

文章编号: 0258-7025(2004)06-0687-06

激光诱导 Al 等离子体中电子密度和温度的实验研究

唐晓闾^{1,2}, 李春燕¹, 朱光来¹, 季学韩¹, 凤尔银¹, 张为俊², 崔执凤^{1*}

(¹ 安徽师范大学物理系原子与分子物理实验室, 安徽 芜湖 241000
² 中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学实验室, 安徽 合肥 230031)

摘要 激光烧蚀等离子体在微量元素分析方面有着重要的应用背景, 而缓冲气体的种类及压力对激光等离子体的特性有重要影响。报道了以氦气、氩气、氮气和空气作为缓冲气体, 实验测定了不同气压下 Nd:YAG 激光烧蚀 Al 靶产生的等离子体中的时间分辨发射光谱, 利用发射谱线的 Stark 展宽和相对强度计算了等离子体中的电子密度和温度, 得到了在不同缓冲气体中激光诱导 Al 等离子体的电子密度随延时、气压的演化规律, 同时得到了电子温度的时间演化特性。实验结果表明, 电子密度的数量级约为 10^{17} cm^{-3} , 电子温度测量值约为 10000 K, 二者都是在激光脉冲后随时间快速衰减, 直到 $4 \mu\text{s}$ 以后达到一个较低的水平并缓慢变化, 其中以氩气作为缓冲气体时等离子体中的电子密度最大。

关键词 激光物理; 激光等离子体; 电子密度; 电子温度; 发射光谱; 时间演化

中图分类号 TN 241; O 53 **文献标识码** A

Experimental Investigation on the Electron Density and Electron Temperature of Laser-Induced Al Plasmas

TANG Xiao-shuan^{1,2}, LI Chun-yan¹, ZHU Guang-lai¹,
JI Xue-han¹, FENG Er-ying¹, ZHANG Wei-jun², CUI Zhi-feng¹

(¹Laboratory of Atomic and Molecular Physics, Department of Physics, Anhui Normal University, Wuhu, Anhui 241000, China; ²Laboratory of Environmental Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)

Abstract The laser-induced plasma plays an important role in the trace element analysis. The properties of plasma are dependent on the kinds and pressure of buffer gas. With He, Ar, N₂, Air as buffer gases respectively, the time-resolved emission spectra of laser induced Al plasmas at different pressure are measured. The electron density and electron temperature of Nd:YAG laser-induced Al plasma are calculated by the measured relative emission-line intensity and Stark broadening. The dependence of electron density on the time delay, kinds and pressure of the buffer gas are studied. The time evolution property of the electron temperature is also obtained. The experimental results show that the electron density and the electron temperature in laser induced Al plasmas are the order of 10^{17} cm^{-3} and 10000 K respectively. They are both decayed rapidly with the time delay from the laser pulse off and then changed slowly after $4 \mu\text{s}$. Among several of buffer gases, the electron density is the largest in Ar gas.

Key words laser physics; laser plasma; electron density; electron temperature; emission spectroscopy; temporal evolution

收稿日期: 2003-07-24; 收到修改稿日期: 2003-10-27

基金项目: 安徽省原子与分子物理重点学科建设经费、安徽省教育厅重点项目(2001KJ116ZD)和安徽师范大学青年基金(2002xqn40)资助课题。

作者简介: 唐晓闾(1973—), 男, 安徽桐城人, 讲师, 硕士, 主要从事原子分子光谱方面的实验和理论研究工作。E-mail: xstang_o@yahoo.com.cn

