宽的增大呈现减小的趋势. 脉宽为50 fs时C₂的最大强度和500 fs时相差不多, 但为4 ps时的两倍. 因此, 脉宽增大到皮秒量级时喷射物中激发态C₂的含量

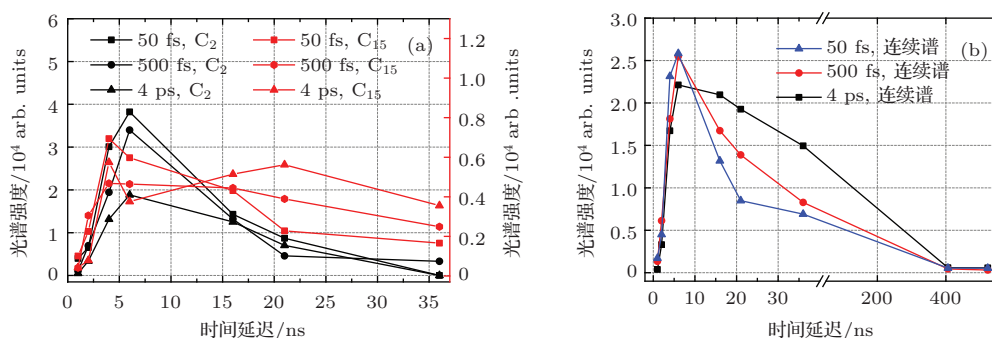


图7 (网刊彩色) 不同脉宽的超短脉冲激光在真空中烧蚀石墨产生的喷射物的时间分辨发射光谱的谱峰强度(a)和520 nm处的连续谱强度(b)随时间的变化关系

Fig. 7. (color online) Time dependences of the spectral bands' peak intensities (a) and the emission continuum intensity at 520 nm (b) of the ejected plume generated by ultrashort laser pulse ablation of graphite in vacuum with different pulse durations.

会显著下降. 高峰值光强, 可使同时吸收多个光子的概率增大, 因此激发态的C₂的含量强烈依赖于光强. 另外, 由图7(a)可见, 脉宽对激发态C₁₅的峰值含量影响不大.

由图7(b)可见, 脉宽增大至4 ps时, 连续谱的最大强度略有下降. 结合图6可见, 脉宽虽没有显著影响连续谱的最大强度, 但明显改变了连续谱的时间演化. 6 ns以前, 皮秒脉冲激发的连续谱强度的增长过程明显慢于飞秒脉冲所激发的连续谱. 而6 ns以后皮秒脉冲激发的连续谱强度的下降过程也明显慢于飞秒脉冲的情形. 而且, 由图7(b)可见, 随着脉宽的增加, 连续谱的两阶段下降过程(快速下降和慢速下降)逐渐变为单一阶段的下降过程. 这说明, 脉宽较大时, 碳等离子体和后续产生的碳簇的存在时间相互交叠, 没有明显的界限. 最后, 由图7可见, 脉宽对连续谱和光谱峰的寿命几乎没有影响.

4 结 论

本文主要研究了真空环境中激光能流和脉冲宽度对超短脉冲激光烧蚀高定向热解石墨产生的喷射物的发射光谱的影响, 分析了不同能流和不同脉宽的脉冲激光烧蚀石墨的物理过程的异同. 实验结果表明, 当激光能流从115 J/cm²下降到18 J/cm²时, 连续谱的存在时间从250 ns增大到1 μs; 同时, 激光能流的下降使碳等离子体和激发态C₂的含量大幅减小. 这说明能流较低时, 不利于烧蚀初期的碳等离子体和C₂的形成, 而有利于在烧蚀后期产生大颗粒碳簇, 从而解释了降低激光能流可以提高质量去除率^[23]的原因. 实验还发现, 激光

能流的变化对质量较大的激发态C₁₅的含量影响很小. 此外, 当脉宽从50 fs增大到4 ps时, 除了激发态C₂的含量有所减小外, 连续谱的时间演化进程也随之显著减慢. 这种减慢包括碳等离子体产生过程变慢和大颗粒碳簇的产生时间向后顺延两个方面. 超短脉冲激光烧蚀石墨作为一种制备新型碳纳米材料的重要方法, 对其烧蚀过程中喷射物组分的深入研究, 不但具有重要的理论价值, 而且有利于碳纳米材料制备方法的改进.

参考文献

- [1] Peng N, Huo Y, Zhou K, Jia X, Pan J, Sun Z, Jia T 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 094201 (in Chinese) [彭娜娜, 霍燕燕, 周侃, 贾鑫, 潘佳, 孙真荣, 贾天卿 2013 物理学报 **62** 094201]
- [2] Hu A, Rybachuk M, Lu Q B, Duley W W 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 131906
- [3] Lorazo P, Lewis L J, Meunier M 2006 *Phys. Rev. B* **73** 134108
- [4] Wu H, Zhang N, Zhu X 2014 *Appl. Surf. Sci.* **317** 167
- [5] Feng P, Zhang N, Wu H, Zhu X 2015 *Opt. Lett.* **40** 17
- [6] Wu Z, Zhu X, Zhang N 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 053113
- [7] Loir A S, Garrelie F, Donnet C, Belin M, Forest B, Rogmond F, Laporte P 2004 *Thin Solid Films* **453-454** 531
- [8] Qian L, Wang Y, Liu L, Fan S 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 028801 (in Chinese) [潜力, 王昱权, 刘亮, 范守善 2011 物理学报 **60** 028801]
- [9] Yoo E J, Okata T, Akita T, Kohyama M, Nakamura J, Honma I 2009 *Nano Lett.* **9** 2255
- [10] Yan A, Lau B W, Weissman B S, Kulaots I, Yang N Y C, Kane A B, Hurt R 2006 *Adv. Mater.* **18** 2373
- [11] Puretzky A A, Schittenhelm H, Fan X, Lance M J, Al-lard Jr. L F, Geohegan D B 2002 *Phys. Rev. B* **65** 245425
- [12] Cappelli E, Orlando S, Morandi V, Servidori M, Scilletta C 2007 *J. Phys.* **59** 616

