

环境气压对激光诱导等离子体内靶材元素与空气元素光谱时间分辨特性的影响

王俊¹, 钟建英¹, 柯伟², 杨帆¹, 赵晓民¹, 胡锦涛¹, 袁欢^{2*}, 杨爱军², 王小华², 荣命哲²

¹平高集团有限公司技术中心, 河南 平顶山 467001;

²西安交通大学电气工程学院, 陕西 西安 710049

摘要 激光诱导击穿光谱已被广泛应用于物质分析,但是目前的研究多关注于靶材料元素,极少有对环境气体元素进行分析的公开报道,而激光诱导等离子体与环境空气混合的过程对于理解等离子体膨胀过程极其重要。鉴于此,本团队研究了激光诱导击穿光谱中靶材元素铜和气体元素氮、氢、氧的特征光谱随环境气压、延迟时间变化的规律。实验结果表明:铜元素的特征光谱强度与环境气压不呈单调关系,气体元素的光谱强度与环境气压呈单调关系,其中氮元素只有在环境气压大于 10 Pa 时才可以探测到,氢和氧元素可以在 10^{-2} Pa 时探测到;气体元素的光谱强度随环境气压升高而单调增强,随延迟时间增加而快速下降,信噪比随延迟时间增加而先增大后下降。本工作有助于促进对激光诱导等离子体膨胀过程的理解和实验参数的优化。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 环境气压; 光谱强度; 延迟时间; 信噪比

中图分类号 O433.4

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL220662

1 引言

激光诱导击穿光谱(LIBS)的工作原理是:利用聚焦后的高能脉冲激光束轰击靶材料,诱导产生由大量电子、离子和中性粒子组成的瞬态等离子体,在等离子体持续期间,利用光学探测系统收集等离子体内部的电子、离子、中性粒子相互碰撞所产生的辐射光谱。LIBS 技术以其无需样品制备、易于操作以及可在线检测等优点,被广泛应用于元素分析、材料科学的过程控制、太空探索、材料分类检测、生物医学检测等领域^[1-5]。

当激光等离子体膨胀并与周围气体相互作用时,其动力学特性变得极其复杂。目前,人们对环境气压影响下激光等离子体膨胀过程的理论揭示得尚不完全清晰。通常,激光等离子体以绝热无阻碍的方式在绝对真空中自由膨胀。然而,当存在环境气体时,会出现以下现象:1)激光等离子体的膨胀会被环境气体阻挡,靶材与环境气体的碰撞导致环境气体参与等离子体的形成^[6-7];2)环境气压对等离子体的约束效应使得等离子体密度增大,可以吸收更多的激光能量,进而使得等离子体温度比真空温度更高^[8-9];3)由于高密度等离子体的屏蔽效应,激光作用到靶材料上的能量减少,靶材料被烧蚀的体积减小,因此初始参与等离子体形成的物质减少^[10]。上述物理过程的共同作用,使得激光等

离子体在环境气体中的流体力学性质比在真空中的复杂得多。图 1 给出了等离子体膨胀成环境气体(空气)时,其在碰撞过程中生成激发态 O、N、H 原子的示意图。由于激光等离子体中电子的速度比重粒子(离子、中性粒子等)快得多,所以没有考虑离子-离子、离子-中性粒子、中性粒子-中性粒子之间的碰撞和离子形成。

近年来,国内外研究小组针对环境气体压强和气

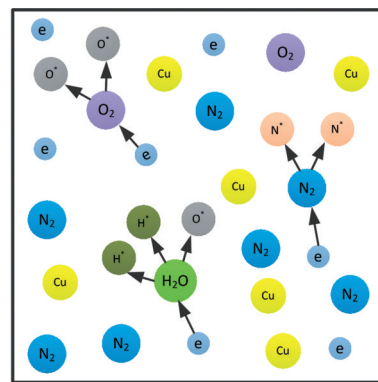


图 1 等离子体膨胀成环境气体(空气)时,其在碰撞过程中生成激发态 O、N、H 原子的示意图,其中*表示激发态原子

Fig. 1 Schematic representation for excited state of O, N, and H atoms are generated during collision when the plasma expands into ambient gas (air), where the symbol * represents excited atoms

收稿日期: 2022-03-14; 修回日期: 2022-04-06; 录用日期: 2022-04-25; 网络首发日期: 2022-05-10

基金项目: 国家自然科学基金(51777145)

通信作者: huanyuan@xjtu.edu.cn

体种类对 LIBS 信号的影响进行了广泛研究。刘莉^[11]在低压下研究了激光诱导产生的铁等离子体,发现铁等离子体的光谱强度、辐射寿命会随环境气压下降而快速下降。Kautz 等^[12]利用飞秒激光轰击处于不同气压中的铜靶诱导产生铜等离子体,并分析了 Cu I 510 nm 的光谱;结果显示,等离子体的光谱强度、等离子体温度和电子密度均随环境气压的下降而下降。Farid 等^[13]采用纳秒激光轰击处于不同气压中的铜靶,并分析了铜元素的光谱;结果发现:当环境气压低于 10^3 Pa 时,电子密度随环境气压的下降而降低;等离子体温度在气压从 10^3 Pa 降至 10^2 Pa 时升高,气压继续下降时等离子体温度下降;气压为 10^4 Pa 时, Cu I 510.5 nm 谱线的光谱强度最大。宁日波等^[14]在不同气压下诱导产生了铜等离子体,结果发现在大气压下等离子体存在严重的自吸收效应,而且自吸收效应会随环境气压的降低而减弱。陈金忠等^[15]在 0.1~0.5 MPa 的高压氩气环境中研究了气压对激光诱导铜等离子体温度的影响;他们通过分析铜元素的光谱发现,在局域热力学平衡(LTE)近似条件下,等离子体电子温度随气压的升高成正比例升高。Yoon 等^[16]在氩气、氦气、氮气三种气体环境中研究了气体流动速度对光谱强度的影响,结果显示:增大气体流动速度可以增强光谱强度;不同气体环境中的等离子体光谱强度不同,氩气中的等离子体光谱强度最强,氦气中的等离子体光谱强度最弱。Gounder 等^[17]在氮气中研究了环境温度对靶材元素光谱的影响,

结果发现 200 °C 环境中的光谱强度比 25 °C 环境中的更强。

上述研究主要关注的是目标材料元素的 LIBS 信号,忽略了参与激光诱导等离子体过程的环境气体元素的光谱特性。为了明确环境气压对靶材料和环境气体元素 LIBS 信号的影响,明晰不同气压下激光诱导等离子体的时间分辨特性,本团队研究了靶材料和环境气体元素的 LIBS 信号随环境气压、延迟时间的变化规律。本研究有助于理解环境气体影响下激光等离子体的膨胀过程,为 LIBS 实验参数优化提供参考。

2 实验装置

实验装置如图 2 所示。采用波长为 1064 nm、脉宽为 10 ns 的 Nd:YAG 激光对铜含量大于 99.95% (质量分数) 的无氧铜靶 (含 Cr、Fe、Co 等杂质元素) 进行轰击,诱导产生等离子体。脉冲激光能量和重复频率分别设置为 50 mJ 和 1 Hz。脉冲激光经两块反射镜反射后,被焦距为 100 mm 的聚焦透镜会聚于真空腔内的铜靶材上。铜靶放置在可以垂直于地面旋转的试样支架上。脉冲激光每次轰击的点均位于洁净表面上,以消除烧蚀坑对实验的影响。为了减小观察窗对实验光路的损耗,观察窗均采用石英玻璃制成。利用机械泵和分子泵接力的方式将真空腔抽至实验所需的真空度。采用皮拉尼规和电离规组成的复合真空规对真空腔的真空度进行测量,测量范围为 $5.5 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^5$ Pa。

