

文章编号: 1001-3806(2018)06-0796-05

## 脉冲激光诱导石墨等离子体羽辉特性研究

周素素, 王新兵\*, 尹培琪, 左都罗

(华中科技大学 武汉光电国家实验室, 武汉 430074)

**摘要:** 为了研究  $C_2$  的演化规律, 采用增强型电荷耦合器件 (ICDD) 直接成像法, 通过 Nd:YAG 激光器烧蚀石墨靶, 使用窄带通滤波片分辨出  $C_2$  和  $C^+$  的发射位置, 研究了在不同空气压力条件下, 脉冲激光诱导石墨等离子体中  $C_2$  和  $C^+$  的发射特性。当空气气压为  $10^{-2}$  Pa 和 3 Pa 时,  $C_2$  发射峰值位于靶材附近, 此时  $C_2$  的形成主要为靶材的直接发射; 气压增大至 50 Pa 时, 由于气相重组反应加强, 等离子体前端出现另一个  $C_2$  的发射峰值, 其峰值位置与  $C^+$  一致, 并且其逐渐占  $C_2$  发射的主导地位, 此时  $C_2$  的形成主要来源于重组反应,  $C^+$  发射光强要大于  $C_2$ ; 当气压进一步增大至 130 Pa 时, 气相重组反应增加, 在等离子体前端出现  $C_2$  的发射强度增强, 在 1.3  $\mu$ s 之后,  $C_2$  的发射强度大于  $C^+$ 。结果表明, 随着气压的变化,  $C_2$  的发射峰值位置和强度发生明显变化。这一结果对碳等离子体沉积碳纳米材料原理研究是有帮助的。

**关键词:** 激光技术; 碳等离子体羽辉; 增强型 CCD 成像;  $C_2$  自由基

**中图分类号:** O539

**文献标志码:** A

**doi:** 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2018.06.013

## Study on characteristics of graphite plume induced by pulsed laser

ZHOU Susu, WANG Xinbing, YI Peiqi, ZUO Duluo

(Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** In order to study evolution of  $C_2$ , emission characteristics of  $C_2$  and  $C^+$  in graphite plasma were studied through intensified CCD direct imaging method at various air pressures. Graphite plasma was produced by Nd:YAG laser, the launch positions of  $C_2$  and  $C^+$  were distinguished through a narrow band-pass filter. At low pressure of  $10^{-2}$  Pa and 3 Pa, emission peak of  $C_2$  is located near the target and the formation of  $C_2$  is mainly generated by direct emission of target material. With the increase of gas pressure to 50 Pa, another emission peak of  $C_2$  appears at the front of plasma plume due to the enhancement of gas phase recombination reaction. This peak position is consistent with the  $C^+$  and then becomes the dominant of  $C_2$  emission. The formation of  $C_2$  mainly comes from the recombination reaction. The emission intensity of  $C^+$  is larger than that of  $C_2$ . With the increase of pressure to 130 Pa, gas phase recombination reaction increases and emission intensity of  $C_2$  increases at the front of the plasma. After 1.3  $\mu$ s, the emission intensity of  $C_2$  is greater than that of  $C^+$ . The results show that  $C_2$  emission peak position and intensity change significantly with the pressure. The result is helpful for the study of the principle of carbon nanomaterials deposited by carbon plasma.

**Key words:** laser technique; graphite plasma plume; intensified CCD imaging;  $C_2$  free radical

## 引言

近年来, 碳纳米管、富勒烯等碳纳米材料由于其广泛应用成为了研究的热门领域, 而脉冲激光沉积因为不容忽视的优势成为碳纳米材料的方法之一<sup>[1-3]</sup>。但是, 由于激光脉冲诱导等离子体的现象太过复杂, 其中的物理过程还不清楚, 产生碳纳米材料和碳团簇的机

