

激光诱导等离子体光谱空间分布特性

孙晨薇^{1,2}, 步扬^{1,2*}, 王远航^{1,2}, 吴芳^{1,2}, 蔡亚超^{1,3}, 王向朝^{1,2}¹中国科学院上海光学精密机械研究所信息光学与光电技术实验室, 上海 201800;²中国科学院大学材料与光电研究中心, 北京 100049;³上海大学物理系, 上海 200444

摘要 激光波长和激光入射角是影响激光诱导等离子体空间分布和光谱强度空间分布特性的重要因素。基于流体动力学和 SAHA 方程, 仿真了激光诱导等离子体的二维空间演化过程, 研究了激发等离子体的辐射光谱空间分布特性及激光波长、入射角度等参数对等离子体特征谱线空间分布特性的影响。研究结果表明: 波长为 1064 nm 的激光在不同延时条件下, 最佳激光入射角度均为 0°。当入射角度为 0° 时, 所激发的等离子体辐射在不同的探测角度处均有较强的光谱信号, 且在 100, 500, 1000 ns 延时条件下, 最佳探测角分别为 ±41°、±11° 和 ±12°。对于不同的波长, 当延时分别为 100 ns 和 500 ns 且激光以 0° 入射时, 长波长激光所激发的等离子体光谱在不同探测角处的强度均强于短波长激光。当延时为 100 ns 时, 1064 nm 波长激光所激发的光谱在最佳探测角位置的强度约为 532 nm 和 266 nm 波长激光所激发的光谱在各自最佳探测角位置强度的 2 倍。随着探测角绝对值的减小, 等离子体辐射光谱强度先增大, 到达最佳探测角后强度再减小。入射波长分别为 532 nm 和 1064 nm 的激光诱导击穿光谱实验结果验证了仿真结果。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 等离子体; 特征谱线; 空间分布; 最佳探测角; 最佳入射角

中图分类号 O433.4

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.2130001

Spatial Characteristics of Spectral Intensity of Laser Induced Plasma

Sun Chenwei^{1,2}, Bu Yang^{1,2*}, Wang Yuanhang^{1,2}, Wu Fang^{1,2}, Cai Yachao^{1,3}, Wang Xiangzhao^{1,2}¹Laboratory of Information Optics and Opto-Electronic Technology, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;²Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;³Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, China

Abstract Laser wavelength and incident angle are important factors that influence the spatial distribution and spectral intensity of laser-induced plasma. Based on the fluid dynamics and SAHA equation, this paper simulates the two-dimensional spatial distribution of laser-induced plasma, calculates the spatial distribution of radiation spectrum of the excited plasma, and studies the influences of laser incident angle, wavelength and other parameters on the spatial distribution characteristics of plasma characteristic spectral lines. The research results show that that 0° is the best incident angle for 1064 nm laser with different delay conditions. When the incident angle is 0°, the excited plasma radiation has stronger spectral signals at different detection angles. Moreover, the optimal detection angles are ±41°, ±11° and ±12° at 100 ns, 500 ns and 1000 ns delay conditions, respectively. For different wavelengths, when the delay time is 100 ns or 500 ns and the laser is incident at 0°, the intensity of plasma spectrum excited by 1064 nm laser at each detection angle is stronger compared that by a short wavelength laser. When the time delay is 100 ns, the intensity of the plasma spectrum excited by the 1064 nm laser at the optimal

收稿日期: 2021-04-06; 修回日期: 2021-05-08; 录用日期: 2021-05-24

基金项目: 上海市科委项目(18511104500)

通信作者: *buyang@siom.ac.cn

detection angle is approximately twice that by 532 nm or 266 nm laser at each optimal detection angle. With the decrease of the absolute value of the detection angle, the spectral intensity of the plasma radiation first increases and then decreases at the optimal detection angle. The simulation results are verified by the laser induced breakdown spectroscopy experimental results with incident wavelengths of 532 nm and 1064 nm, respectively.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; plasma; characteristic spectral line; spatial distribution; optimal detection angle; optimal incidence angle

OCIS codes 300.6365; 140.3440

1 引言

激光诱导击穿光谱(Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)技术利用激光烧蚀待测样品表面,激发产生等离子体,通过分析等离子体辐射光谱的特征谱线,可对样品元素进行定性和定量分析。该技术具有样品制备简单、可实时分析、原位检测、灵敏度高等特点,已被应用于土壤元素分析^[1]、环境污染检测^[2]、生物医学^[3]、金属检测^[4]、矿物分析^[5]、食品安全^[6]等领域。

研究者通过数值仿真与模拟 LIBS 演化过程,研究了不同初始参数对光谱信号的影响。Nosrati 等^[7]建立了双脉冲激光束烧蚀和辐射模型,并与单脉冲激光束烧蚀和辐射进行了比较。Shabanov 等^[8]建立了轴对称激光诱导等离子体的动力学模型,研究了等离子体的状态方程、辐射传递、各种输运现象(黏度、热导率、扩散)对光谱强度的影响。Aghaei 等^[9]提出了一种一维纳秒脉冲激光烧蚀铜的热模型,通过求解靶内热传导方程和等离子体的流体动力学方程,可预测光谱特征谱线的最佳探测时间和探测距离。现有研究主要侧重探讨激光等离

子体演化和辐射模型及探测距离等参数对等离子体辐射特性的影响,而关于激光波长和入射角度与光谱强度空间分布的关系、LIBS 最佳入射角与最佳探测角的研究鲜有报道。

本文基于流体动力学和 SAHA 方程,建立了二维仿真模型,模拟了激光烧蚀靶材产生的等离子体演化过程,仿真了辐射光谱的特征谱线。以 Al 396.1 nm 处的特征谱线强度作为参考,研究了不同延时条件下,激光的入射角度和波长对特征谱线强度空间分布特性的影响,分析了不同波长激光入射下激发的等离子体特征谱线的最佳入射角度和最佳探测角度。

2 基本原理

激光与固体相互作用时,激光能量经过逆韧致辐射被电子吸收,之后能量向离子发生转移,电子、离子和辐射场之间发生能量交换,在一定时间内,局部区域的离子、电子和辐射场温度达到热平衡^[10]。因此,激光与固体之间的相互作用可近似看作是一个流体动力学过程。

流体动力学的能量守恒方程^[11]为

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho e_{\text{ion}}) + \nabla \cdot (\rho e_{\text{ion}} \mathbf{v}) + P_{\text{ion}} \nabla \cdot \mathbf{v} = \rho \frac{c_{v,\text{ele}}}{\tau_{\text{ei}}}(T_{\text{ele}} - T_{\text{ion}}), \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho e_{\text{ele}}) + \nabla \cdot (\rho e_{\text{ele}} \mathbf{v}) + P_{\text{ele}} \nabla \cdot \mathbf{v} = \rho \frac{c_{v,\text{ele}}}{\tau_{\text{ei}}}(T_{\text{ion}} - T_{\text{ele}}) - \nabla \cdot \mathbf{q}_{\text{ele}} + Q_{\text{abs}} - Q_{\text{emis}} + Q_{\text{las}}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho e_{\text{rad}}) + \nabla \cdot (\rho e_{\text{rad}} \mathbf{v}) + P_{\text{rad}} \nabla \cdot \mathbf{v} = \nabla \cdot \mathbf{q}_{\text{rad}} - Q_{\text{abs}} + Q_{\text{emis}}, \quad (3)$$