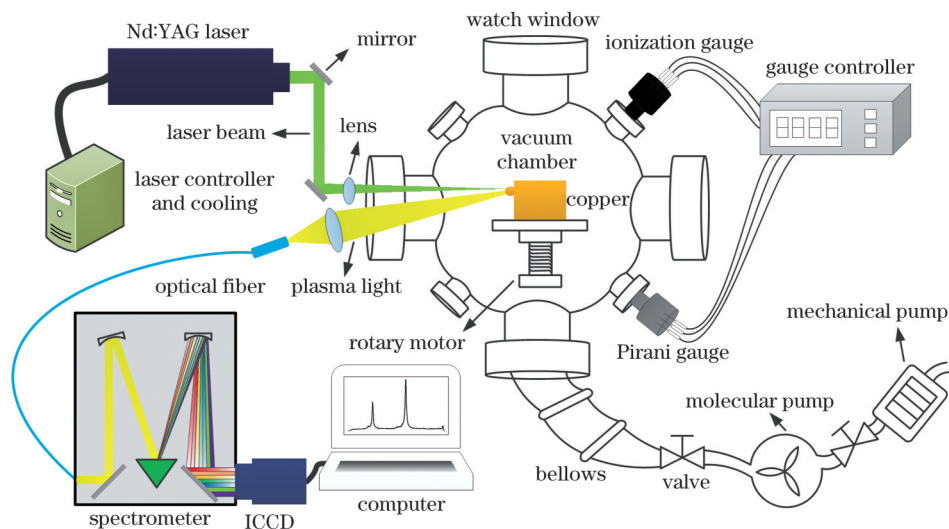


图 2 实验装置示意图

Fig. 2 Schematic of experimental setup

在脉冲激光束通过的观察窗口处,采用一个直径为 2 inch (1 inch=2.54 cm)、焦距为 50 mm 的透镜将等离子体光会聚到光纤头上。为了得到最优的像点和像差,视物距离比设为 1:5,激光束与等离子体光的收集角度约为 15° 。为增大光学测量系统的光通量,光纤束由 20 根单芯直径为 200 μm 的纤芯组成。光谱仪狭缝的宽度设置为 20 μm 。等离子体光经光纤束引导后

进入光谱仪,被 300 line/mm 的光栅散射,然后被增强电荷耦合器件 (ICCD) 接收 (ICCD 的门宽和增益分别设置为 100 ns 和 500),接收的数据传输至计算机。

本文主要研究以下几种特征原子谱线:1) 目标靶材铜元素的特征原子谱线 Cu I 515.3 nm 和 Cu I 521.8 nm;2) 环境气体中氮元素的特征原子谱线 N I 742.3 nm、N I 744.2 nm 和 N I 746.8 nm;3) 环境气

体中氧元素的特征原子谱线 O I 777 nm; 4) 环境气体中氢元素的特征原子谱线 H I 656.2 nm。为了得到上述特征原子谱线在不同环境气压下随时间演化的特性, 先将真空腔抽至 10^{-2} Pa, 并将 ICCD 相对于脉冲激光器 Q-Switch 的延迟时间设置为 0 ns, 待脉冲激光束激发靶材诱导产生激光等离子体后, 用 ICCD 记录等离子体的光谱信息, ICCD 的响应延迟依次设置为 200、500、1000、2000、5000、10000 ns; 完成各延迟时间下等离子体的光谱记录后, 将真空腔依次抽至 0.1、1、10、 10^2 、 10^3 、 10^4 、 10^5 Pa, 重复上述延迟时间设置, 并记录激光等离子体的光谱信息。

3 结果与讨论

图 3 给出了目标靶材元素铜的特征原子谱线 Cu I 515.3 nm 和 Cu I 521.8 nm 在 1、 10^2 、 10^4 、 10^5 Pa 气压和不同延迟时间下的光谱图。由图 3(a) 可以看出,

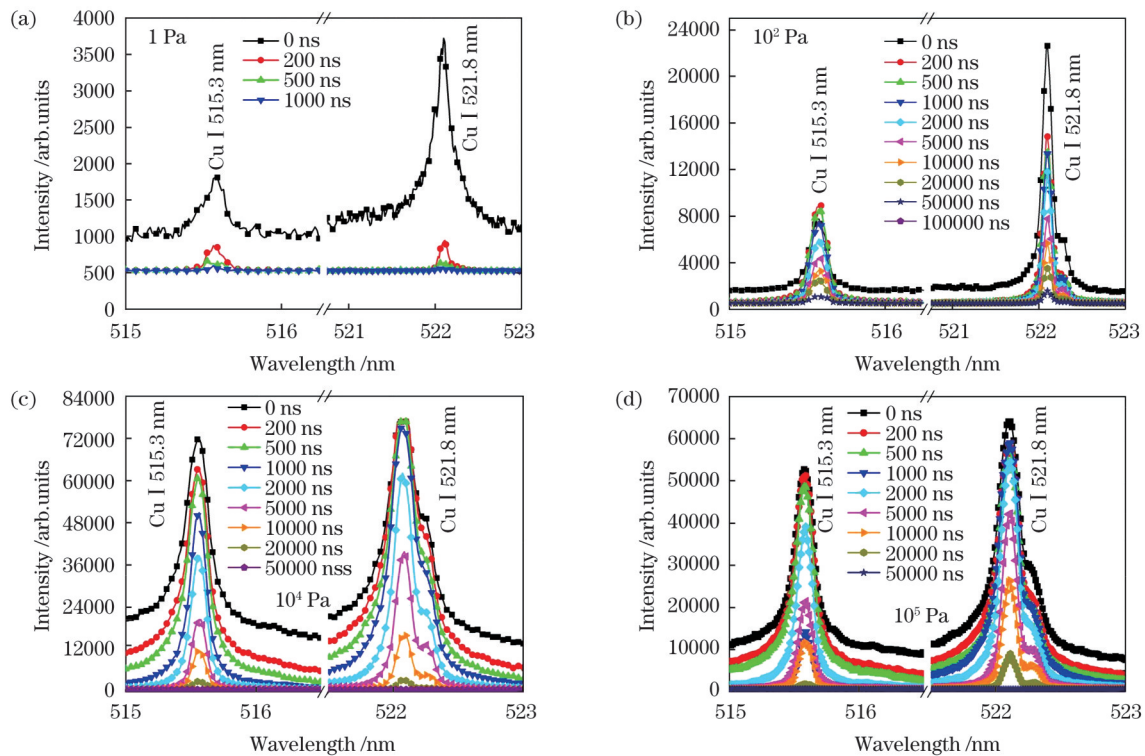


图 3 不同环境气压下铜元素光谱的延迟时间特性。(a) 1 Pa; (b) 10^2 Pa; (c) 10^4 Pa; (d) 10^5 Pa

Fig. 3 Spectral delay time characteristics of element Cu at different ambient pressures. (a) 1 Pa; (b) 10^2 Pa; (c) 10^4 Pa; (d) 10^5 Pa

从图 3 还可以发现, 在激光等离子体形成的早期阶段(即延迟时间为 0 ns 时), 由激光等离子体内部的韧致辐射与逆韧致辐射所产生的连续背景辐射的光谱强度显著高于激光等离子体中期阶段(延迟时间为 200 ns 和 500 ns)和后期阶段(延迟时间大于 500 ns)连续背景辐射的光谱强度。如图 3(a) 所示, 当延迟时间为 0 ns 时, 连续背景辐射强度为 1000 左右, 当延迟时间超过 200 ns 后, 连续背景辐射强度迅速降至 500 左右。此外, 从图中还可以发现激光等离子体连续背景辐射的光谱强度随着环境气压的上升而增强。例如:

Cu I 515.3 nm 和 Cu I 521.8 nm 的光谱强度在延迟时间大于 500 ns 后极其微弱, 仅有不明显的小突起。这意味着在 1 Pa 环境气压下铜元素的原子辐射寿命不超过 1000 ns。随着环境气压升高, 铜元素的原子辐射寿命显著增加, 当环境气压大于 10^2 Pa 时, 铜元素的原子辐射寿命均超过了 20000 ns。这是因为在等离子体扩散过程中, 由于环境气体的限制, 电子难以逸出等离子体区域, 粒子间的碰撞时间延长并且激光等离子体温度升高^[12](与低气压下相比), 铜元素的粒子可以在更长的时间内被激发产生原子辐射, 从而导致铜元素的原子辐射寿命显著增加。此外, 从图 3(a) 中还可以发现特征原子谱线的光谱强度和谱线展宽随着延迟时间增加而逐渐减小。这是因为随着激光等离子体持续时间增加, 等离子体快速扩散, 等离子体内部的粒子数和电子数密度迅速降低^[13], 所以特征谱线的光谱强度和谱线展宽逐渐减小。

在延迟时间为 0 ns 的情况下, 当环境气压为 1 Pa 时, 激光等离子体的连续背景辐射强度在 1000 左右; 当环境气压为 10^2 Pa 时, 激光等离子体的连续背景辐射强度约为 2000; 当环境气压为 10^4 Pa 和 10^5 Pa 时, 连续背景辐射强度均超过了 10000。这是因为随着环境气压升高, 激光等离子体电子密度增大, 加剧了内部粒子间的相互碰撞, 电子的加速、减速以及偏转十分频繁^[12], 导致激光等离子体内部的连续背景辐射迅速增强。

图 4(a) 给出了不同环境气压下铜元素特征原子谱线 Cu I 521.8 nm 的光谱强度与延迟时间的关系,

图 4(b)给出了铜元素特征原子谱线 Cu I 521.8 nm 的光谱强度与环境气压的关系。从图 4(a)可以看出,各环境气压下,Cu I 521.8 nm 的光谱强度随延迟时间增加而快速衰减。从图 4(b)可以看出:当延迟时间为 0 ns 时,光谱强度随着环境气压从 10^{-2} Pa 上升至 1 Pa 而减弱(文献[18-21]对激光等离子体进行快速成像分析得到了相同的结果);随着环境气压

从 1 Pa 升至 10^4 Pa,光谱强度快速增大;当环境气压从 10^4 Pa 升至 10^5 Pa 时,谱线强度减弱。这一现象表明,在 $10^{-2} \sim 10^5$ Pa 的环境气压范围内,Cu I 521.8 nm 的光谱强度并不随环境气压呈单值变化,存在显著的区间效应,在不同的环境气压范围内随环境气压变化的趋势不同。文献[13]在低气压下对谱线 Cu I 510.5 nm 进行研究后也得到了相同的结果。

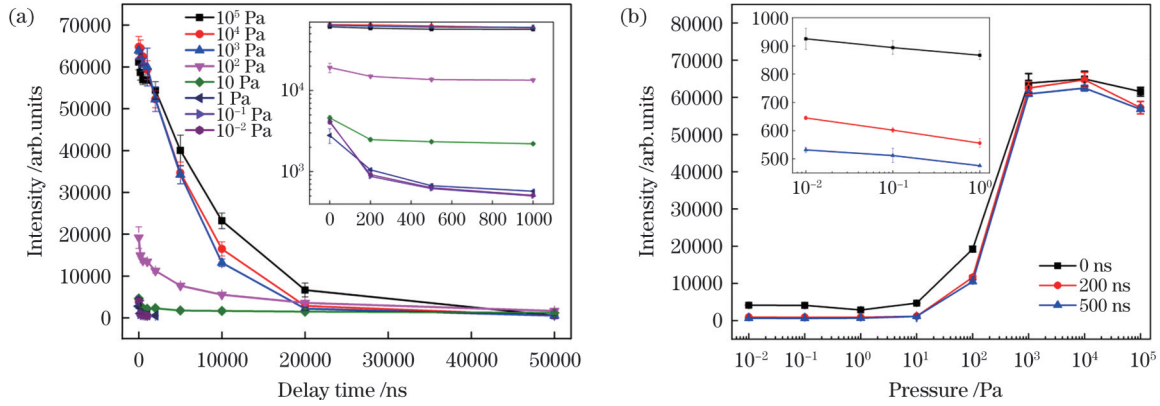


图 4 Cu I 521.8 nm 光谱强度与延迟时间、环境气压的关系。(a)Cu I 521.8 nm 光谱强度与延迟时间的关系;(b)Cu I 521.8 nm 光谱强度与环境气压的关系

Fig. 4 Relationship between spectral intensity of Cu I 521.8 nm and delay time or ambient pressure. (a) Relationship between spectral intensity of Cu I 521.8 nm and delay time; (b) relationship between spectral intensity of Cu I 521.8 nm and ambient pressure

图 5 给出了环境气体中氮元素的特征原子谱线 N I 742.3 nm、N I 744.2 nm、N I 746.8 nm 在 10^2 、 10^4 、 10^5 Pa 气压和不同延迟时间下的光谱图。在环境气压为 10 Pa 并且延迟时间分别为 0、100、200 ns

时,由于背景噪声太强,无法探测到氮元素的三条典型原子辐射谱线;当延迟时间增加到 500 ns 时,随着背景噪声的减弱,可以探测到氮元素的原子辐射,但辐射强度极其微弱;随着延迟时间增加到 500 ns 以上,谱线消

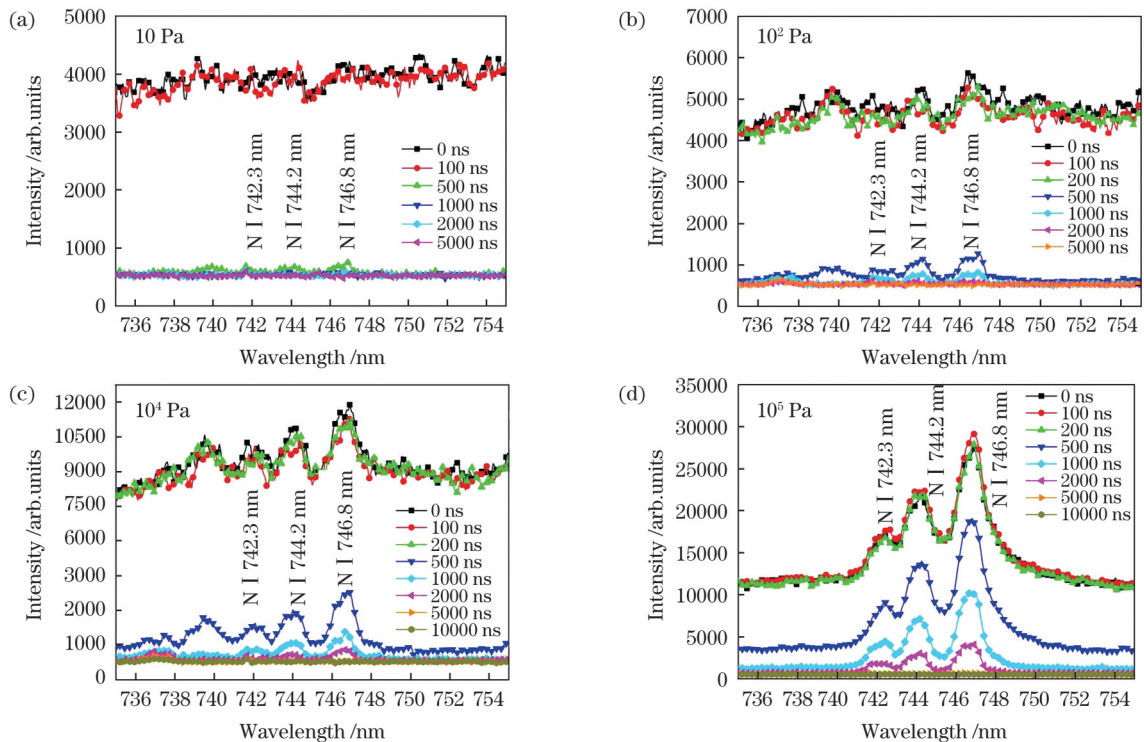


图 5 不同环境气压下氮元素光谱的延迟时间特性。(a) 10 Pa;(b) 10^2 Pa;(c) 10^4 Pa;(d) 10^5 Pa

Fig. 5 Spectral delay time characteristics of element N at different ambient pressures. (a) 10 Pa; (b) 10^2 Pa; (c) 10^4 Pa; (d) 10^5 Pa