* 通信联系人。E-mail: zfcui@mail.ahnu.edu.cn

1 引 言

利用等离子体的发射光谱(也称作激光诱导击穿谱 LIBS)来进行微量元素的定量分析是一项非常重要的应用^[1~4]。在局部热平衡(LTE)条件有效的情况下,来自等离子体中特定原子和离子谱线的特性主要取决于以下三个因素:元素的浓度、等离子体中的电子密度和温度。实际上在定量分析时还要受到等离子体空间位置和时间变化的影响,以及自吸收现象、其他元素谱线的干扰、光学收集方法等因素的影响,但这些次要因素的影响可以通过优化实验手段得到控制。如果主要参数电子密度和温度有很大变化时,则进行定量测量是非常困难的。激光等离子体是与时间相关的非稳态等离子体,其电子密度和电子温度都是随时间变化的。B. Y. Man 等^[5]根据 Ti 原子光谱数据,分析了用 YAG 激光(1.06 μm)诱导的等离子体中电子密度及温度随时间的变化关系。X. Z. Zhao 等^[6]通过测量等离子体中 Mg 原子和离子谱线的 Stark 展宽,计算了等离子体电子密度的空间分布。最近几年,许多研究小组在激光等离子体的电子密度和电子温度测定方面做了很多研究工作^[7~10]。利用实验测定的激光等离子体发射谱线的 Stark 展宽、相对强度计算了等离子体的电子密度和温度,主要研究了电子密度和温度这两个重要参数与延时、缓冲气体的性质及压力之间的关系,得到了激光 Al 等离子体电子密度和电子温度在不同缓冲气体中随时间、气压的演化规律。

2 实验装置

实验装置如图 1 所示,光源为 Nd:YAG 激光器(Lab170-10, 532 nm, 8 ns, 10 Hz),激光能量固定在 60 mJ/pulse。脉冲激光束经焦距为 150 mm 石英透镜聚焦在 Al 靶表面上,焦斑直径约为 0.5 mm。样品放置在一可充、放气的不锈钢反应池内,样品靶的旋转速度为 90 deg/s,实验时,反应池由机械泵抽真空,并可充相应的缓冲气体,气体压力在 $10^{-1} \sim 10^5$ Pa 范围内变化。在与激光束垂直且与样品表面平行的方向上,激光等离子体的发射光谱信号经 $f = 80$ mm 的成像透镜成像于双光栅单色仪(HRD-1)的入射狭缝处,单色仪利用 Hg 灯谱线进行定标,单色仪的分辨率为 0.001 nm。单色仪的输出信号经光电倍增管(R376)送入 Boxcar 平均器,其输出信号一路送示波器进行观察,另一路与计算机相连,

进行数据记录和处理。Boxcar 取样积分器和示波器的触发信号来源于激光器的 Q 开关同步输出脉冲。实验样品为标准 Al 样品。

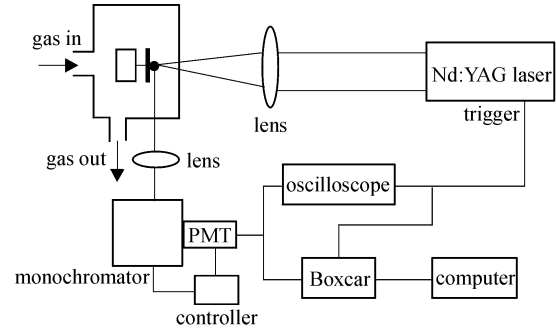


图 1 实验装置简图

Fig. 1 Schematics of the experimental setup

3 实验结果和讨论

3.1 电子密度的时间演化

在激光等离子体中,发光原子与等离子体中的带电粒子相互作用会使发射谱线展宽,称为 Stark 展宽。谱线产生 Stark 展宽的大小与电子密度有关,可以从实验测得的 Stark 展宽去计算等离子体的电子密度。对于非类氢原子,谱线展宽属平方 Stark 展宽,在此情况下,可以通过解如下的经验公式^[11]去求得电子密度

$$\Delta\lambda_{\text{width}} = [1 + 1.75 \times 10^{-4} n_e^{1/4} \alpha (1 - 0.068 n_e^{1/6} T_e^{-1/2})] \times 10^{-16} \omega n_e \quad (1)$$

$$\Delta\lambda_{\text{shift}} = [(d/\omega) + 2.0 \times 10^{-4} n_e^{1/4} \alpha (1 - 0.068 n_e^{1/6} T_e^{-1/2})] \times 10^{-16} \omega n_e \quad (2)$$

其中 $\Delta\lambda_{\text{width}}$ 为发射光谱 Stark 展宽量的一半, $\Delta\lambda_{\text{shift}}$ 为线移量, T_e 为等离子体中的电子温度, n_e 为电子密度, ω 为电子碰撞半宽度(nm), d/ω 为相对电子碰撞线移, α 为离子展宽参数,各参数可在文献^[12]中查到。