式中: \mathbf{v} 为平均流体速度; ρ 为总质量密度; P_{ion} 为离子压力; P_{ele} 为电子压力; $c_{v,\text{ele}}$ 为电子热容; τ_{ei} 为离子/电子平衡时间; Q_{abs} 为辐射总吸收引起的电子内能的增加量; Q_{emis} 为辐射总发射引起的电子内能的减少量; e_{ele} 和 e_{ion} 分别为电子和离子的比内能; T_{ele} 和 T_{ion} 分别为电子和离子的温度; \mathbf{q}_{ele} 为电子热传导的热流; \mathbf{q}_{rad} 为辐射传导的热流; Q_{las} 为激光加热的能量源; e_{rad} 为辐射场的比内能; P_{rad} 为辐射压力。其中,对于不同的能群 g ,有

$$\frac{\partial u_g}{\partial t} = \nabla \cdot \mathbf{q}_{\text{rad},g} - Q_{\text{abs},g} + Q_{\text{emis},g}, g = 1, 2, \dots, N_g, \quad (4)$$

$$\begin{cases} Q_{\text{abs}} = \sum_{g=1}^{N_g} Q_{\text{abs},g} \\ Q_{\text{emis}} = \sum_{g=1}^{N_g} Q_{\text{emis},g} \end{cases}, \quad (5)$$

$$\mathbf{q}_{\text{ele}} = -K_{\text{ele}} \nabla T_{\text{ele}}, \quad (6)$$

式中: K_{ele} 为关于密度、温度和材料性质的函数; u_g 为群速度。

在流体力学中, 利用欧拉方程表示的等离子体的演化^[12]为

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} = 0, \quad (7)$$

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} \mathbf{v} + \nabla P_{\text{tot}} = 0, \quad (8)$$

$$\frac{\partial \rho E_{\text{tot}}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho E_{\text{tot}} + P_{\text{tot}}) \mathbf{v} = Q_{\text{las}} - \nabla \cdot \mathbf{q}, \quad (9)$$

式中: P_{tot} 为离子、电子和辐射压力总和, 即

$$P_{\text{tot}} = P_{\text{ion}} + P_{\text{ele}} + P_{\text{rad}}. \quad (10)$$

E_{tot} 为总比能, 包括电子、离子和辐射场的比内能 (specific internal energy) 和比动能 (specific kinetic energy), 即

$$E_{\text{tot}} = e_{\text{ion}} + e_{\text{ele}} + e_{\text{rad}} + \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}. \quad (11)$$

\mathbf{q} 为总热通量, 即

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}_{\text{ele}} + \mathbf{q}_{\text{rad}}. \quad (12)$$

上述欧拉方程 (7)~(9) 式利用物质的状态方程 (EOS) 封闭求解。本文使用 PROPACEOS 模型计算靶材的状态方程^[13], 采用射线追踪算法^[14]模拟激光光线的传播和偏转。

若计算粒子的能级布居数满足玻尔兹曼分布, 则 a 能级电子总辐射光谱强度为

$$I = A_{a,b} \cdot h\nu_0 \cdot n_{i+1,a} \cdot f(\nu), \quad (13)$$

式中: $A_{a,b}$ 为从 a 能级到 b 能级的跃迁系数; $n_{i+1,a}$ 为 $i+1$ 电离态位于跃迁上能级 a 的粒子布居数; ν_0 为中心频率; h 为普朗克常量; ν 为频率; $f(\nu)$ 为多普勒分布函数^[15], 即

$$f(\nu) = \frac{c}{\nu_0} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left\{ - \left[\frac{m c^2}{2k_B T \nu_0} (\nu - \nu_0)^2 \right] \right\}, \quad (14)$$

式中: k_B 为玻尔兹曼常数; T 为温度; m 为发光粒子的质量; c 为光速。

粒子布居数 n_{i+1} 通过 SAHA 方程计算。局部热力学平衡状态下的等离子体满足 SAHA 方程表示的电离平衡关系^[16]:

$$\frac{n_{i+1} n_{\text{ele}}}{n_i} = \frac{U_{i+1}}{U_i} \cdot 2 \cdot \frac{(2\pi m_{\text{ele}} k_B T)^{3/2}}{h^3} \exp(-\chi_r/k_B T), \quad (15)$$

式中: χ_r 为修正后第 i 电离态的离子电离到第 $i+1$ 电离态的电离能; m_{ele} 为电子质量; n_i 为电离度为 i

的粒子的粒子数密度; n_{ele} 为电子数密度; U_i 为电离度为 i 的粒子的配分函数, 即

$$U_i = \sum_j (2 \times j_i + 1) \exp \left(- \frac{\Delta E_i}{k_B T} \right), \quad (16)$$

式中: j_i 为 i 能级角动量; ΔE_i 为组态平均能量。

n_i 和 n_{ele} 满足粒子数平衡和电荷平衡方程, 即

$$n = \sum_i n_i, \quad (17)$$

$$n_{\text{ele}} = \sum_i z_i n_i, \quad (18)$$

式中: z_i 为电离度为 i 的粒子的电荷数; n 为总粒子数密度。

等离子体在与强原子或离子跃迁相对应的频率下, 辐射损耗相对于总能量损失较小, 则光子穿越其平均自由程的时间比产生等离子体状态 (温度和数密度) 变化所需的时间要短得多, 可以用稳态辐射传输方程近似描述辐射损失^[17]。假设 s_1 和 s_2 是空间中的两点, s_1 处的光强为 I_0 , s_1 和 s_2 之间的吸收系数 κ 为常数, 则从 s_1 传输到 s_2 的光强 I' 为

$$I' = I_0 \exp \left(- \int_{s_1}^{s_2} \kappa dx \right), \quad (19)$$

式中: x 为传输路径的长度。

采用图 1 所示模型计算透镜收集的等离子体辐射光谱强度。

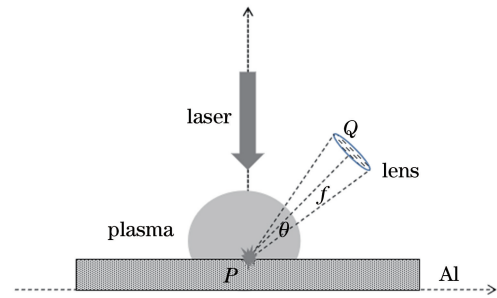


图 1 辐射传输采集示意图

Fig. 1 Schematic of radiative transfer acquisition

在图 1 中, P 为烧蚀中心点, θ 为透镜对 P 点的视场角。令 Q 为透镜上任一点, 对 PQ 两点之间的线段进行插值, 将 PQ 分为 d 段, 则 P 点光谱强度 I_P 经过衰减后, 到达 Q 点的特征谱线强度值 I'' 为

$$I'' = I_P \exp \left(- \sum_d \kappa_d \Delta s_d \right), \quad d = 1, 2, \dots, \quad (20)$$