失。这一结果意味着,当环境气压低于 10 Pa 时,氮元素的原子谱线强度极其微弱以至于无法被探测到。这是因为环境气体中的氮气分子内部的 $N\equiv N$ 键的分子键能高达 945 kJ/mol,而激光等离子体内部元素辐射原子光谱首先需要克服分子间的键能^[6,22],同时低气压下激光等离子体温度相较于高压下更低^[11,15],所以,在极高的分子键能和低气压下极低的等离子体温度的共同作用下,激光等离子体中的氮元素难以被激发,进而在气压低于 10 Pa 时无法探测到氮元素的特征原子谱线。

此外,从图 5 中可以发现氮元素的特征原子谱线强度随着气压升高而逐渐增强,同时氮元素的原子辐射寿命也逐渐增加,从 10 Pa 时的 500 ns 增加至 10^5 Pa 时的 2000 ns,但该值远低于铜元素的原子辐射寿命。这是因为环境气压的升高不仅使环境气体中氮气分子的粒子数密度增大,有更多的氮气分子参与激光诱导激光等离子体过程,还使激光等离子体受环境气体的限制作用增强,等离子体密度增大^[10,12],发生更剧烈的碰撞,这两种因素的共同作用导致光谱强度增大。激光等离子体密度的增大和更多激光能量的吸收导致等离子体内部温度升高^[12,15],更高温度的等离子体可以在更长的时间内克服 $N\equiv N$ 键的键能,激发氮元素,表

现出来的就是氮元素原子辐射寿命随环境气压升高而增加。激光等离子体中氮元素的原子辐射寿命远低于铜元素的原子辐射寿命。这是因为在激光等离子体内部,氮元素的激发首先需要克服 $N\equiv N$ 键的键能^[6,22],而铜靶材是以单原子组成的单质材料,铜元素以单原子的形式存在,激发前无需克服分子键能;同时,随着激光等离子体持续时间增加,等离子体温度急剧下降^[23],以至于难以克服 $N\equiv N$ 键的分子键能,进而无法进行氮元素的激发,导致氮元素无法被激发时铜元素依然可以进行原子辐射。

图 6 给出了环境气体中的氧元素的特征原子谱线 O I 777 nm 在 1、 10^2 、 10^4 、 10^5 Pa 及不同延迟时间下的光谱图。从图 6 中可以看出,随着环境气压升高,O I 777 nm 的光谱强度迅速上升。以延迟时间 0 ns 为例:气压为 1 Pa 时光谱强度为 2100,气压升至 10^2 Pa 时光谱强度增至 4500,气压升至 10^4 Pa 时光谱强度达到了 6500,气压升至 10^5 Pa 时光谱强度剧增至 16000。此外,原子辐射寿命也随着环境气压增大而迅速增加:当环境气压为 1 Pa 时,激光等离子体内部的氧元素的原子辐射寿命在 1000 ns 左右;当环境气压为 10^2 Pa 时,辐射寿命达到了 5000 ns。

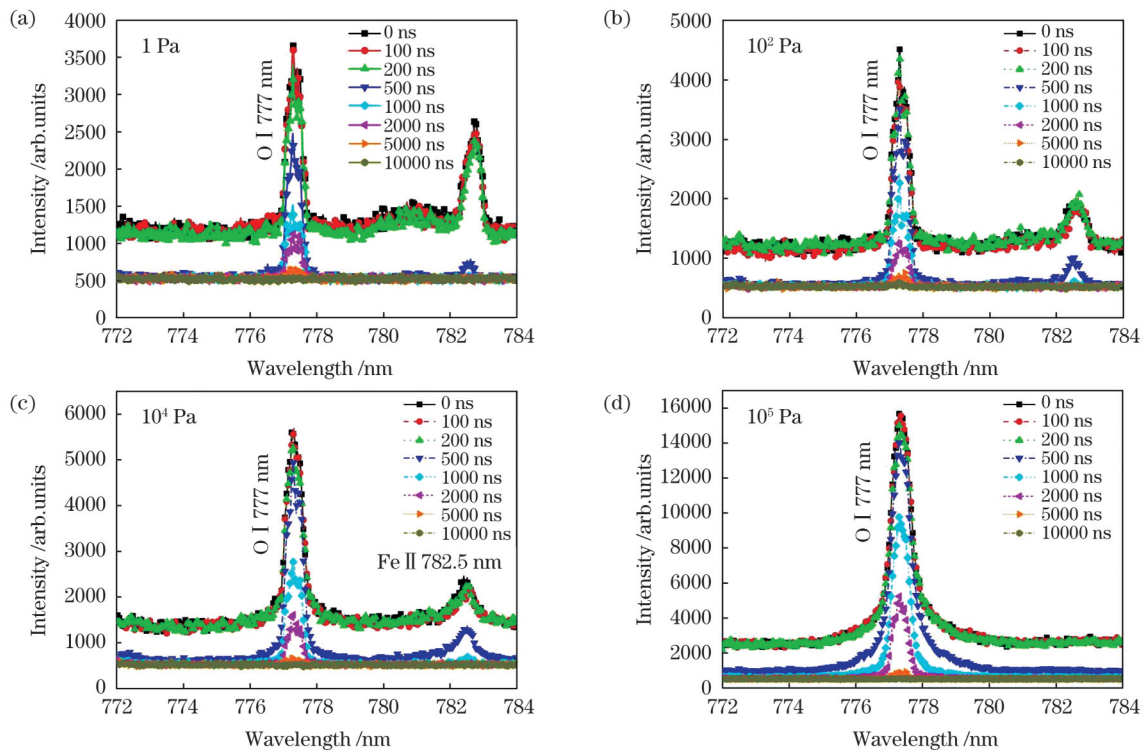


图 6 不同环境气压下氧元素光谱的延迟时间特性。(a) 1 Pa; (b) 10^2 Pa; (c) 10^4 Pa; (d) 10^5 Pa

Fig. 6 Spectral delay time characteristics of element O at different ambient pressures. (a) 1 Pa; (b) 10^2 Pa; (c) 10^4 Pa; (d) 10^5 Pa

从图 6(b)~(d)中可以发现氧元素的特征原子谱线 O I 777 nm 的光谱在 0~200 ns 的延迟时间内几乎重合,这表明 O I 777 nm 光谱在此范围内几乎不受延迟时间的影响。这是因为环境气体中水汽分子内部的 H—O 键和氧气分子内部的 O=O 键的分子键能较

低,分别只有 464 kJ/mol 和 498 kJ/mol^[22],尽管激光等离子体温度随延迟时间快速下降,但在 0~200 ns 的延迟时间内等离子体温度依然可以克服 H—O 键和 O=O 键的键能,使得氧元素可以被进一步激发,产生 O I 777 nm 辐射,所以氧元素特征原子谱线 O I