3.1.1 电子密度随时间演化的实验结果

根据实验测定的谱线的 Stark 展宽和线移,由式(1)或(2)可计算出不同缓冲气体和压力下的电子密度。这样就可以得到缓冲气体的性质和气压大小对等离子体中电子密度的影响。由于式(1)或(2)对温度变化很不敏感,温度的粗略估计不会给电子密度的计算带来很大误差^[12,13]。根据对电子温度测量的实验结果,取 $T_e = 10000$ K。由于谱线的多谱勒展宽远小于 Stark 展宽,在测定谱线的展宽时予以忽略。利用实验测定的 Al I394.40 nm 发射谱线在氩气中的 Stark 展宽计算得到的电子密度随延时

和缓冲气体压力变化关系分别如图 2 和图 3 所示。从图 2 中可以看出,随着延时的增加,等离子体中的电子密度明显减小,在约 $5 \mu\text{s}$ 以后电子密度变化很小。在氩气 $1.33 \times 10^3 \text{ Pa}$ 压力下,电子密度在激光脉冲轰击后 $2 \mu\text{s}$ 内迅速衰减,而 $2 \mu\text{s}$ 以后电子密度则缓慢减小。在较高的缓冲气压下,激光与靶相互作用之初产生了较高的电子密度,如在氩气 $2.66 \times 10^4 \text{ Pa}$ 压力下 $0.5 \mu\text{s}$ 时的电子密度超过了 10^{18} cm^{-3} ,然后随相对激光脉冲的延时增加迅速衰减,但在 $2 \mu\text{s}$ 时仍然具有较高的电子密度,一直到 $5 \mu\text{s}$ 左右电子密度才降到较低的水平。

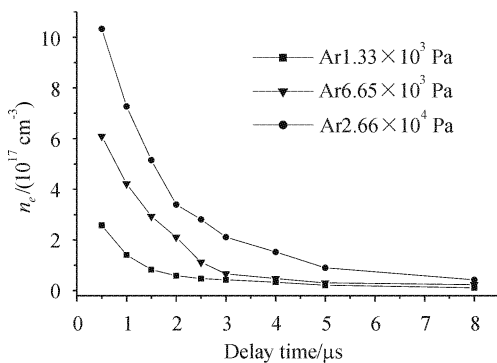


图 2 不同氩气压下激光诱导 Al 等离子体中的电子密度的时间演化曲线

Fig. 2 Temporal evolution of the electron densities of laser-induced Al plasmas generated in argon at different pressure

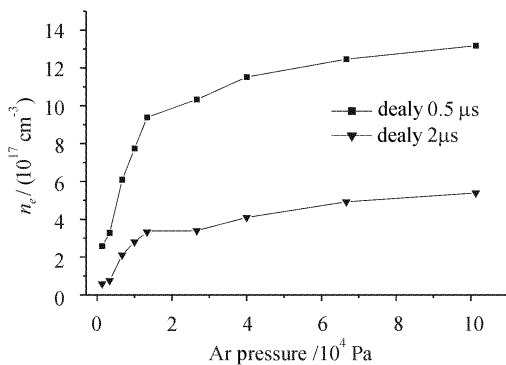


图 3 不同延时下的电子密度随缓冲气压的变化曲线

Fig. 3 Electron density versus buffer pressure at different delay time

由图 3 可以看出,电子密度随缓冲气压的升高明显增加。当缓冲气压较小时,电子密度增加较快,当缓冲气压超过 $1.33 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以后电子密度缓慢增加。在不同的延时下,电子密度的变化范围不同,延时越小时电子密度的变化范围越大,在 $0.5 \mu\text{s}$ 延时条件下实验得到的电子密度的变化范围从 1.33

$\times 10^3 \text{ Pa}$ 时的 $2.58 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 增加到 10^5 Pa 时的 $13.18 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。

在氦气、空气、氮气和氩气中由谱线的 Stark 线移计算得到的电子密度随时间的演化关系如图 4 所示,缓冲气压都是 $6.65 \times 10^3 \text{ Pa}$ 。从图中可以看出,在 He 气中电子密度最低而在氩气环境中的电子密度要比氮气、空气和氦气中电子密度都要大,这主要是由于氩原子的电离能比氦原子要低,故氩原子容易电离而能提供更多的电子,另外氩原子的质量大,即相同气压下密度最大,因而对等离子体膨胀的空间束缚也强,更容易阻止电子逃离观察区域。