式中: Δs_d 为传输距离; 吸收系数 κ_d ($d = 1, 2, \dots$) 为常数。

利用 (20) 式计算 P 点与 Q 点连线上任一点沿直线 PQ 传输到透镜的强度值, 并将计算值累加, 计算透镜上 Q 点收集到的辐射强度值, 最后对透镜上

所有点的辐射强度值进行计算并累加,获得探测镜组收集的光谱总强度。

本文基于 FLASH 程序,将激光诱导等离子体作为一个流体力学过程,结合上述能量守恒方程(1)~(3)式和欧拉方程(7)~(9)式来仿真等离子体的演化,得到等离子体数据;选择重要组态,使用相对论原子结构计算程序 GRASP^[18] 计算 Al 不同电离度粒子的激发组态及其能量,再利用 SAHA 方程计算等离子体的粒子布居数,进而计算等离子体辐射光谱,模拟光谱强度的空间分布。

3 分析与讨论

本文计算模型基于二维笛卡儿坐标系,如图 2 所示, α 为激光入射角($0^\circ \leq \alpha \leq 90^\circ$), β 为光谱探测角($-90^\circ \leq \beta \leq 90^\circ$,探测器在 Y 轴左侧时 β 为负,在 Y 轴右侧时 β 为正),靶材设置为固体铝靶,初始密度为 $2.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,位于坐标原点处,靶材厚度为 0.3 cm,半径为 2 cm。

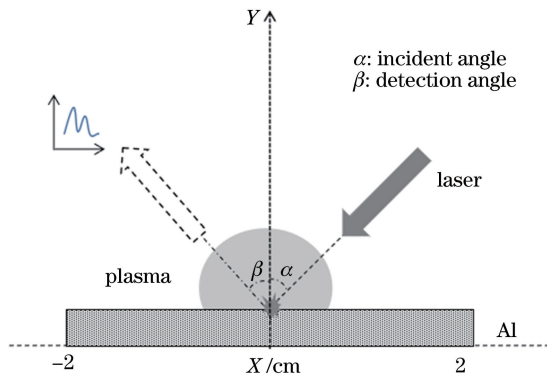


图 2 几何模型示意图

Fig. 2 Schematic of geometric model

设置激光参数:单脉冲能量为 50 mJ,脉宽为 6 ns,激光波长为 1064 nm,出射光斑 Φ 为 6 mm,聚焦后光斑 Φ_2 为 $30 \mu\text{m}$,入射角 α 为 0° 。探测角为 45° ,收集镜直径为 10 mm。光谱采集延时设置为 1000 ns。利用第 2 节中所述的模型模拟单脉冲激光烧蚀铝靶激发等离子体的时空分布,并计算 Al 在波长 391~399 nm 范围内的光谱,结果如图 3 所示。

在波长 391~399 nm 范围内,Al 的强特征谱线为 394.4 nm 和 396.1 nm。在 LIBS 实验中,一般选取元素特征谱线强度较强且谱线干扰与自吸收效应较弱位置处的光谱作为定性和定量分析的标准。根据实验结果,选择特征谱线 396.1 nm 作为本文

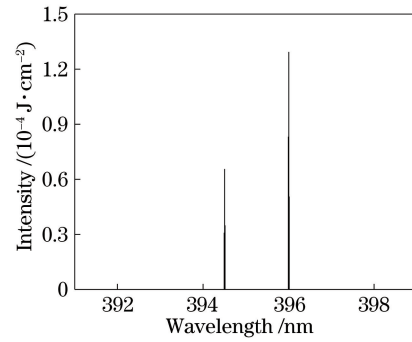


图 3 铝靶在波长 391~399 nm 范围内的仿真光谱
Fig. 3 Simulation spectrum of aluminum target in 391~399 nm wavelength range

研究的标准参考谱线。

3.1 激光入射角度对等离子体光谱强度空间分布特性的影响

设置延时为 1000 ns,激光波长为 1064 nm,当入射角分别为 0° 、 30° 、 45° 、 60° 时,激光激发等离子体的密度和温度分布如图 4 所示,其中实线箭头方向为激光入射方向。

由图 4 可知,激光从不同方向入射产生的等离子体的演化过程相似。激光诱导等离子体在膨胀过程中,会产生一个与激光入射方向相反的冲击波(图 4 中虚线箭头方向),冲击波在逆激光入射方向的膨胀速度较快,而在与激光传播方向垂直的四周膨胀速度较慢,因此等离子体在逆激光入射方向出现尖峰,整体呈半圆形^[19]。

激光入射方向会影响等离子体的形状、温度、密度等,进而影响等离子体辐射光谱强度的空间分布特性。当延时为 1000 ns、积分时间为 500 ns 时,不同角度入射激光激发的等离子体的光谱强度随探测角度的变化如图 5 所示。

当激光入射角为 0° 时,两侧对应探测角度位置,光谱强度呈对称分布;当激光斜入射时,探测角度在激光入射侧的光谱强度略弱于另一侧(差值小于 $5 \times 10^{-2} \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$)。激光以不同入射角入射时,光谱强度曲线的峰值位置不同,如表 1 所示,当入射角度为 0° 时,曲线峰值最高,为 $0.26 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

在实际检测过程中,光谱收集光学系统具有一定孔径。若收集镜组的有效孔径为 10 mm,且收集镜中心和烧蚀中心的连线与收集镜组平面垂直,利用第 2 节所述模型,计算特征光谱的强度峰值和对应探测角,计算结果如表 1 所示。