777 nm 的光谱强度在 0~200 ns 的延迟时间内几乎不随延迟时间变化。除此之外,在此波长范围内还可以观察到杂质元素铁的离子辐射谱线 Fe II 782.5 nm,但是相同条件下不同位置处该谱线的光谱强度差异巨大。同时还可以发现,当环境气压为 10^5 Pa 时,铁元素离子辐射谱线 Fe II 782.5 nm 消失。由于靶材为紫铜,铁元素为其内部的主要杂质,因此此现象可能是杂质铁元素在屏蔽罩上分布不均匀造成的。

图 7 给出了环境气体中氢元素的特征原子谱线 H I 656.2 nm 在不同气压和不同延迟时间下的光谱图,其中位于波长 649.4 nm 和 654.8 nm 处的两条谱线(标注为 Line 1 和 Line 2)分别是 Cu I 324.7 nm 和 Cu I 327.4 nm 的二次主极大光谱,是由光谱仪光栅的固有属性造成的,在此不予讨论。由图 7(a)可以看出,当环境气压为 1 Pa 时,特征谱线 H I 656.2 nm

的光谱强度极其微弱;当延迟时间不超过 500 ns 时,仅可以看到一个小突起;当延迟时间增加至 1000 ns 时,光谱基本无法被探测到。这表明在此气压下氢元素的原子辐射寿命不超过 1000 ns。随着环境气压升高,氢元素的原子谱线变得越来越明显,而且原子辐射寿命也有较大幅度的提高。当环境气压为 1 Pa 时,氢元素的原子辐射寿命在 1000 ns 左右;当环境气压升至 10^4 Pa 时,其辐射寿命增加至 5000 ns 左右;当环境气压升至 10^5 Pa 时,辐射寿命增至 10000 ns。与氧元素相似,环境气压升高会使等离子体内部氢元素的粒子数密度增大,同时还会使等离子体受环境气体的限制作用增强,从而使得激光等离子体的温度更高^[12],更利于克服 H—O 键的分子键能,加剧氢元素粒子的碰撞,从而增加氢元素的原子辐射强度和原子辐射寿命。

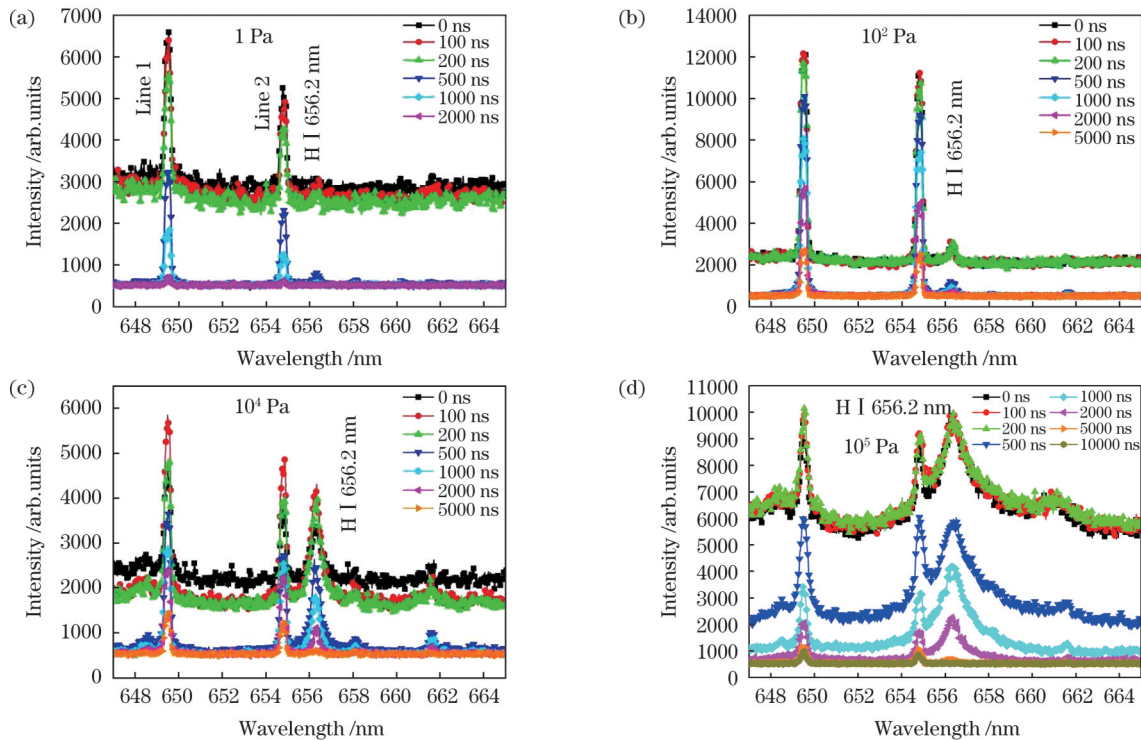


图 7 不同环境气压下氢元素光谱的延迟时间特性。(a) 1 Pa;(b) 10^2 Pa;(c) 10^4 Pa;(d) 10^5 Pa

Fig. 7 Spectral delay time characteristics of element O at different ambient pressures. (a) 1 Pa; (b) 10^2 Pa; (c) 10^4 Pa; (d) 10^5 Pa

分析图 7(b)~(d)可以发现,在 10^2 ~ 10^5 Pa 气压范围内,0、100、200 ns 三个延迟时间下特征原子辐射谱线 H I 656.2 nm 的光谱基本重合。说明在此范围内延迟时间对原子辐射谱线 H I 656.2 nm 的光谱无明显影响,这一点与氧元素相似。这是因为环境气体中水汽分子的 H—O 键能较低,仅为 464 kJ/mol^[22],在 0~200 ns 的延迟时间内,尽管激光等离子体温度随延迟时间快速下降^[10],但依然可以克服 H—O 键的键能,使得延迟时间在此范围内对氢元素特征原子谱线 H I 656.2 nm 的激发无明显影响。另外,相较于铜、氮和氧三种元素,氢元素的谱线展宽最为明显。这可能

是因为氢元素的粒子(包括离子、中性粒子)质量远小于铜、氮、氧三种元素的粒子质量,导致氢元素粒子在等离子体内部与其他重粒子碰撞时速度变化得更加剧烈,能级展宽相较于铜、氮、氧三种重型元素更宽。此外,如图 7(c)所示,随着环境气压升至 10^4 Pa,开始出现杂质元素的谱线,例如铁元素的原子辐射谱线 Fe I 658.1 nm 和钴元素的离子辐射谱线 Co II 661.5 nm。

图 8(a)~(c)给出了全气压(10^{-2} ~ 10^5 Pa)下环境气体中氢元素的特征原子谱线 H I 656.2 nm、氮元素的特征原子谱线 N I 744.2 nm 和氧元素的特征原子谱线 O I 777 nm 的光谱强度随延迟时间的变化,

图 8(e)~(f) 给出了上述三条特征原子谱线的光谱强度随环境气压的变化。由图 8(a) 可以看出, 在环境气压为 10^5 Pa 时, 随着延迟时间由 0 ns 增至 200 ns, 谱线 H I 656.2 nm 的光谱强度略微升高。而由图 7 所示光谱图可以发现氢元素的特征原子光谱在 0~200 ns 的延迟时间内几乎不受延迟时间的影响, 故而可知是测量误差以及等离子体不稳定性共同作用导致了光谱强度略微升高。此外, 在全气压范围内 (即气压从 10^{-2} Pa 到 10^5 Pa), 当延迟时间超过 200 ns 后, 谱线 H I 656.2 nm 的光谱强度随延迟时间延长急剧下降, 但下降速度逐渐减慢。由图 8(b)、(c) 可以看出, 氮元素的特征谱线 N I 744.2 nm 和氧元素的特征谱线 O I 777 nm 的光谱强度随延迟时间的变化规律与 H I 656.2 nm 随延迟时间的变化规律相似, 但谱线 N I 744.2 nm 的光谱强度随时间下降的速度更快, 谱线 H I 656.2 nm 的光谱强度下降的速度次之, 下降速度最慢的是谱线 O I 777 nm。这是因为氮气分子内部 N≡N 键的键能为 945 kJ/mol, 几乎是水汽分子中 H—O 键键能 (464 kJ/mol) 和氧气分子中 O=O 键键能 (498 kJ/mol) 的两倍^[22], 而激光等离子体内部元素产生原子辐射首先要克服分子内部的分子键能^[6]; 随着激光等离子体持续时间延长, 等离子体内部