理也尚未完全了解, 导致脉冲激光沉积碳纳米材料发展应用受到了限制。脉冲激光诱导石墨等离子体动力学与激光特性、材料性质和外界环境相关, 包括作用激光波长、能量、功率、脉宽、材料种类、气体种类和压力等<sup>[4]</sup>。目前使用的等离子体诊断技术主要为光发射光谱、激光诱导荧光、吸收光谱法、法拉第筒测离子能量和增强型电荷耦合器件 (intensified charge coupled device, ICCD) 成像。

HARILAL 等人首先报道了用纳秒激光脉冲 (1064 nm) 烧蚀碳<sup>[5]</sup>, 随后通过 Stark 展宽机制和 Saha-Bohmann 法计算等离子体密度和温度, 研究了温度和

作者简介: 周素素 (1995-), 女, 硕士研究生, 现主要从事激光等离子体方向的研究。

\* 通讯联系人。E-mail: xbwang@hust.edu.cn

收稿日期: 2017-12-25; 收到修改稿日期: 2018-03-30

密度的时空演化过程<sup>[6]</sup>,又研究了等离子体参量随不同环境气体环境的变化,发现在 Ar 环境中电子温度和电子密度要高于 He 气和空气<sup>[7]</sup>。van ORDEN 等人<sup>[8]</sup>研究发现,C<sub>2</sub> 基团在沉积碳纳米材料的过程中起着至关重要的作用,并且大的碳团簇的形成与 C<sub>2</sub> 有关。在 C<sub>2</sub> 发射占主导地位的 10<sup>8</sup>W/cm<sup>2</sup> 量级的低激光能量条件下已经成功制备了较好质量的类金刚石薄膜<sup>[9]</sup>。随后,MOTAUNG 等人<sup>[10]</sup>发现,在不利的单层碳纳米管合成条件下,C<sub>2</sub> 强度随着时间和距离单调下降,当条件达到最佳时,C<sub>2</sub> 强度开始时出现急剧下降,随后明显上升,归因于单层碳纳米管成核和快速生长时释放热量的影响。HIDA<sup>[11]</sup>和 HARILAL 等人<sup>[12]</sup>都报道了不同激光功率密度情况下 C<sub>2</sub> 的发射特性,发现在低功率密度时(小于 0.4GW/cm<sup>2</sup>),C<sub>2</sub> 发射占主导地位,并且其形成主要来于碳团簇与激发电子的碰撞;高功率密度情况下,前期碳原子和碳离子发射占主导地位,此时 C<sub>2</sub> SWAN 带的发射主要来源于电子-碳离子的辐射复合。AL-SHBOUL 等人使用 1064nm Nd:YAG 纳秒激光器和飞秒激光器,通过发射光谱和 ICCD 成像,研究了在 He 和 N<sub>2</sub> 环境,不同压力下,激光烧蚀石墨羽辉中 C<sub>2</sub> 自由基的膨胀动力学和环境气体对碳等离子体和 C<sub>2</sub> 自由基形成的影响<sup>[13-15]</sup>。

作者使用 Nd:YAG 激光器诱导石墨靶产生等离子体,在不同空气压力条件下,研究 C<sub>2</sub> 和 C<sup>+</sup> 的膨胀动力学,通过观测 C<sub>2</sub> 发射峰值的位置,分析 C<sub>2</sub> 的形成过程,比较 C<sub>2</sub> 和 C<sup>+</sup> 发射峰值的位置,探究 C<sup>+</sup> 在 C<sub>2</sub> 形成过程中的作用。