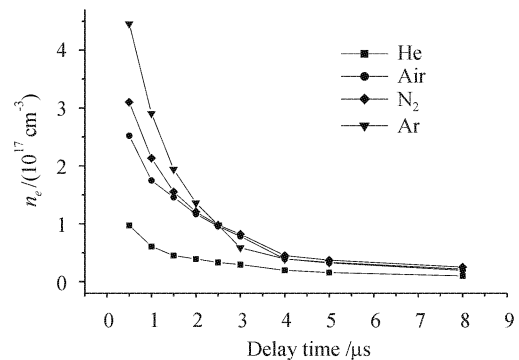


图 4 在氦气、空气、氮气和氩气 $6.65 \times 10^3 \text{ Pa}$ 条件下激光诱导 Al 等离子体中的电子密度的时间演化曲线

Fig. 4 Temporal evolution of the electron densities of laser-induced Al plasmas in helium, air, nitrogen and argon at $6.65 \times 10^3 \text{ Pa}$

3.1.2 讨论

在不计及因扩散而引起的电子损失时,激光等离子体中的电子密度随时间演化方程近似为^[12]

$$dn_e/dt = -a_{cr}n_e^2 + S_{cr}n_e n \quad (3)$$

其中 a_{cr} 及 S_{cr} 分别为碰撞复合速率系数和电离速率系数, n 为中性原子密度。一般情形下, a_{cr} 及 S_{cr} 与电子密度及电子温度有关,因此求解(3)式是很困难的。我们仅考虑在激光脉冲过后等离子体的演化过程,此时电子与离子碰撞复合速率远大于原子的电离速率,即 $a_{cr}n_e^2 \gg S_{cr}n_e n$,则式(3)可写为

$$dn_e/dt = -a_{cr}n_e^2 \quad (4)$$

对于 a_{cr} 为常数的情形,其解为

$$n_e(t) = [a_{cr}(t - t_0) + n_e(t_0)^{-1}]^{-1} \quad (5)$$

式(5)即为电子密度随时间演化的方程,在氩气 $4.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 条件下,由(5)式对实验数据进行拟合得到的拟合曲线如图 5 所示,由图可见拟合曲线和实验曲线符合得较好,拟合得到的参数为 $a_{cr} = 1.4346 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \mu\text{s}^{-1}$, $t_0 = 0.552 \mu\text{s}$, $n_e(t_0) = 8.268 \times$

10^{17} cm^{-3} 。从图 5 可以看出,当延时大于 $3 \mu\text{s}$ 时,拟合曲线和实验曲线之间存在偏差,这说明在延时超过 $3 \mu\text{s}$ 以后,不仅要考虑等离子体中电子和离子的复合过程,还应考虑电子的扩散过程。

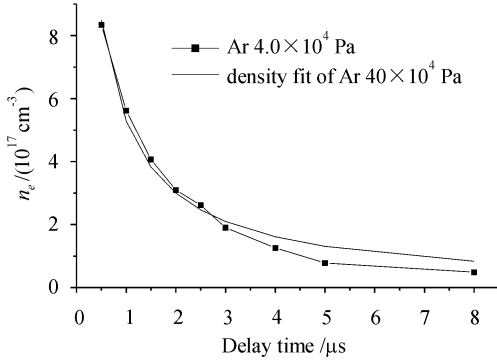


图 5 电子密度随时间的演化曲线及其理论拟合曲线

Fig. 5 Electron density versus the time delay and fitting curve

3.2 电子温度的测定

3.2.1 Saha-Boltzmann 多线图方法

由于 Al 原子和一价离子的发射谱线较少,且部分谱线的跃迁几率还不能确定,所以直接由 Boltzmann 斜线法得到等离子体的电子温度,其精确性不是很高。对于来自不同电离态的谱线(如原子和一价离子谱线),可以通过使用 Saha 方程进行变换^[14],得

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_1 g_1 \lambda_2}{A_2 g_2 \lambda_1} \frac{2(2\pi m_e k)^{3/2}}{h^3} \frac{1}{n_e} T^{3/2} \times \exp\left(-\frac{E_1 - E_2 + E_{1P} - \Delta E}{kT}\right) \quad (6)$$