温度急剧下降^[24-25], 相比 O=O 键和 H—O 键, N≡N 键需要更高的等离子体温度来克服分子间的键能, 所以在很短的延迟时间内等离子体内部温度就下降到无法克服 N≡N 键能的状态, 表现出来的就是相比于特征原子谱线 H I 656.2 nm 和 O I 777 nm, N I 744.2 nm 谱线的光谱强度随延迟时间增加下降得更快。特征原子谱线 O I 777 nm 由于跃迁概率略大于 H I 656.2 nm^[26], 且能级差更小, 在激光等离子体内部更容易发生辐射, 因此谱线 O I 777 nm 的下降速度略慢于谱线 H I 656.2 nm。图 8(d) 给出了氢元素的特征原子谱线 H I 656.2 nm 的光谱强度随环境气压的变化, 可以发现光谱强度随着环境气压的升高而单调增强, 当环境气压从 10^4 Pa 升至 10^5 Pa 时, 光谱强度迅速增大。这主要是因为环境气压升高导致环境气体中水汽和氧气的分子密度增大, 有更多的氧元素粒子参与激光诱导等离子体过程^[27-28], 产生更强的激光等离子体辐射; 此外, 环境气体粒子数密度的增大还会使环境气体对等离子体的限制作用增强, 导致等离子体密度、电子温度升高^[10,12], 等离子体内部粒子间可以进行更加频繁的碰撞激发, 进一步增强了等离子体的光谱强度。氮、氧元素的光谱强度随环境气压的变化与氢元素相同, 如图 8(e)、(f) 所示。

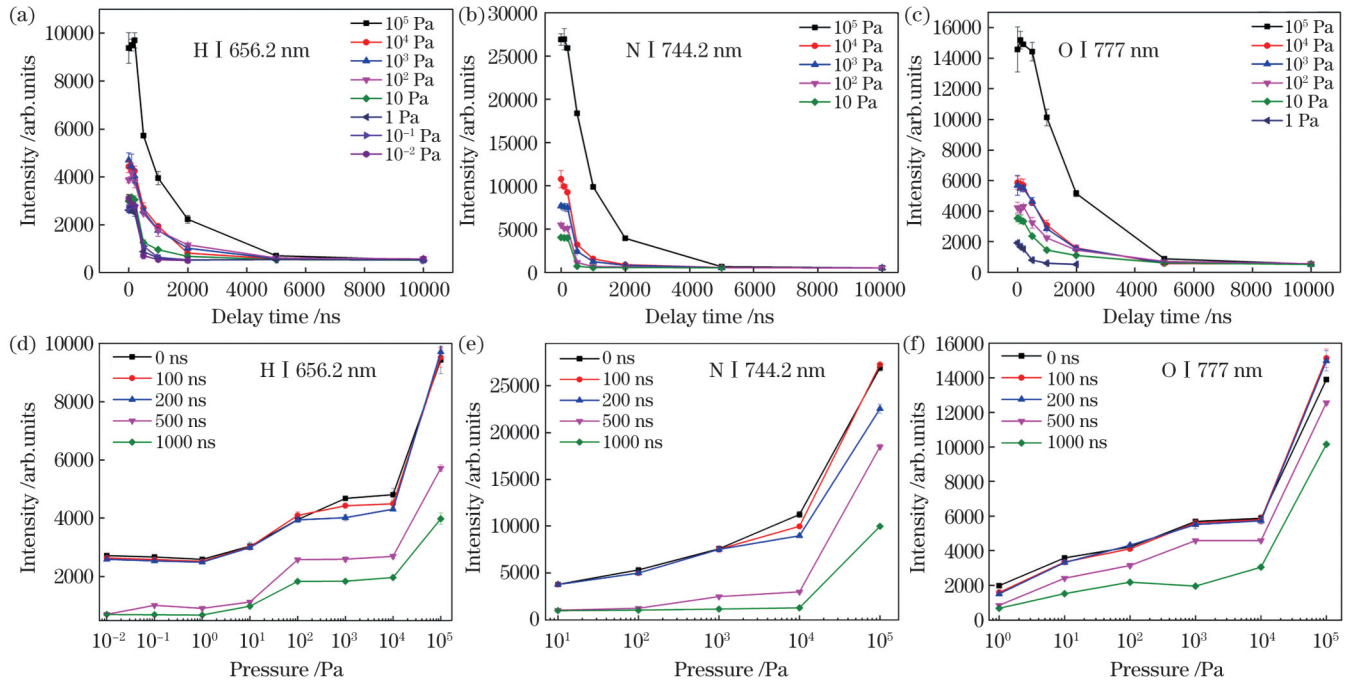


图 8 氢、氮、氧三种元素的原子辐射强度随延迟时间和环境气压的变化

Fig. 8 Variations of atomic radiation intensity of H, N, and O elements with delay time and ambient pressure

图 9 给出了 H I 656.2 nm、N I 744.2 nm 和 O I 777 nm 三条特征原子谱线的信噪比随延迟时间的变化, 可以发现三条特征原子谱线的信噪比均表现为先上升后下降的趋势。文献[10,29]分析了靶材元素信噪比的时间分辨率特性, 也得到了相同的结论。这是因为随着延迟时间增加, 激光等离子体辐射快速

减弱, 但特征光谱减弱的速度比连续背景辐射更慢, 所以气体元素的特征光谱表现出了信噪比先上升后下降的趋势。由图 9(a) 可以看出: 在 10^{-2} Pa 的环境气压下, 氢元素特征谱线 H I 656.2 nm 的信噪比在延迟时间为 500 ns 时达到了最大, 为 4.1; 从整体上看, 随着环境气压升高, 信噪比逐渐增大。由图 9(b) 可以看出:

对于氮元素的原子特征谱线 N I 744.2 nm 来说,最大信噪比出现在环境气压为 10^5 Pa、延迟时间为 1000 ns 时,达到了 8.5;当环境气压低于 10^5 Pa 时,信噪比急剧下降,最大信噪比仅为 2.6。对于图 9(c) 中所示的原子特征谱线 O I 777 nm 来说,其信噪比在不同气压下随延迟时间的变化规律与 H I 656.2 nm、N I 744.2 nm 大致相同,不同的是,谱线 O I 777 nm

的信噪比最大可以达到 19。这是因为激光等离子体中氧元素的原子辐射衰减速度相较于氮元素和氢元素更慢,所以氧元素的原子辐射强度在延迟时间为 1000 ns 时依然保持在较高水平,而激光等离子体的连续背景辐射随延迟时间增加快速衰减,且衰减速度相较于特征原子辐射更快,在延迟时间为 1000 ns 时就已衰减至极低水平。