## 1 实验装置

实验装置图如图 1 所示。直径 5cm、厚度 5mm 的圆形平板石墨靶(质量分数大于 0.9995)固定在靶架上,通过电机控制其旋转。聚焦透镜焦距为 10cm,入射激光以 60° 聚焦于碳靶表面产生等离子体。采用 1064nm Nd:YAG(Innolas SpitLight Compact 200)激光器,激光能量为 100mJ,重复频率是 1Hz,脉冲半峰全宽为 13.5ns。不锈钢真空室可控制气压在 10<sup>-2</sup>Pa ~ 10<sup>5</sup>Pa 范围变化。通过聚焦透镜将羽辉聚焦耦合入探测光纤,采用的型号为 Acton SpectraPro-2750 光谱仪对发射谱线进行测量。利用 ICCD(Stanford 4Quick E-DIG)对碳等离子体羽辉进行拍摄成像,其门宽可在 1ns ~ 100μs 之间进行调节,成像镜头为 sigma 镜头( $f=105\text{mm}$ , $F/2.8D$ )( $f$  为焦距, $F$  为光圈, $D$  表示  $D$  型镜头)。用延时同步信号发生器(SDG-4CH)触发 ICCD

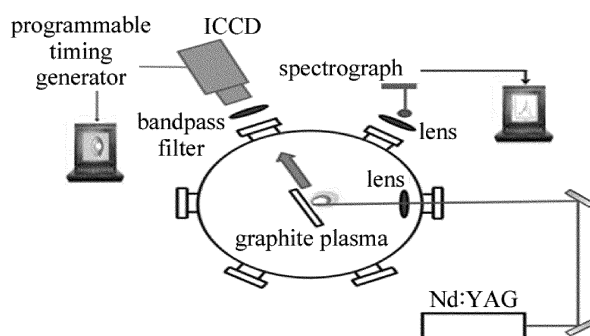


Fig. 1 Experimental setup

和激光器,调节延时使激光到达真空室的瞬间,ICCD 快门打开。再通过调节 ICCD 的内部延时,得到羽辉的时域演化过程。C<sup>+</sup> 的发射峰位于 426.7nm(2s<sup>2</sup>3d<sup>2</sup>D<sub>3/2</sub> ~ 2s<sup>2</sup>4f<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>),C<sub>2</sub> Swan 带( $d^3\Pi_g \sim a^3\Pi_u$ )( $\Delta\nu=0$ )的发射最强峰为 516.5nm,选取中心波长为 430nm,510nm,带宽为 10nm 的滤光片,安装在镜头前面,将 C<sup>+</sup> 和 C<sub>2</sub> 分辨出来,观察其不同气压下羽辉的时间演化过程,及其发射峰值的演化过程。其中  $\Delta\nu$  为分子振动能级差。

## 2 实验结果及分析

图 2 是激光诱导石墨等离子体在 3Pa 条件下的 350nm ~ 600nm 的发射光谱。延时为 55ns,门宽为 20ns。图中碳离子谱线居多,C<sub>2</sub> Swan 带( $\Delta\nu$  为 -1,1,0)的谱线也比较明显,其中 C<sub>2</sub> Swan 带( $\Delta\nu=0$ )中 516.5nm 的峰最强,C<sub>2</sub> Swan 带谱线弱于离子谱线,未标出的谱线为杂质谱线,没有发现明显的碳原子谱线,WANG<sup>[16]</sup>和 RUIZ<sup>[17]</sup>等人测出的发射光谱图中在 350nm ~ 600nm 范围内也没有发现碳原子谱线。在 100mJ 激光能量条件下,C<sub>2</sub> 的产生与碳离子-电子的辐射复合有关,其中,离子谱线中最强的为 C II 426.7nm,所以通过观察羽辉中 426.7nm 的 C II 和 C<sub>2</sub> Swan 带( $\Delta\nu=$

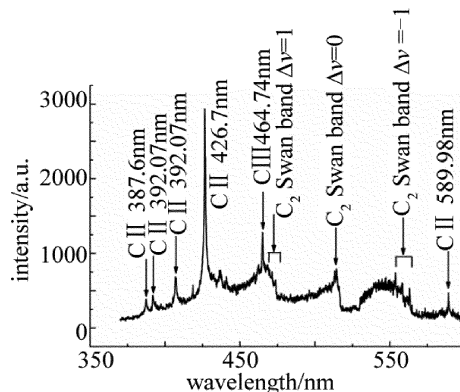


Fig. 2 Emission spectrum of laser induced graphite plasma at 55ns delay (240nm ~ 520nm)