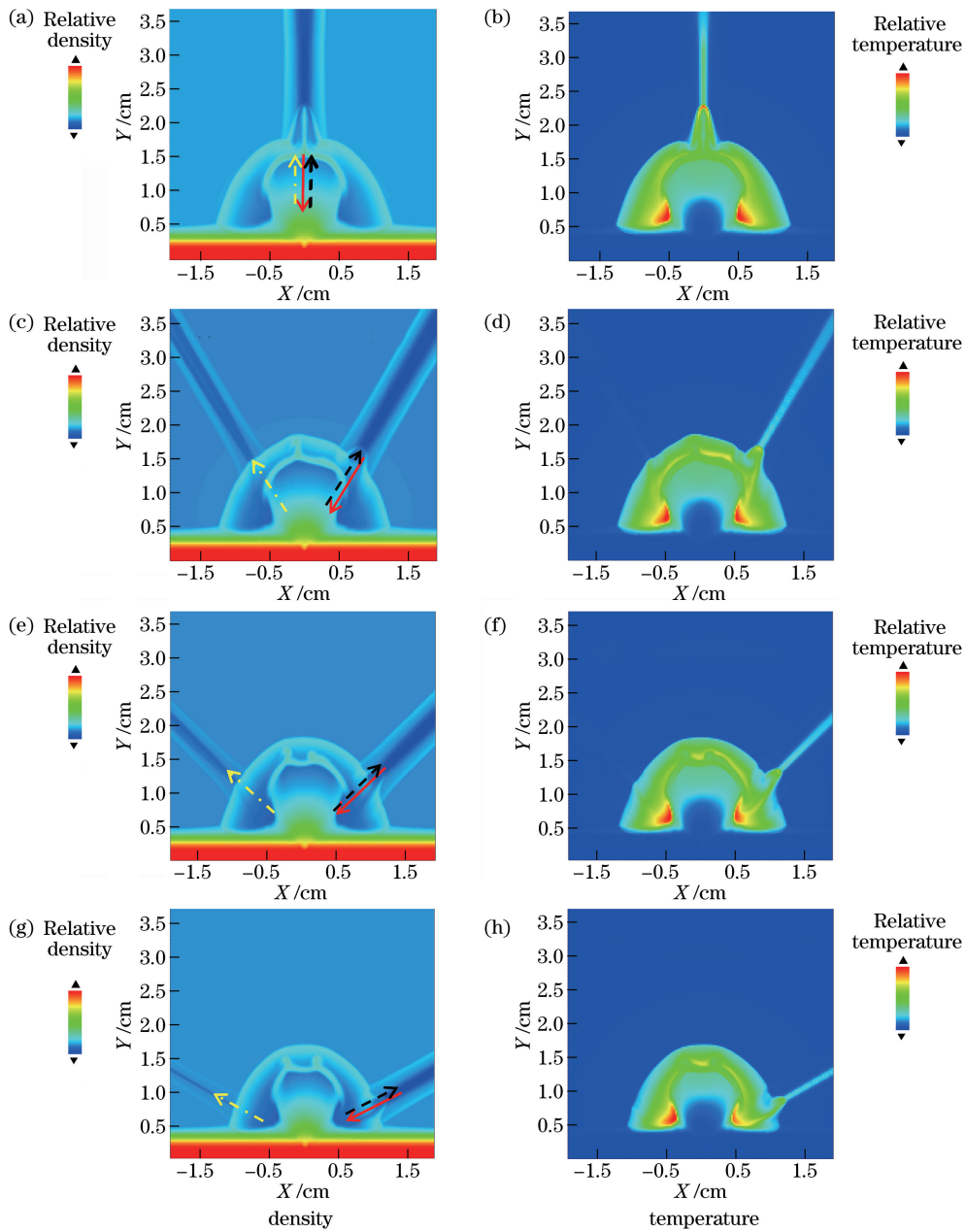


图 4 不同入射角度下激光诱导等离子体的粒子密度和电子温度的空间分布。(a)(b) 0°; (c)(d) 30°; (e)(f) 45°; (g)(h) 60°

Fig. 4 Spatial distributions of particle density and electron temperature in laser-induced plasma for each incident angle.

(a)(b) 0°; (c)(d) 30°; (e)(f) 45°; (g)(h) 60°

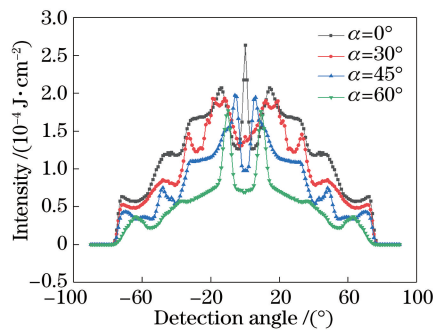


图 5 当延时为 1000 ns 时, Al 396.1 nm 处不同入射角度激光诱导等离子体的光谱强度随探测角度的变化

Fig. 5 Spectral intensity of laser-induced plasma for each incident angle versus detection angle at Al 396.1 nm and 1000 ns delay

表 1 不同入射角度激光诱导等离子体的特征谱线强度峰值

Table 1 Peak intensity value of characteristic spectral line of laser induced plasma for each incident angle

Laser incident angle / (°)	Collected by single point		Collected by lens	
	Peak position / (°)	Peak intensity / ($10^{-4} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Peak position / (°)	Peak intensity / ($10^{-4} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$)
0	0	2.64	±11	1.94
30	-11	1.93	-5	1.90
45	-5	1.97	0	1.47
60	-9	1.77	0	0.98

由表 1 可知,使用收集镜收集的光谱强度和单点收集的光谱强度在空间中的分布不同。利用直径为 10 mm 的透镜探测光谱,当入射角为 0°、30°、45°、60°时,入射激光激发等离子体的光谱在探测角 ±11°、-5°、0°和 0°处的强度最大,因此 ±11°、-5°、0°和 0°为对应入射角度的最佳探测角。

不同的检测对象需要不同的延时条件。在上述参数下,分别计算 100 ns 延时和 500 ns 延时下不同角度入射激光激发等离子体的光谱强度随探测角度的变化,结果如图 6、7 所示。

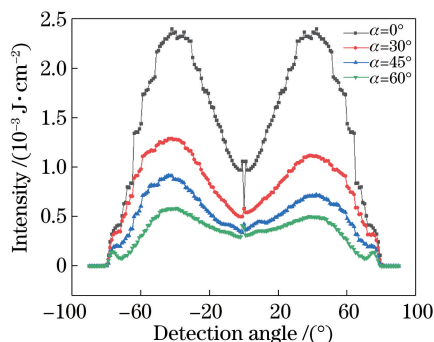


图 6 当延时为 100 ns 时,Al 396.1 nm 处不同入射角度激光诱导等离子体的光谱强度随探测角度的变化

Fig. 6 Spectral intensity of laser-induced plasma for each incident angle versus detection angle at Al 396.1 nm and 100 ns delay

由图 6、7 可知,0°入射激光激发的等离子体光谱强度曲线的最强峰值明显强于斜入射时激发光谱

表 2 收集镜收集的不同入射角度激光诱导等离子体的特征谱线强度的峰值

Table 2 Peak intensity vale of characteristic spectral line of laser-induced plasma for each incident angle collected by lens

Laser incident angle / (°)	Delay time of 100 ns		Delay time of 500 ns	
	Peak position / (°)	Peak intensity / ($10^{-4} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Peak position / (°)	Peak intensity / ($10^{-4} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$)
0	±41	2.16	±12	3.31
30	-44	1.21	-25	2.53
45	-44	0.82	-24	2.01
60	-36	0.53	0	1.56

保持相对较大值;当延时为 100 ns 时,0°入射激光激发等离子体在最佳探测角处的光谱强度分别为

的最强峰值;当延时为 100 ns 时,激光分别以 0°、30°、45°和 60°斜入射,光谱强度最大值分别在探测角 -35°、-41°、-43°和 -38°处,对应光谱强度为 2.40,1.29,0.92,0.58 $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$;当延时为 500 ns 时,激光分别以 0°、30°、45°和 60°斜入射,激发等离子体的光谱强度最大值分别在 0°、-28°、-15°和 -19°处,对应光谱强度为 0.42,0.27,0.25,0.24 $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。延时为 500 ns 时的情况与延时 1000 ns 时相似,随着探测角绝对值的减小,光谱强度先增大,到达一定峰值后开始减小。计算直径为 10 mm 的收集镜收集到的光谱的最大强度和对应的探测角,结果如表 2 所示。