式(6)中下标 1 和 2 分别代表相邻电离级次中的高和低级次, E_{1P} 为低电离级次的电离电势, ΔE 为等离子体中由于带电粒子相互作用而产生的电离势的修正值^[12,13]。电子密度 n_e 可以通过对谱线 Stark 展宽的测量来计算得到。将(6)式取自然对数得

$$\ln\left(\frac{I_1 \lambda_1}{g_1 A_1}\right) - \ln\left(\frac{I_2 \lambda_2}{g_2 A_2}\right) = -\frac{E_1 - E_2 + E_{1P} - \Delta E}{kT} + \ln\left[\frac{2(2\pi m_e k)^{3/2}}{h^3} \frac{1}{n_e} T^{3/2}\right] \quad (7)$$

式(7)表明,可以同时采用中性原子和一价离子的谱线来确定等离子体的温度,对于原子谱线横坐标和纵坐标分别为 E_2 和 $\ln(I_2 \lambda_2 / g_2 A_2)$,但对于离子谱线,横坐标和纵坐标应作一定的调整,横坐标的数值调节为

$$E^* : E^* = E_1 + E_{1P} - \Delta E \quad (8)$$

纵坐标的数值调节为

$$\ln\left(\frac{I_1 \lambda_1}{g_1 A_1}\right)^* = \ln\left(\frac{I_1 \lambda_1}{g_1 A_1}\right) - \ln\left[\frac{2(2\pi m_e k)^{3/2}}{h^3} \frac{1}{n_e} T^{3/2}\right] \quad (9)$$

这样对于离子谱线以调节后的 E^* 和 $\ln(I_1 \lambda_1 / g_1 A_1)^*$ 分别为横纵坐标所作出的点和由原子谱线作出的点在同一条直线上,由该直线的斜率 $1/kT$ 即可求出等离子体的温度,这种方法称之为 Saha-Boltzmann 多线图方法。从(7)式可以看出,其第一项中的温度起主要作用,是因为 $1/T$ 项要比 $\ln(T^{3/2})$ 项变化快得多,这样温度就可以通过迭代方法很快得到。首先给出温度的初始估计值,代入(9)式得到调节后的离子纵坐标值 $\ln(I_1 \lambda_1 / g_1 A_1)^*$,将此值代入(7)式可得到一个新的温度。再将这个温度代入(9)式,这样重复多次(通常约三次),最后会得到温度的收敛值。该方法具有一个明显的优点,就是它比 Boltzmann 斜线方法具有更高的准确度,因为它可以同时选用原子和离子谱线,而它们的上能级差更大。

3.2.2 电子温度的实验测定结果

发射谱线相对强度的计算采用积分强度,对于独立的无干扰的谱线则可以直接积分得到其积分强度,如图 6 所示,而对于有重叠或干扰的谱线则先采用伏格脱(Voigt)轮廓线型拟合再积分,如图 7 所示。实验中测定的 Al 发射谱线及其相关参数列于表 1。

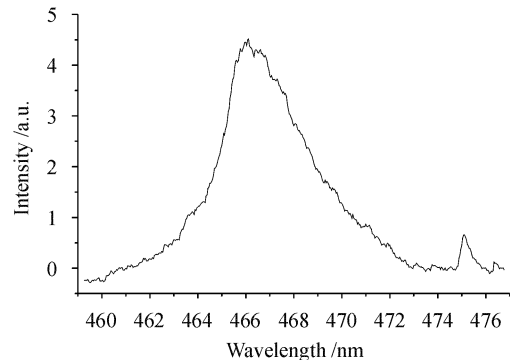


图 6 用于温度测定的 Al II 466.305 nm 离子发射谱线 (氩气中气压为 $3.33 \times 10^3 \text{ Pa}$, 延时为 $1 \mu\text{s}$)

Fig. 6 Emission spectrum of Al II 466.305 nm used for temperature determination (Ar $3.33 \times 10^3 \text{ Pa}$, $t_d = 1 \mu\text{s}$)

在激光功率密度为 $2.4 \times 10^9 \text{ Wcm}^{-2}$, 缓冲气体

为氩气, 气压为 3.33×10^3 Pa 的实验条件下, 利用 Al 原子和离子发射谱线, 得到在延时为 $2 \mu\text{s}$ 下的 Saha-Boltzmann 斜线如图 8 所示。当相对激光脉冲延时在 $0.5 \sim 8 \mu\text{s}$ 范围内变化时, 等离子体中相