0) 的发射强度的变化与峰值位置的变化, 来研究  $C_2$  的动力学变化和形成机制。

脉冲激光烧蚀靶材表面并发生溅射, 经过汽化电离形成了高温高密度的等离子体, 其内部各微粒相互碰撞形成电磁辐射, 形成等离子体羽辉。纳秒激光作用靶材期间, 等离子体为等温膨胀<sup>[18]</sup>。在等温膨胀阶段, 激光首先与靶材相互作用产生低温、低密度的等离子体, 然后与剩余激光能量作用进一步加热和电离<sup>[19]</sup>。在激光作用结束后, 等离子体为近似绝热膨胀, 在真空条件下为自由膨胀<sup>[20]</sup>。当存在环境气体时, 等离子体与气体发生碰撞, 其扩散动力学随着气体压力的变化而变化。通过控制 ICCD 的内部延时变化可以拍摄不同时刻羽辉的膨胀图像, 采用窄带通滤波片, 可以拍摄波长对应的发射微粒的变化。本文中研究了  $10^{-2}$  Pa, 3Pa, 50Pa, 130Pa 4 个气压下的时域羽辉膨胀图。

在  $10^{-2}$  Pa 条件下, 激光诱导石墨等离子体羽辉膨胀时间演化图如图 3 所示。因为窄带通滤波片的透射只有 80% 左右, 所以拍摄到的  $C^+$  和  $C_2$  羽辉图像的光强偏弱。可以看到, 在真空中羽辉呈球形自由膨胀,  $C^+$  的发射强度明显强于  $C_2$ , 并且  $C_2$  发射强度峰值非常靠近靶面。 $C_2$  主要有两种来源, 一种是激光烧蚀碳靶产生, 一种是气相重组反应。当烧蚀碳靶激光能量较高时, 等离子体温度足够高能够使碳靶喷射出大团簇的  $C_n$  团簇分解为碳原子和碳离子<sup>[12]</sup>。在真空和低压条件下时, 碰撞过程主要发生在等离子体密度最高的靶材附近, 由于气相重组反应形成  $C_2$  可以被忽略, 所以此时  $C_2$  主要来自于碳靶的直接发射<sup>[15]</sup>。

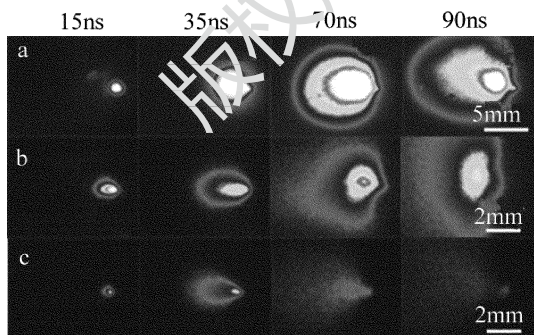


Fig. 3 Graphite plasma plume expansion images at  $10^{-2}$  Pa pressure  
a—plasma plume image b— $C^+$  plume image c— $C_2$  plume image

图 4 是在 3Pa 条件下的羽辉膨胀时域演化图。当气压从  $10^{-2}$  Pa 增加到 3Pa 时, 气体压力对等离子体的扩散没有产生特别大的影响, 羽辉自由膨胀, 变化趋势与图 2 类似。

图 5 是 50Pa 条件下的羽辉膨胀时域演化图。从

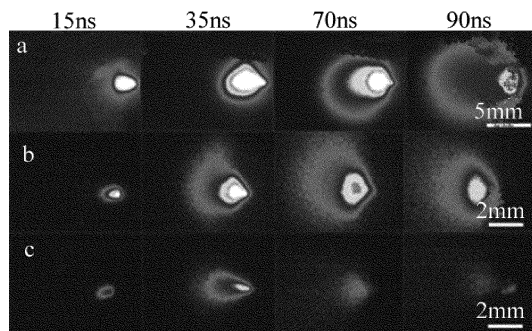


Fig. 4 Graphite plasma plume expansion images at 3Pa pressure  
a—plasma plume image b— $C^+$  plume image c— $C_2$  plume image