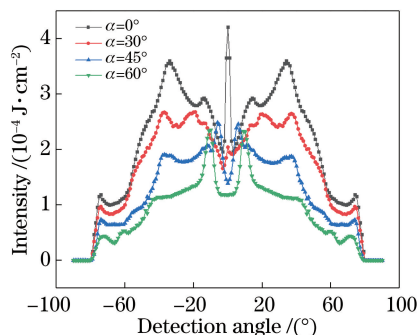


图 7 当延时为 500 ns 时,Al 396.1 nm 处不同入射角度激光诱导等离子体的光谱强度随探测角度的变化

Fig. 7 Spectral intensity of laser-induced plasma for each incident angle versus detection angle at Al 396.1 nm and 500 ns delay

30°、45°和 60°入射激光激发等离子体在最佳探测角处的光谱强度的 1.8 倍、2.6 倍和 4.1 倍左右;随着激光入射角的增大,最佳探测角处的光谱强度逐渐减小。这是由于激光入射角越大,激光功率密度越小,激光与靶材的初始烧蚀效率越低,激发的等离子体粒子数密度越小,温度越低,进而光谱强度越弱。入射角度虽然对激光与靶材的初始烧蚀效率有影响,但不同入射角激光对靶材的烧蚀量基本相同^[20],从而随着延时的增大,不同入射角度激光激发的等离子体光谱的差异逐渐减小。

相较于斜入射,在不同延时条件下,0°入射的激光激发等离子体的光谱强度在不同探测角位置

均能保持相对较大值,能满足更多检测需求,因此 0°为最佳入射角度。在延时为 100,500,1000 ns 时,0°入射激光的最佳探测角分别为 ±41°、±11°和 ±12°。

3.2 激光波长对等离子体光谱强度空间分布特性的影响

激光波长是影响等离子体状态和辐射光谱的另一个重要因素。设置激光波长为 532 nm 和 266 nm,激光入射角为 0°,其他参数与 3.1 节中仿真参数相同,模拟激光激发等离子体的演化过程,其在延时为 1000 ns 时的密度和温度的空间分布如图 8 所示。

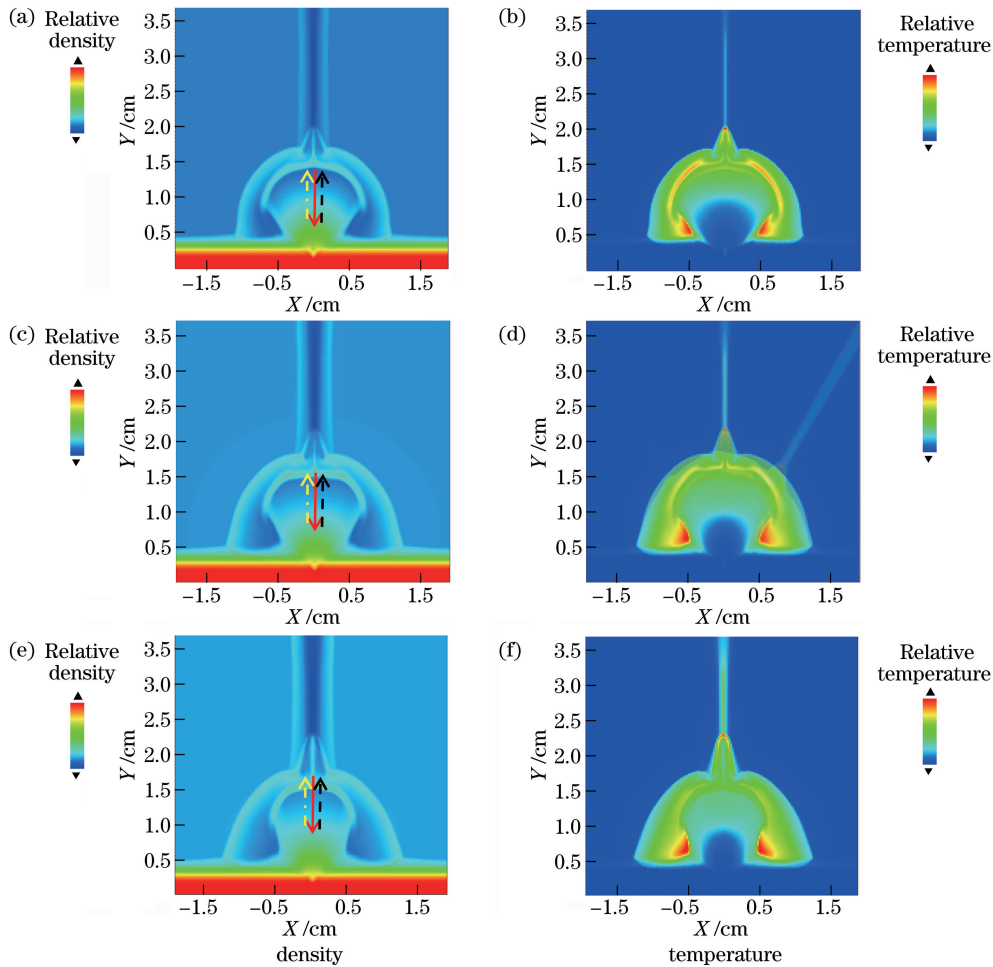


图 8 不同波长激光诱导等离子体的粒子密度和电子温度的空间分布。(a)(b) 266 nm;(c)(d) 532 nm;(e)(f) 1064 nm

Fig. 8 Spatial distribution of particle density and electron temperature in laser-induced plasma for each wavelength. (a)(b) 266 nm; (c)(d) 532 nm; (e)(f) 1064 nm

激光波长越短,等离子体冷却速度越快,粒子数密度越高。这是由不同波长产生等离子体的机制差异和等离子体屏蔽效应的作用引起的。当利用短波长烧蚀靶材时,初始等离子体的产生以多光子电离为主,即电子直接吸收光子发生电离;当使用长波长

激光烧蚀时,初始等离子体的产生以逆韧致吸收引起的级联电离为主,即获得能量的电子与原子剧烈碰撞发生电离^[21]。多光子电离激发初始等离子体的效率更高,因此等离子体密度更大,但当等离子体密度达到一定值时,激光后沿与靶材的相互作用受

到阻碍,发生等离子体屏蔽效应,导致烧蚀效率降低,因此温度更低。

对产生的等离子体进行光谱计算,当延时为 1000 ns 时,不同波长激光激发的等离子体的光谱强度随探测角度的变化如图 9 所示。 0° 入射等离子体沿 Y 轴呈对称分布,因此仅计算 $0^\circ \sim 90^\circ$ 探测角度范围内的光谱强度分布。

不同波长激光激发等离子体的光谱强度曲线的峰值位置不同。计算延时为 1000 ns 时,直径为 10 mm 的收集镜收集到的光谱强度的最大强度和对应的探测角,结果如表 3 所示。