应的电子温度 T_e 范围为 $11500 \sim 7400$ K。由谱线的相对强度计算得到的电子温度随时间的演化关系如图 9 所示, 从图中可以看出, 等离子体的电子温度在前 $2.5 \mu\text{s}$ 内下降较快, 而后变化缓慢。

表 1 有关 Al 发射谱线的波长、上能级的激发能量和统计权重及其相应的跃迁几率

Table 1 Excitation energy, statistical weight of the high level of Al line and the corresponding transition probability

	Wavelength / nm	Upper level energy / cm^{-1}	Excitation energy / eV	g_k	$A_k / 10^8 \text{ s}^{-1}$
Al I	308.216	32435.453	4.02	4	0.63
Al I	309.271	32436.796	4.02	6	0.74
Al II	390.068	85481.350	10.59	5	0.0048
Al I	394.401	25347.756	3.14	2	0.493
Al I	396.152	25347.756	3.14	2	0.98
Al II	466.305	106920.560	13.25	3	0.53

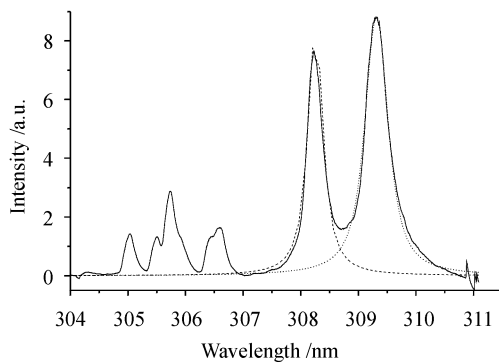


图 7 用于温度测定的 Al 原子发射谱线及其伏格脱拟合谱线

(氩气中气压为 3.33×10^3 Pa, 延时为 $1 \mu\text{s}$)

Fig. 7 Al emission line generated in argon at 3.33×10^3 Pa used for temperature determination and its fitting to Voigt profile

(Ar 3.33×10^3 Pa, $t_d = 1 \mu\text{s}$)

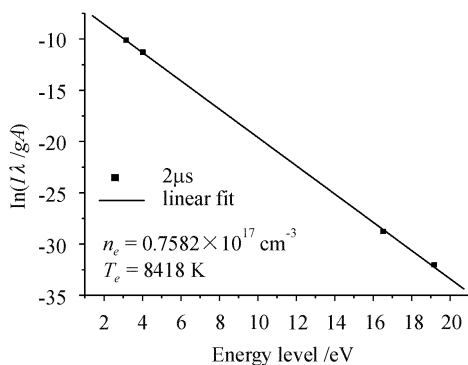


图 8 延时为 $2 \mu\text{s}$ 时的 Saha-Boltzmann 斜线图

Fig. 8 Saha-Boltzmann plot for Al line at a delay of $2 \mu\text{s}$

4 结 论

利用光谱方法对 Nd:YAG 激光烧蚀 Al 靶产生

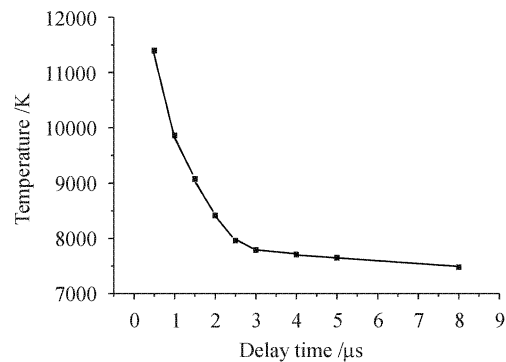


图 9 氩气中气压为 3.33×10^3 Pa 条件下的激光诱导 Al 等离子体中电子温度的时间演化曲线

Fig. 9 Temporal evolution of the temperature of laser-induced Al plasma generated in argon at 3.33×10^3 Pa

的等离子体中的电子密度和电子温度进行了测定, 结果表明它们都是随时间快速衰减, 直到 $4 \mu\text{s}$ 以后达到一个较低的水平并缓慢变化, 其中氩气中的电子密度最大。这些特性为理解激光与物质相互作用的机制以及利用激光诱导击穿谱作准确的定量分析等方面提供了大量有用的信息。