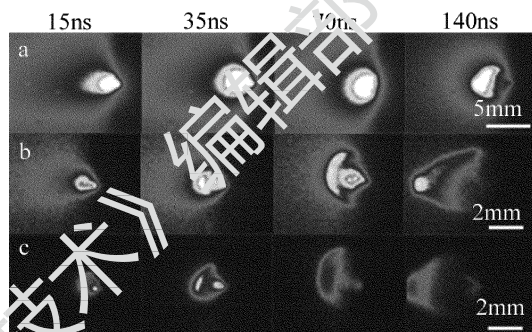
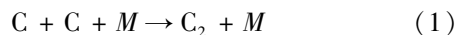


Fig. 5 Graphite plasma plume expansion images at 50Pa pressure  
a—plasma plume image b— $C^+$  plume image c— $C_2$  plume image

图 5a 可以看到, 随着压力的增加, 气体对等离子体的缓冲作用更加明显, 在早期阶段, 等离子体前端为圆形, 但随着时间的推移, 在 140ns 时, 羽辉前端出现了变形, 这是因为高能粒子逐渐靠近靶面法线方向发射<sup>[21]</sup>。观察图 5c 中  $C_2$  的发射特性, 发现在开始阶段的时候, 发射峰值位于靶材表面, 在 35ns 之后, 羽辉膨胀前端也出现了另一个发射峰值, 这可能是由于  $C_2$  的不同形成机制。靠近靶面的  $C_2$  主要来自于碳靶的直接发射, 羽辉前端  $C_2$  是通过气相反应重组形成<sup>[22]</sup>:



式中,  $M$  表示某物质。增大  $M$  密度的方式为增加空气密度和碳微粒密度。所以, 随着环境中空气的增加, 使得  $M$  的密度增加, 加强了三体重组反应, 使得靶材前端出现  $C_2$ 。羽辉膨胀开始阶段时, 靠近靶材表面的  $C_2$  发射峰值占主导地位, 随着延时的增加, 羽辉前端的发射峰值慢慢增加并占主导地位, 这可能是因为随着羽辉的膨胀, 碳原子和离子逐渐靠近羽辉前端, 加强了  $C_2$  的重组形成。通过比较  $C^+$  和  $C_2$  的羽辉膨胀图可以看到,  $C_2$  等离子体前端发射峰值位置基本一致, 说明  $C^+$  对于  $C_2$  的气相反应形成有重要作用。

图 6 是 130Pa 条件下的羽辉膨胀时域演化图。当气压升至 130Pa 时, 羽辉强度进一步增大, 同时  $C^+$  和  $C_2$  的强度也增强。这是因为等离子体前端与气体的