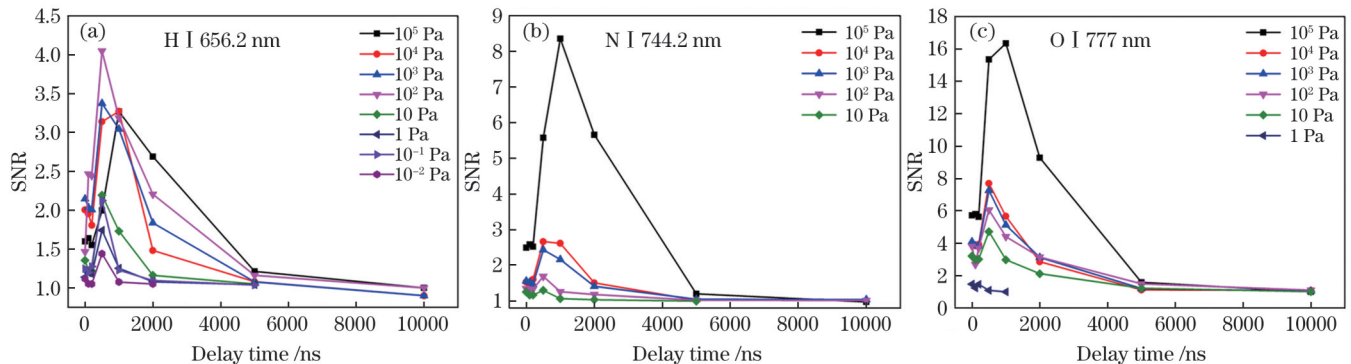


图 9 氢、氮、氧元素的原子谱线信噪比随延迟时间的变化

Fig. 9 Variation of atomic line signal-to-noise ratio (SNR) of H, N and O elements against delay time

4 结 论

本文从光谱辐射的角度对不同环境气压下的激光等离子体随时间演化的特性进行研究,主要针对靶材料中铜元素的特征原子谱线 Cu I 515.3 nm、Cu I 521.8 nm,环境气体中氢元素的特征原子谱线 H I 656.2 nm,氮元素的特征原子谱线 N I 742.3 nm、N I 744.2 nm、N I 746.8 nm,以及氧元素的特征原子谱线 O I 777 nm 进行研究。研究结果表明:铜元素的特征光谱强度随环境气压变化的规律存在明显的区间效应,不随环境气压单调变化。这与真空中激光等离子体成像分析^[30]的结论相同。氮、氧、氢三种气体元素的光谱强度随着环境气压升高单调增强,主要是因为环境气压的升高直接导致环境气体中气体元素的粒子密度增大,使得参与激光诱导等离子体过程的气体元素粒子数增多^[27-28],从而增强了光谱强度;另外,环境气体粒子数密度的增加直接导致环境气体对等离子体的限制作用增强,限制了等离子体的膨胀,使得激光等离子体温度升高、电子密度增大,从而增强了光谱强度。此外,研究中还发现不同气体元素的特征光谱强度随着延迟时间变化的规律大致相同,即:随着延迟时间增加先快速下降(其中氮元素特征原子光谱强度下降得最快,氧元素特征原子光谱强度下降最慢),之后下降速度逐渐减慢。氧和氢元素因为分子键能较低,在等离子体形成的初始阶段(本实验中的 0~200 ns 延迟时间范围内)不受延迟时间的影响。各气压下气体元素的特征光谱信噪比随延迟时间的变化趋势是先增大再减小,文献[10,29]对靶材元素进行分析得到了相同的结果。实验结果还显示,各元素最大信噪比对应

的延迟时间并不完全一致。这是因为气体元素的分子键能不同,导致气体元素原子辐射的衰减速率不一致,最大信噪比出现的时间不一致。O I 777 nm 谱线的最大信噪比可以达到 19,远高于氮元素和氢元素。

参 考 文 献

- [1] Krüger A L, Nicolodelli G, Villas-Boas P R, et al. Quantitative multi-element analysis in soil using 532 nm and 1064 nm lasers in LIBS technique[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2020, 40(6): 1417-1427.
- [2] 孙兰香, 王文举, 齐立峰, 等. 基于激光诱导击穿光谱技术在线监测碳纤维复合材料激光清洗效果[J]. 中国激光, 2020, 47(11): 1111033.
Sun L X, Wang W J, Qi L F, et al. Online monitoring of laser cleaning effect of carbon fiber composite materials based on laser-induced breakdown spectroscopy technology[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(11): 1111033.
- [3] 谢涓, 闫凯, 康志忠, 等. “祝融号”火星车多光谱相机岩矿类型识别的地面验证研究[J]. 遥感学报, 2021, 25(7): 1385-1399.
Xie J, Yan K, Kang Z Z, et al. Verification study for the mineral and rock identification using multispectral camera of the “Zhurong” Mars Rover on the earth[J]. National Remote Sensing Bulletin, 2021, 25(7): 1385-1399.
- [4] Guan Z L, Zhang Z J, Du B Y, et al. A non-flammable zwitterionic ionic liquid/ethylene carbonate mixed electrolyte for lithium-ion battery with enhanced safety[J]. Materials, 2021, 14(15): 4225.
- [5] Modlitbová P, Farka Z, Pastucha M, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy as a novel readout method for nanoparticle-based immunoassays[J]. Microchimica Acta, 2019, 186(9): 629.
- [6] Wang X H, Yuan H, Liu D X, et al. A pilot study on the vacuum degree online detection of vacuum interrupter using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2016, 49: 44LT01.
- [7] Wei W F, Wu J, Li X W, et al. Study of nanosecond laser-produced plasmas in atmosphere by spatially resolved optical emission spectroscopy[J]. Journal of Applied Physics, 2013, 114(11): 113304.
- [8] Shaikh N M, Kalhor M S, Hussain A, et al. Spectroscopic