当延时为 1000 ns 时,在相对应的最佳探测角位置,长波长激光所激发的光谱强度高于短波长激光,当激光波长分别为 266, 532, 1064 nm 时,最佳探测角度分别为 $\pm 11^\circ$ 、 $\pm 23^\circ$ 、 $\pm 11^\circ$ 。其中,532 nm 激光激发的等离子体光谱在最佳探测角处的强度最强,可能

表 3 不同波长激光诱导等离子体的特征谱线强度峰值

Table 3 Peak intensity of characteristic spectral line of laser induced plasma for each wavelength

Laser wavelength /nm	Collected by single point		Collected by lens	
	Peak position /($^\circ$)	Peak intensity / ($10^{-4} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Peak position /($^\circ$)	Peak intensity / ($10^{-4} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$)
266	0	2.20	± 11	1.50
532	0	2.69	± 23	1.91
1064	0	2.64	± 11	1.82

分别计算 100 ns 延时和 500 ns 延时下不同波长激光激发的等离子体的光谱强度随探测角度的变化,结果如图 10 和图 11 所示。

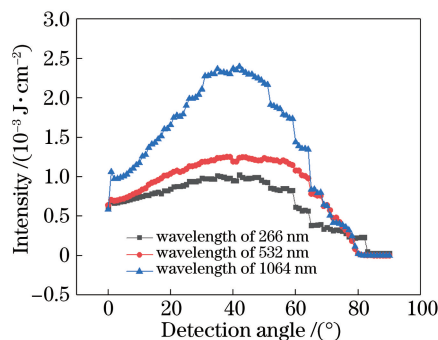


图 10 当延时为 100 ns 时, Al 396.1 nm 处不同波长激光激发等离子体的光谱强度随探测角度的变化

Fig. 10 Spectral intensity of laser-induced plasma for each wavelength versus detection angle at Al 396.1 nm and 100 ns delay

由图 9~11 可知,随着探测角度的增大,光谱信号强度先增大后减小,当延时为 500 ns 和 1000 ns 时,光谱信号在探测角 0° 位置出现尖峰。当延时为 100 ns 和 500 ns 时,1064 nm 激光激发等离子体的

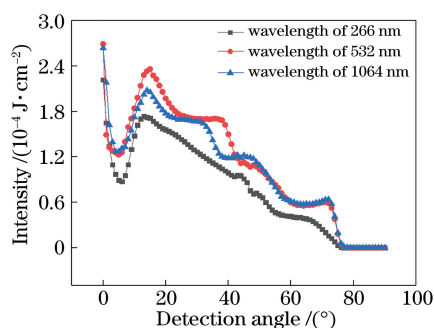


图 9 当延时为 1000 ns 时, Al 396.1 nm 处不同波长激光激发等离子体的光谱强度随探测角度的变化

Fig. 9 Spectral intensity of laser-induced plasma for each wavelength versus detection angle at Al 396.1 nm and 1000 ns delay

是由于其等离子体相对 266 nm 激光激发的等离子体具有更高的温度,且相对于 1064 nm 激光激发的等离子体具有更高的粒子数密度,如图 8 所示。

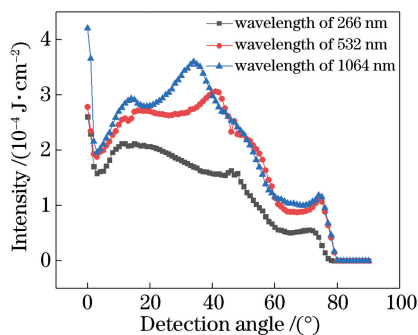


图 11 当延时为 500 ns 时, Al 396.1 nm 处不同波长激光激发等离子体的光谱强度随探测角度的变化

Fig. 11 Spectral intensity of laser-induced plasma for each wavelength versus detection angle at Al 396.1 nm and 500 ns delay

光谱强度曲线的最强峰值明显强于 532 nm 和 266 nm 激光激发等离子体的光谱强度曲线的最强峰值。特别是在延时为 100 ns 时,266 nm 和 532 nm 激光激发等离子体的光谱强度曲线的最强峰值强度分别为 $1.02 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $1.25 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。1064 nm 激光激发等离子体的光谱强度曲线的最强峰值强度为 $2.37 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$, 约为 266 nm 和

532 nm 激光激发等离子体的光谱强度曲线的最强峰值强度的 2 倍。

计算延时为 100 ns 和 500 ns 时,直径为 10 mm 的收集镜收集到的光谱强度曲线的最大强度和对应的探测角,结果如表 4 所示。

由表 3 和表 4 可知,在短延时条件下,在对应的

表 4 收集镜收集的不同波长激光诱导等离子体的特征谱线强度峰值

Table 4 Peak intensity value of characteristic spectral line of laser-induced plasma for each wavelength collected by lens

Laser wavelength /nm	Delay time of 100 ns		Delay time of 500 ns	
	Peak position /($^{\circ}$)	Peak intensity / ($10^{-3} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Peak position /($^{\circ}$)	Peak intensity / ($10^{-3} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$)
266	± 39	0.96	± 12	2.03
532	± 39	1.21	± 30	2.77
1064	± 41	2.16	± 12	3.13

4 实验验证与分析

实验所用系统如图 12 所示。该系统主要由照明模块、显微成像模块、激光输入模块、光谱采集模块和三轴位移台组成。其中,激光输入模块采用 Q-smart450 Nd:YAG 激光器,光谱采集模块采用 Andor SR-750 光栅光谱仪和 Andor 增强型电荷耦合器件 (ICCD)。系统的激光聚焦透镜、光谱采集透镜和显微镜共焦。激光器的出射激光波长可设置为 1064 nm 和 532 nm,脉宽为 6 ns,光斑 Φ

最佳探测角处,长波长激光激发等离子体的光谱强度强于短波长激光激发等离子体的光谱强度。当延时为 100 ns 时,1064 nm 波长激光激发等离子体的光谱在最佳探测角位置的强度约为 532 nm 和 266 nm 波长激光激发等离子体的光谱在各自最佳探测角位置的强度的 2 倍。

为 6 mm,经聚焦透镜聚焦后,光斑 Φ_2 为 30 μm 。激光从载物台正上方出射,在靶材表面聚焦,垂直作用于靶材。收集镜中心距离烧蚀中心 2 cm,直径为 10 mm。实验中需调整收集镜组和聚焦透镜组,使其焦点位于靶材烧蚀中心,由于收集镜组和聚焦透镜组各自具有一定的孔径,且受收集镜支撑结构的限制,当激光入射角为 0° 时,收集镜组的探测角调整范围为 $\pm 40^{\circ} \sim \pm 90^{\circ}$,当激光斜入射时,探测方向需与激光入射方向异侧,即探测角度为负值。