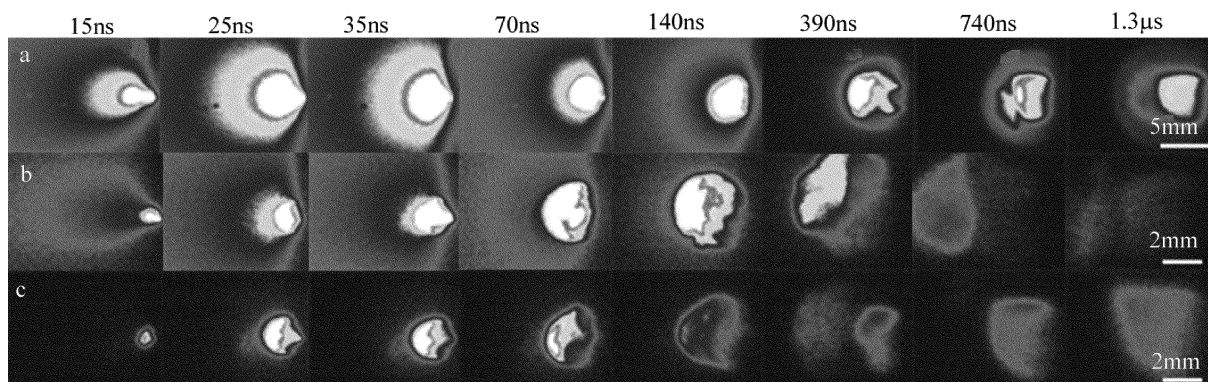


Fig. 6 Graphite plasma plume expansion images at 150Pa pressure  
a—plasma plume image b—C<sup>+</sup> plume image c—C<sub>2</sub> plume image

碰撞加强,使得等离子体内部碰撞加强,从而使发射光强增大<sup>[23]</sup>。从图 6c 可以发现,C<sub>2</sub> 的发射峰值出现现象和 50Pa 条件下相似,膨胀初期时峰值位于靶材表面,25ns 时刻出现两个发射峰值,35ns 时,靠近靶面的发射峰值消失,C<sub>2</sub> 发射主要位于等离子体前端,此时,C<sub>2</sub> 的发射峰值和 C<sup>+</sup> 的发射峰值位置一致。比较图 6b 和图 6c,可以很明显地发现 C<sup>+</sup> 的运动速度要快于 C<sub>2</sub>,在膨胀前期的时,C<sup>+</sup> 的强度要大于 C<sub>2</sub>,在 390ns 时,C<sub>2</sub> 发射位置出现了两个,此时,C<sub>2</sub> 的发射峰值和 C<sup>+</sup> 的发射峰值位置不同。并且随后靠近靶面的 C<sub>2</sub> 发射位置占主导,C<sub>2</sub> 的强度逐渐大于 C<sup>+</sup>。这是因为气体对等离子体的约束作用,使得等离子体移动速度变慢,C<sub>2</sub> 发射位置与等离子体一致,而此时气相重组反应中的碳微粒的来源不是 C<sup>+</sup>,作者在 1000Pa 条件下的气压下也发现了这个现象。通过 1.3μs 时的光强度可以判断出 C<sub>2</sub> 的寿命长于 C<sup>+</sup>,这是因为分子振动和转动弛豫<sup>[16]</sup>。可以推测,等离子体羽辉膨胀的前期阶段时,碳离子发射占主导,后期时碳分子发射占主导,RUIZ 等人使用 1064nm Nd:YAG 激光器在 Ar 背景下诱导石墨等离子体也发现了这一现象<sup>[17]</sup>。

不同气压条件下,羽辉膨胀方向的 C<sub>2</sub> 强度时间演化空间分布图如图 7 所示。可以很清楚地观察到 C<sub>2</sub> 强度及位置的变化,在 10<sup>-2</sup>Pa 和 3Pa 时,发射峰值出现在靶材表面,随着时间强度逐渐增强,然后慢慢衰减。随着气压增大到 50Pa,前期靠近靶面第 1 个峰值逐渐增大,35ns 时等离子体前端第 2 个峰值出现。在 50ns 后,第 2 个峰值强度大于第 1 个峰值强度。当气压增大到 130Pa 时,开始阶段第 1 个峰值出现并增大,在 25ns 时,出现第 2 个峰值,并且强度远大于第 1 个峰值。这是因为气压增大,气相重组反应加强,使得等离子体前端的 C<sub>2</sub> 强度增大,这与上面羽辉图的结果保持一致。图中曲线顶端变平是因为出现了强度饱和。