- study of a lead plasma produced by the 1064 nm, 532 nm and 355 nm of a Nd : YAG laser[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2013, 88: 198-202.
- [9] Freeman J R, Harilal S S, Diwakar P K, et al. Comparison of optical emission from nanosecond and femtosecond laser produced plasma in atmosphere and vacuum conditions[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2013, 87: 43-50.
- [10] Wu D, Sun L Y, Liu J M, et al. Parameter optimization of the spectral emission of laser-induced tungsten plasma for tokamak wall diagnosis at different pressures[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2021, 36(6): 1159-1169.
- [11] 刘莉. 气压对激光诱导击穿光谱检测性能的影响研究[J]. 应用激光, 2015, 35(5): 588-592.
- Liu L. Investigation of the effects of atmospheric pressure on the performance of laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Applied Laser, 2015, 35(5): 588-592.
- [12] Kautz E J, Yeak J, Bernacki B E, et al. The role of ambient gas confinement, plasma chemistry, and focusing conditions on emission features of femtosecond laser-produced plasmas[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2020, 35(8): 1574-1586.
- [13] Farid N, Harilal S S, Ding H, et al. Dynamics of ultrafast laser plasma expansion in the presence of an ambient[J]. Applied Physics Letters, 2013, 103(19): 191112.
- [14] 宁日波, 李传祥, 李倩, 等. 不同气压下激光诱导击穿 Cu 合金等离子体光谱自吸收现象研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(11): 3546-3549.
- Ning R B, Li C X, Li Q, et al. Study on self-absorption of Cu plasma spectrum by laser induced breakdown in alloy at different pressure[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(11): 3546-3549.
- [15] 陈金忠, 史金超, 郭庆林, 等. 高压 Ar 气对激光诱导 Cu 等离子体电子温度的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(6): 1047-1050.
- Chen J Z, Shi J C, Guo Q L, et al. Effects of argon atmosphere at high pressure on electron temperature of laser-induced Cu plasmas[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27(6): 1047-1050.
- [16] Yoon S, Choi H W, Kim J. Analysis of changes in spectral signal according to gas flow rate in laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Applied Sciences, 2021, 11(19): 9046.
- [17] Gounder J D, Kutne P, Meier W. Development of a laser-induced plasma probe to measure gas phase plasma signals at high pressures and temperatures[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2012, 74/75: 66-73.
- [18] Yuan H, Gojani A B, Gornushkin I B, et al. Dynamics of laser-induced plasma splitting[J]. Optics and Lasers in Engineering, 2020, 124: 105832.
- [19] Yuan H, Gojani A B, Gornushkin I B, et al. Investigation of laser-induced plasma at varying pressure and laser focusing[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2018, 150: 33-37.
- [20] Yuan H, Gornushkin I B, Gojani A B, et al. Laser-induced plasma imaging for low-pressure detection[J]. Optics Express, 2018, 26(12): 15962-15971.
- [21] 袁欢, 柯伟, 王小华, 等. 基于激光诱导等离子体光路复用技术的真空开关真空度检测研究[J]. 高电压技术, 2022, 48(3): 1160-1167.
- Yuan H, Ke W, Wang X H, et al. Vacuum degree detection of vacuum switch based on laser induced plasma optical path multiplexing[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(3): 1160-1167.
- [22] Haynes W M. Handbook of chemistry and physics[M]. 95th ed. Boca Raton: CRC Press, 2014.
- [23] LaHaye N L, Harilal S S, Phillips M C. Early- and late-time dynamics of laser-produced plasmas by combining emission and absorption spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2021, 179: 106096.
- [24] Shaikh N M, Hafeez S, Baig M A. Comparison of zinc and cadmium plasma parameters produced by laser-ablation[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2007, 62(12): 1311-1320.
- [25] Wu D, Sun L Y, Hai R, et al. Influence of transverse magnetic field on plume dynamics and optical emission of nanosecond laser produced tungsten plasma in vacuum[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2020, 169: 105882.
- [26] NIST. Atomic spectroscopy databases[EB/OL]. (2009-06-26) [2021-05-06]. <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectroscopy-databases>.
- [27] 李明亮, 戴宇佳, 秦爽, 等. LIBS 分析模型对铝合金定量分析精度的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(2): 587-591.
- Li M L, Dai Y J, Qin S, et al. Influence of LIBS analysis model on quantitative analysis precision of aluminum alloy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2022, 42(2): 587-591.
- [28] 邱苏玲, 李安, 王宪双, 等. 基于激光诱导击穿光谱的矿石中铁含量的高准确度定量分析[J]. 中国激光, 2021, 48(16): 1611002.
- Qiu S L, Li A, Wang X S, et al. High-accuracy quantitatively analysis of iron content in mineral based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(16): 1611002.
- [29] Fu Y T, Hou Z Y, Li T Q, et al. Investigation of intrinsic origins of the signal uncertainty for laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2019, 155: 67-78.
- [30] George S, Kumar A, Singh R K, et al. Fast imaging of laser-blow-off plume: lateral confinement in ambient environment[J]. Applied Physics Letters, 2009, 94(14): 141501.

Effect of Ambient Pressure on Spectral Time Resolution Characteristics of Target and Air Elements in Laser-Induced Plasma

Wang Jun¹, Zhong Jianying¹, Ke Wei², Yang Fan¹, Zhao Xiaomin¹, Hu Jinxi¹, Yuan Huan^{2*},
Yang Aijun², Wang Xiaohua², Rong Mingzhe²

¹Technology Centre of Pinggao Group Co. Ltd., Pingdingshan 467001, Henan, China;

²School of Electrical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi, China

Abstract

Objective Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) technology has attracted the attention of numerous researchers since its inception. It has been widely used in material analysis owing to its advantages such as high detection speed, small sample damage, no sample preparation, and online analysis. It has applications in fields such as material detection, element analysis, deep space exploration, and various other fields. However, current studies on LIBS mainly focus on the LIBS signals of target material

elements, and there is little analysis of the LIBS signals of environmental gas elements. In the laser-induced plasma process, the high-energy pulse laser will not only excite the target material elements but the ambient gas elements near the target surface will also be excited by the high-energy pulse laser, resulting in a unique LIBS signal of the ambient gas elements. Therefore, the laser-induced plasma process is related to not only the target material elements but also environmental gas elements. The laser plasma expands rapidly after it is generated and interacts with the ambient gas during the expansion process. The plasma expansion process is significantly influenced by the types of gases and air pressure environments. High-pressure ambient gases restrict the expansion of the plasma and affect its spectral radiation. Both the laser-induced plasma and the plasma expansion processes can be significantly impacted by ambient gas. The variation in the target element LIBS and the gas element LIBS signal with air pressure and delay time is of major significance for understanding the influence of ambient gas on laser-induced plasma.

Methods Nd:YAG laser with wavelength of 1064 nm and pulse width of 10 ns was used to irradiate Cu target without O and with Cr, Fe, Cr elements to generate plasma. The pulse laser energy and repetition frequency were set to 50 mJ and 1 Hz, respectively. Pulsed laser was reflected by two mirrors and then focused by a focal lens with a focal length of 100 mm on Cu target in the vacuum cavity. Mechanical and molecular pumps were used to realize the experimental vacuum degree of 5.5×10^{-5} – 1.0×10^5 Pa. The characteristic spectra of the target elements Cu, N, H, and O in laser plasma were analyzed by collecting plasma spectra from the normal direction of the laser incident plane. The variation in the characteristic spectra of the target element Cu and gas elements N, H, and O in the laser plasma with ambient pressure and delay time was studied.

Results and Discussions The experimental results show that the spectral intensity of the characteristic line Cu I 521.8 nm does not show a monotonic relationship with the ambient pressure, and there is an obvious interval effect, as shown in Fig. 4. The spectral intensity decreases with the ambient pressure in the range of 10^{-2} –1 Pa, increases with the ambient pressure in the range of 1– 10^4 Pa, and decreases again with the increase in ambient pressure in the range of 10^4 – 10^5 Pa. The radiation lifetime of the characteristic line Cu I 521.8 nm is analyzed, and the results show that the radiation lifetime of the characteristic line Cu I 521.8 nm increases with the ambient pressure. As shown in Fig. 8, the spectral intensities of the characteristic spectra of the gaseous elements N, H, and O are monotonically related to the ambient pressure. The spectral intensities of the characteristic spectra of the gas elements increase monotonically with the ambient pressure owing to the increase in the particle number density of the ambient gas and the enhancement of the restriction effect of the ambient gas. However, the characteristic spectral intensities of the gas elements N, H, and O have different attenuation rates with delay time owing to the different molecular bond energies of different gas elements. Among them, the characteristic spectral intensities of N have the fastest attenuation with the delay time, followed by H, and O has the slowest attenuation. The results show that the radiation lifetime of the characteristic spectra of gaseous elements increases with an increase in atmospheric pressure. Furthermore, it is found that the lowest pressure at which the characteristic spectra of gaseous elements can be detected is not the same, in which the characteristic spectra of N can be detected only when the ambient pressure is greater than 10 Pa, while the characteristic spectra of H and O can be detected at a pressure of 10^{-2} Pa. The signal-to-noise rate (SNR) analysis of the gas element LIBS signal shows that the SNR of the N, H, and O gas element LIBS signal changes with the delay time in the same way, which increases first and then decreases with the delay time. However, the time required to obtain the maximum SNR of the gas-element LIBS signals is not completely consistent but is roughly between 500 ns and 1000 ns. The maximum SNR of the LIBS signals of each gas element is inconsistent at different ambient pressures, and the maximum SNR of the O element reached 19 when the air pressure was 10^5 Pa and the delay time was 1000 ns.

Conclusions This work can help understand the influence of ambient gas elements on laser plasma and on the optimization of the experimental parameters of LIBS technology.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; ambient pressure; spectral intensity; delay time; signal-to-noise ratio