参 考 文 献

- 1 Mohamad Sabsabi, Paolo Cielo. Quantitative analysis of aluminum alloys by laser-induced breakdown spectroscopy and plasma characterization [J]. *Appl. Spectrosc.*, 1995, **49**(4): 499~507
- 2 Andrew V. Pakhomov, William Nichols, Jacek Borysow. Laser-induced breakdown spectroscopy for detection of lead in concrete [J]. *Appl. Spectrosc.*, 1996, **50**(7):880~884
- 3 G. Arca, A. Ciucci, V. Palleschi *et al.*. Trace element analysis in water by the laser-induced breakdown spectroscopy technique [J]. *Appl. Spectrosc.*, 1997, **51**(8):1102~1105
- 4 J. A. Bolger. Semi-quantitative laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of mineral drill core [J]. *Appl. Spectrosc.*, 2000, **54**(2):181~189

- 5 B. Y. Man. Particle velocity, electron temperature, and density profiles of pulsed laser-induced plasmas in air at different ambient pressures [J]. *Appl. Phys. B*, 1998, **67**:241~245
- 6 X. Z. Zhao, L. J. Shen, T. X. Lu *et al.*. Spatial distributions of electron density in microplasmas produced by laser ablation of solids [J]. *Appl. Phys. B*, 1992, **55**:327~330
- 7 Zhang Shu-dong, Chen Guan-yin, Chen Hui *et al.*. Laser-produced Al plasmas temperature at different laser energy [J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2001, **18**(1):46~49
张树东,陈冠英,陈辉等. 激光诱导 Al 等离子体温度随激光能量变化特性研究[J]. *量子电子学报*, 2001, **18**(1):46~49
- 8 Zheng Xian-feng, Tang Xiao-shuan, Feng Er-ying *et al.*. An investigation on the property of laser-produced plasma under the buffer gas [J]. *Chinese J. Atomic and Molecular Physics*, 2002, **19**(3):267~271
郑贤锋,唐晓闫,凤尔银等. 缓冲气体对激光等离子体光谱特性影响的实验研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2002, **19**(3):267~271
- 9 Lu Tong-xing, Cui Zhi-feng, Zhao Xian-zhang. Measurement and calculation of Stark broadening of Mg spectral lines in laser plasma [J]. *Chinese J. Lasers*, 1994, **A21**(2):114~120
陆同兴,崔执凤,赵献章. 激光等离子体镁光谱线 Stark 展宽的测量与计算[J]. *中国激光*, 1994, **A21**(2):114~120
- 10 Cui Zhi-feng, Huang Shi-zhong, Lu Tong-xing *et al.*. An experimental investigation on the temporal evolution of the electronic density in the laser produced plasma [J]. *Chinese J. Lasers*, 1996, **A23**(7):627~632
崔执凤,黄时中,陆同兴等. 激光诱导等离子体中电子密度随时间演化的实验研究[J]. *中国激光*, 1996, **A23**(7):627~632
- 11 G. Befeki. Principles of Laser Plasmas [M]. New York: Wiley Interscience, 1976. 550~627
- 12 H. R. Griem. Plasma Spectroscopy [M]. New York: McGraw-Hill, 1964. 139~140
- 13 W. Lochte-Holtgreven. Evaluation of Plasma Parameter in Plasma Diagnostics [M]. North-Holland, Amsterdam, 1968. 156~157
- 14 S. Yalcin, D. R. Crosley, G. P. Smith *et al.*. Influence of ambient conditions on the laser air spark [J]. *Appl. Phys. B*, 1999, **68**:121~130



敬 告 读 者

《激光与光电子学进展》被确定为无线电电子学、电信技术类的核心期刊,并被编入《中文核心期刊要目总览》。

最新版(2004年版)定于2004年7月由北京大学出版社出版。2004年版核心期刊的评选,采用了被索量、被引量、被引量、它引量、被摘率、影响因子、获国家奖或被国内外重要检索工具收录等7个评价指标,选作评价指标统计源的数据库(个别为文摘刊物)有51种,统计到的文献数量共计9435301篇次,涉及期刊39893种次。参加核心期刊评审的学科专家达1873位。经过定量筛选和专家定性评审,从我国正在出版的近1万2千种中文期刊中评选出1800种核心期刊。《激光与光电子学进展》名列其中,特此公告。