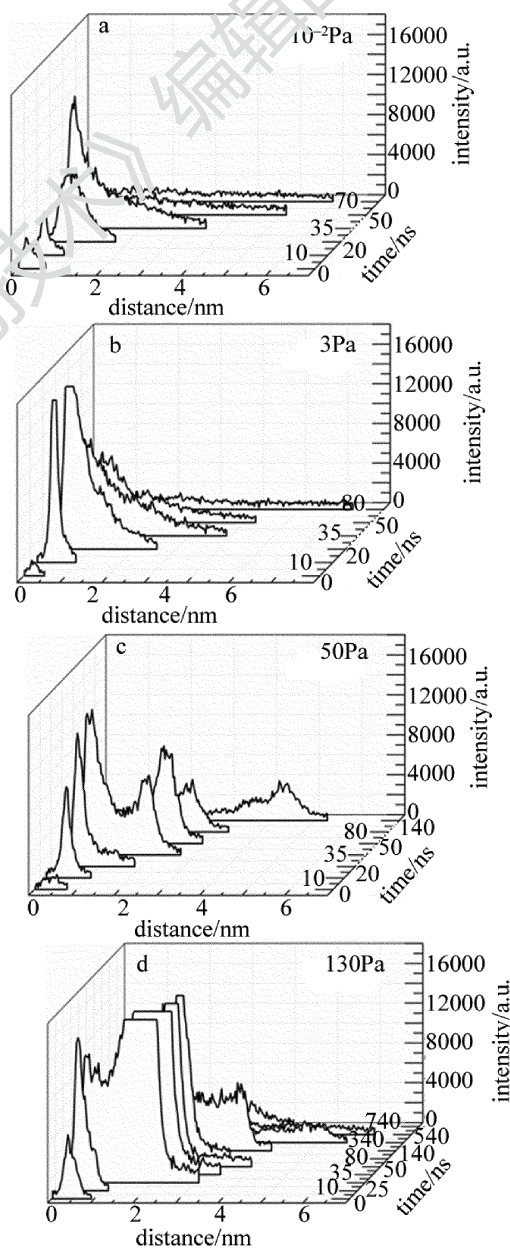


Fig. 7 Relationship between C<sub>2</sub> intensity and time along plume expansion direction at various air pressures



### 3 结 论

通过研究在不同空气压力条件下激光诱导石墨等离子体中  $C_2$  和  $C^+$  的发射特性,环境气压分别为  $10^{-2}$  Pa, 3 Pa, 50 Pa, 130 Pa, 发现在  $10^{-2}$  Pa 时,石墨等离子体为自由膨胀,随着气压的增大,等离子羽辉受到空气的缓冲作用膨胀速度减慢,发射光强增大,此时,  $C_2$  发射峰值位于靶材表面,随着气压的增大,气相重组反应增强,等离子体前端形成  $C_2$ ,并且随着气压的增大而增大。比较  $C^+$  与  $C_2$  膨胀图可以看到,  $C_2$  位于等离子体前端的发射峰值与  $C^+$  一致,证明了  $C^+$  也是气相重组反应形成  $C_2$  的反应物,并且在 130 Pa 时,在  $1.3 \mu s$  之前,等离子体羽辉中  $C^+$  发射光强大于  $C_2$ ,在  $1.3 \mu s$  之后,  $C_2$  的发射强度大于  $C^+$ 。该研究有助于理解脉冲激光诱导石墨等离子体的反应动力学,有助于理解在不同条件下脉冲激光沉积碳纳米材料的性质。