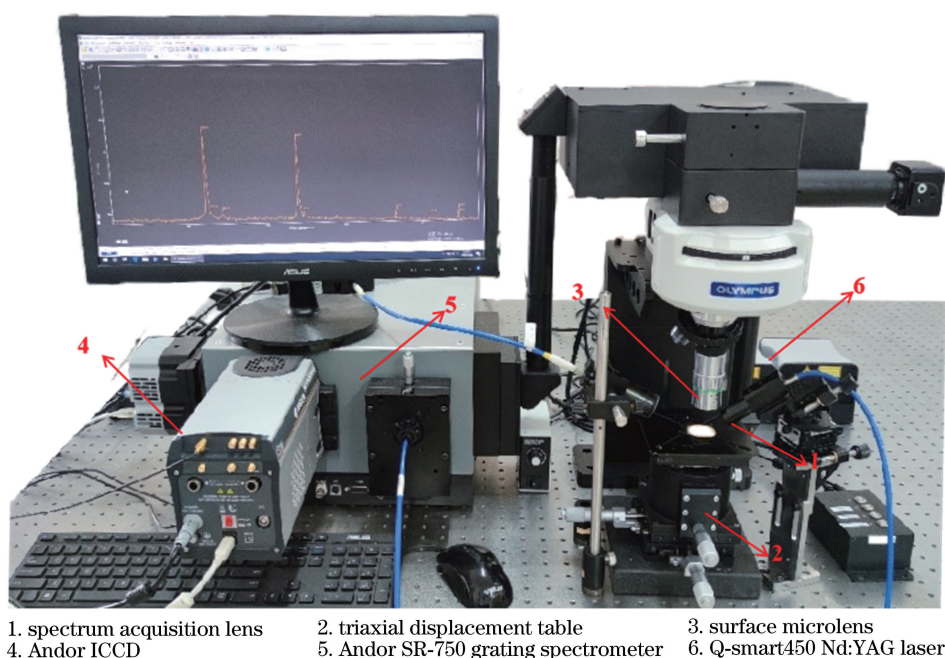


图 12 LIBS 系统实物图

Fig. 12 Physical drawing of LIBS system

设置单脉冲激光能量为 50 mJ,激光波长为 1064 nm,入射角度为 0° ,光谱仪选择波长范围为

391.81~400.47 nm,光谱延时为 1000 ns,探测角度为 40° 。靶材采用 1060 标准铝板。在靶材表面取

10 个点的光谱累加,测得的光谱图如图 13 所示。Al 的特征谱线约在 394.4 nm 和 396.1 nm 波长处,396.1 nm 处的特征谱线的强度较强。

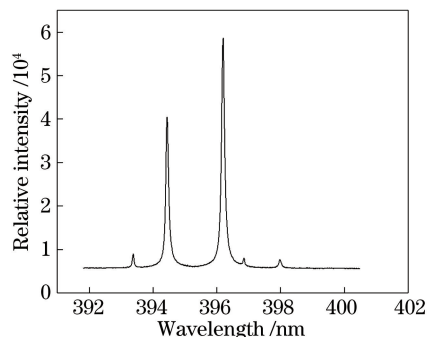


图 13 实验光谱图

Fig. 13 Experimental spectrogram

分别在探测角 $\pm 40^\circ$ 、 $\pm 45^\circ$ 、 $\pm 60^\circ$ 、 $\pm 75^\circ$ 处采集光谱,测得的 Al 396.1 nm 处的光谱强度随探测角度的变化如图 14 所示。

由图 14 可知, 0° 入射激光激发等离子体的光谱强度基本沿聚焦透镜组中轴线呈对称分布,与仿真结论一致。因此下文中 0° 激光入射实验仅考虑单侧探测角。由于斜入射时,探测角为负值,为了便于

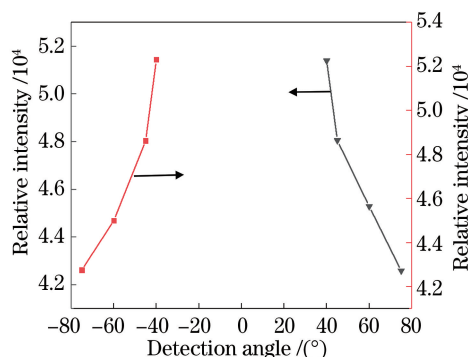


图 14 在 Al 396.1 nm 处 0° 入射激光激发的等离子体左右两侧的光谱强度随探测角度的变化

Fig. 14 Spectral intensities at left and right sides of plasma excited by laser with incident angle of 0° versus detection angle at Al 396.1 nm

对比不同入射角激光产生的光谱强度的差异,以下实验均选择 $-90^\circ \sim 0^\circ$ 探测角范围。

设置延时为 1000 ns,激光波长为 1064 nm,激光能量为 50 mJ,测量 0° 、 30° 、 45° 、 60° 入射激光激发等离子体在探测角 -40° 、 -45° 、 -60° 和 -75° 处的光谱强度(取 10 个点),实验与仿真结果对比如图 15 所示。

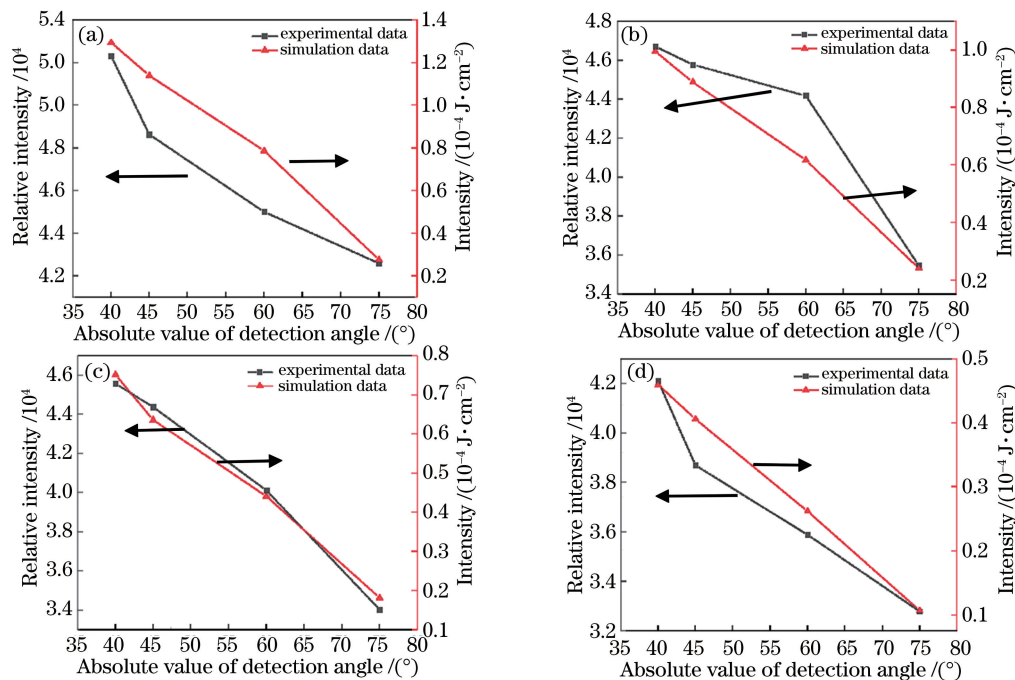


图 15 在 Al 396.1 nm 处不同角度入射激光激发的等离子体的光谱强度随探测角度的变化。(a) 0° ; (b) 30° ; (c) 45° ; (d) 60°

Fig. 15 Spectral intensity of plasma excited by incident lasers with different incident angles at Al 396.1 nm.