- [13] Jin Z, Zhao L, Peng H, Zhou C, Zhang B, Chen B, Chen Y, Li M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4294 (in Chinese) [金曾孙, 赵立新, 彭鸿雁, 周传胜, 张冰, 陈宝玲, 陈玉强, 李敏君 2005 物理学报 **54** 4294]
- [14] Orden A V, Saykally R J 1998 *Chem. Rev.* **98** 2313
- [15] Al-Shboul K F, Harilal S S, Hassanein A 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 163305
- [16] Amoruso S, Ausanio G, Vitiello M, Wang X 2005 *Appl. Phys. A* **81** 981
- [17] Fuge G M, Ashfold M N R, Henley S J 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 014309
- [18] Park H S, Nam S H, Park S M 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 113103
- [19] Vidal F, Johnston T W, Laville S, Barthelemy O, Chaker M, Le Drogoff B, Margot J, Sabsabi, M 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 2573
- [20] Tanabashi A, Hirao T, Amano T, Bernath P F 2007 *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **169** 472
- [21] Maier J P 1997 *Chem. Soc. Rev.* **26** 21
- [22] Naulin B C, Costes M, Dorthe G 1988 *Chem. Phys. Lett.* **143** 496
- [23] Zhang N, Wang W, Zhu X, Liu J, Xu K, Huang P, Zhao J, Li R, Wang M 2011 *Opt. Express* **19** 8870
- [24] Paltauf G, Dyer P E 2003 *Chem. Rev.* **103** 487

Study of the time-resolved emission spectra of the ejected plume generated by ultrashort laser ablation of graphite*

Feng Pei-Pei²⁾ Wu Han²⁾ Zhang Nan^{1)2)†}

1) (State Key Laboratory of High Performance Complex Manufacturing, Central South University, Changsha 410083, China)

2) (Institute of Modern Optics, Nankai University, Key Laboratory of Optical Information Science and Technology, Ministry of Education, Tianjin 300071, China)

(Received 3 May 2015; revised manuscript received 7 July 2015)

Abstract

In this paper ultrashort laser pulses with different fluences (18 J/cm²–115 J/cm²) and pulse widths (50 fs–4 ps) are employed to ablate highly oriented pyrolytic graphite in vacuum (4×10^{-4} Pa). By recording the time-resolved emission spectra of the ablated plume, the ultrafast time evolution of the ablation process is investigated. The Swan bands of C₂ radicals, the spectral band near 416 nm which may be assigned to the electronic transition from $^1\Sigma_u^+$ to $X^1\Sigma_g^+$ of C₁₅ clusters, and the emission continuum ranging from 370–700 nm are observed. From the recorded time-resolved emission spectra of the ablated plume, it is seen that at larger time delays only the emission continuum is observed. The decay process of the emission continuum of the plume generated by 50 fs, 115 J/cm² laser pulses can be divided into a fast decreasing stage (before 20 ns time delay) and a slow decreasing stage (after 20 ns time delay), indicating that the emission continuum may come from two different compositions. During the fast decreasing process, the bremsstrahlung of the ablation-generated carbon plasma contributes to the major part of the continuum; while during the slow decreasing process, the thermal radiation of carbon clusters generated at a later stage of ablation mainly contributes to the continuum. In addition, the existence time of the continuum generated by 50 fs laser pulses increases with the decrease of laser fluence, indicating that laser pulses with lower fluences can generate more carbon clusters at later stages of ablation. It is also found that for the 50 fs pulses, when the laser fluence increases at the early stage of ablation, the quantities of carbon plasma and excited C₂ radicals in the plume increase significantly, but the quantity of excited C₁₅ radicals with larger mass only increases slightly. Therefore the laser fluence has a great impact on the concentrations of different compositions in the ejected plume, implying that different material removal mechanisms exist for ablation induced by laser pulses with different laser fluences. Finally, pulse width plays an important role in the time evolution manner of the emission continuum. As the laser pulse width increases, the two-stage decay process of the emission continuum gradually changes into one-stage process, indicating that the existence time intervals of carbon plasma and carbon clusters overlap each other for longer laser pulse width. And the whole evolution process of the emission continuum induced by 4 ps laser pulses is much slower than that induced by 50 fs laser pulses. Longer laser pulse width also causes the decrease of the spectral intensity of C₂ radicals, and thus higher laser intensity favors the generation of excited C₂ radicals.

Keywords: ultrashort pulse laser, ablation, graphite, time-resolved emission spectrum

PACS: 42.65.Re, 79.20.Eb, 78.47.jd, 78.67.Bf

DOI: 10.7498/aps.64.214201

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61137001, 11274185, 11004111), and the Open Research Fund of Key Laboratory of High Performance Complex Manufacturing, Central South University, China (Grant No. Kfkt2013-08).

† Corresponding author. E-mail: zhangn@nankai.edu.cn