### 参 考 文 献

- [1] CAPPELLI E, SCILLETTA C, MATTEI G, *et al.* Critical role of laser wavelength on carbon films grown by PLD of graphite[J]. *Applied Physics*, 2008, A93(3):751-758.
- [2] GEOHEGAN D B. Pulsed laser deposition of thin films[M]. New York, USA: Wiley, 1994:12-20.
- [3] SMIJESH N, CHANDRASEKHARAN K, PHILIP R. Time-resolved spectroscopy of C I and C II line emissions from an ultrafast laser induced solid graphite plasma[J]. *AIP Conference*, 2015, 1620(1): 517-520.
- [4] CHAUDHARY K, ROSALAN S, AZIZ M S, *et al.* Laser-induced graphite plasma kinetic spectroscopy under different ambient pressures[J]. *Chinese Physics Letters*, 2015, 32(4):33-37.
- [5] HARILAL S S, ISSAC R C, BINDHU C V, *et al.* Temporal and spatial evolution of  $C_2$  in laser induced plasma from graphite target[J]. *Journal of Applied Physics*, 1995, 80(6):3561-3565.
- [6] HARILAL S S, BINDHU C V, ISSAC R C, *et al.* Electron density and temperature measurements in a laser produced carbon plasma[J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, 82(5):2140-2146.
- [7] HARILAL S S, BINDHU C V, NAMPOORI V P N, *et al.* Influence of ambient gas on the temperature and density of laser produced carbon plasma[J]. *Applied Physics Letters*, 1998, 72(2):167-169.
- [8] van ORDEB A, SAYKALLY R J. Small carbon clusters: spectroscopy, structure, and energetics[J]. *Chemical Reviews*, 1998, 98(6): 2313-2357.
- [9] ABHILASHA, THEREJA R K. Optical emission studies of molecular carbon ( $C_2$ )[J]. *Physics Letters*, 1993, A184(1):99-103.
- [10] MOTAUNG D E, MOODLEY M K, MANIKANDAN E, *et al.* In situ optical emission study on the role of  $C_2$  in the synthesis of single-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 107(4):47-50.
- [11] IIDA Y, YEUNG E S. Optical monitoring of laser-induced plasma derived from graphite and characterization of the deposited carbon film[J]. *Applied Spectroscopy*, 1994, 48(8):945-950.
- [12] HARILAL S, ISSAC R, BINDHU C, *et al.* Time resolved analysis of  $C_2$  emission from laser induced graphite, plasma in helium atmosphere[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1997, 36(1A): 134-138.
- [13] ALSHBOUL K F, HARILAL S S, HASSANEIN A, *et al.* Dynamics of  $C_2$  formation in laser-produced carbon plasma in helium environment[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109(5):751-55.
- [14] ALSHBOUL K F, HARILAL S S, HASSANEIN A. Gas dynamic effects on formation of carbon dimers in laser-produced plasmas[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(13):3307-3309.
- [15] AL-SHBOUL K F, HARILAL S S, HASSANEIN A. Spatio-temporal mapping of ablated species in ultrafast laser-produced graphite plasmas[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(22):104102.
- [16] WANG J M, ZHENG P, LIU H, *et al.* Spectral characteristics of laser-induced graphite plasma in ambient air[J]. *Plasma Science & Technology*, 2016, 18(11):1123-1129.
- [17] PUJIZ H M, GUZMAN F, FAVRE M, *et al.* Time- and space-resolved spectroscopic characterization of a laser carbon plasma plume in an argon background[J]. *Plasma Sources Science & Technology*, 2012, 21(3):034014.
- [18] SINGH R K, NARAYAN J. Pulsed laser evaporation technique for deposition of thin films-physics and theoretical model[J]. *Physical Review*, 1990, B41(13):8843-8859.
- [19] WIGGINS D L, RAYNOR C T, III J A J. Evidence of inverse bremsstrahlung in laser enhanced laser-induced plasma[J]. *Physics of Plasmas*, 2010, 17(10):103303.
- [20] YANG R Q, WANG X B, LAN H. Study on expansion characteristics of tin plasma plume produced by  $CO_2$  laser and Nd:YAG laser[J]. *Laser Technology*, 2016, 40(2): 223-226(in Chinese).
- [21] HARILAL S S, BINDHU C V, TILLACK M S, *et al.* Internal structure and expansion dynamics of laser ablation plumes into ambient gases[J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 93(5):2380-2388.
- [22] SASAKI K, WAKASAKI T, MATSUI S, *et al.* Distributions of  $C_2$  and  $C_3$  radical densities in laser-ablation carbon plumes measured by laser-induced fluorescence imaging spectroscopy[J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 91(7):4033-4039.
- [23] FARID N, HARILAL S S, DING H, *et al.* Emission features and expansion dynamics of nanosecond laser ablation plumes at different ambient pressures[J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 115(3): 3107.