(a) 0° ; (b) 30° ; (c) 45° ; (d) 60°

在实验和仿真的结果中,不同入射角激光激发等离子体的特征谱线强度在 $-40^\circ \sim -75^\circ$ 的范围内均随探测角度绝对值的增大而减小,实验与仿真结

果的变化趋势一致。

分别设置延时为 100 ns 和 500 ns,激光波长为 1064 nm,激光能量为 50 mJ,测量 0° 入射激光激发

等离子体在探测角 -40° 、 -45° 、 -60° 和 -75° 处的光谱强度(取 10 个点的和),实验与仿真结果对比如图 16 所示。

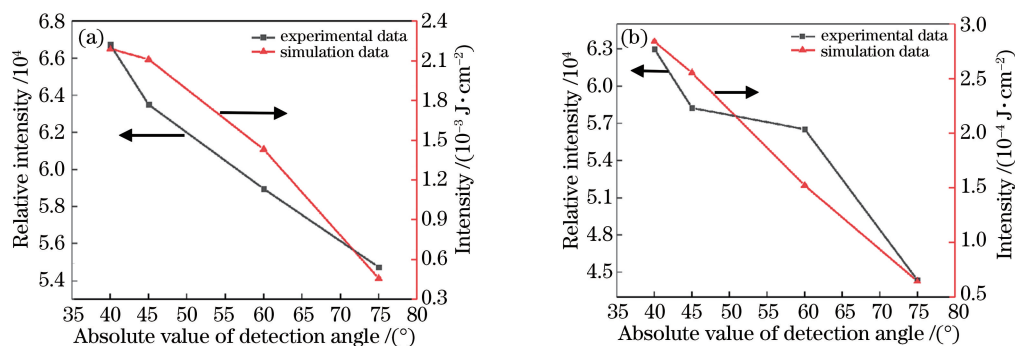


图 16 不同延时条件下, 0° 入射激光激发的等离子体的光谱强度随探测角度的变化。(a) 100 ns; (b) 500 ns

Fig. 16 Spectral intensity of plasma excited by 0° laser versus detection angle under different delay conditions. (a) 100 ns; (b) 500 ns

设置激光波长为 532 nm, 激光能量为 50 mJ, 延时为 100 ns, 其他条件与 1064 nm 波长激光实验所用条件一致, 分别设置收集镜与靶材平面的角度为 -40° 、 -45° 、 -60° 、 -75° , 测量 Al 396.1 nm 处的特征谱线强度(取 10 个点的和), 实验与仿真结果对比如图 17 所示。

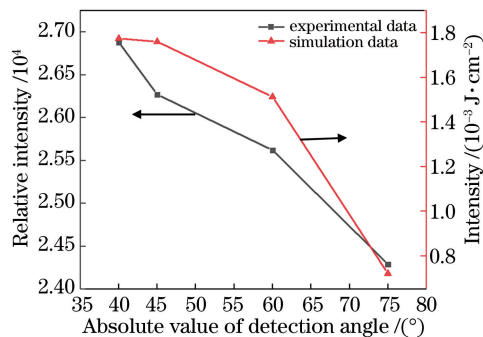


图 17 在 Al 396.1 nm 处等离子体光谱强度随探测角度的变化

Fig. 17 Spectral intensity of plasma at Al 396.1 nm versus detection angle

由图 17 可知, 在 Al 396.1 nm 处, 特征谱线强度在 $-40^\circ \sim -75^\circ$ 范围内均随探测角绝对值的增大而减小, 实验与仿真结果的变化趋势一致。

在仿真结果中, 对于相同的参数设置, 100 ns 延时条件下的光谱强度远大于其他延时情况, 但相对仿真结果的差距较小。主要原因是本文仿真模型在假设“光学薄”(光学厚度很小)的前提下计算辐射传递方程时, 未考虑自吸收效应的影响, 当延时较短时, 等离子体的粒子数密度较大, 尤其对于短波长激光, 其烧蚀效率更高, 等离子体粒子密度更大, 自吸收效应严重, 导致最佳探测角处的特征谱线的峰值强

度较小。

5 结 论

基于流体动力学和 SAHA 方程建立了数值模型, 在不同延时下模拟了不同入射角度和不同波长的激光烧蚀铝靶产生的等离子体的空间分布, 研究了入射角度和激光波长对光谱强度空间分布特性的影响。设置激光波长为 1064 nm, 在不同延时条件下, 0° 入射激光激发等离子体的光谱强度在不同探测角处均保持较强值。当延时为 100 ns 时, 0° 入射激光激发等离子体在最佳探测角处的光谱强度约为 30° 、 45° 和 60° 入射激光激发等离子体在最佳探测角处的光谱强度的 1.8 倍、2.6 倍和 4.1 倍。因此对于现有系统, 最佳入射角为 0° 。在不同延时条件下, 相同入射角激光激发等离子体光谱的最佳探测角不同, 在 100, 500, 1000 ns 延时条件下, 利用直径为 10 mm 的收集镜收集, 0° 入射激光激发等离子体光谱的最佳探测角分别为 $\pm 41^\circ$ 、 $\pm 12^\circ$ 和 $\pm 11^\circ$ 。设置激光入射角为 0° , 在 100 ns 和 500 ns 延时条件下, 1064 nm 激光激发等离子体在最佳探测角处的光谱强度均强于短波长激光在其最佳探测角处的光谱强度。在 100 ns 的延时条件下, 1064 nm 波长激光激发等离子体的特征谱线在最佳探测角位置的强度约为 532 nm 和 266 nm 波长激光激发等离子体的特征谱线在最佳探测角位置的强度的 2 倍。在 1000 ns 的延时条件下, 532 nm 波长激光激发等离子体的光谱在最佳探测角处的强度强于其他波长情况, 其最佳探测角为 $\pm 23^\circ$ 。在不同的延时条件下, 激发等

离子的辐射光谱强度随探测角绝对值的减小先增大,到达最佳探测角后再减小。利用 1064 nm 和 532 nm 激光进行 LIBS 实验,实验结果与仿真结果基本一致。

致谢 感谢李向东老师对本工作中不同电离度 Al 的激发组态及其能量计算和光谱计算的指导。

参 考 文 献

- [1] Sha W, Li J T, Lu C P. Quantitative analysis of Mn in soil based on laser-induced breakdown spectroscopy optimization[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(5): 0511001.
沙文, 李江涛, 鲁翠萍. 基于激光诱导击穿光谱技术寻优定量分析土壤中 Mn 元素[J]. 中国激光, 2020, 47(5): 0511001.
- [2] Babos D V, Cruz-Conesa A, Pereira-Filho E R, et al. Direct determination of Al and Pb in waste printed circuit boards (PCB) by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): evaluation of calibration strategies and economic-environmental questions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 399: 122831.
- [3] Moon Y, Han J H, Choi J H, et al. Mapping of cutaneous melanoma by femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of Biomedical Optics, 2018, 24(3): 1-6.
- [4] Li J Y, Chen K, Chen G F, et al. Quantitative analysis of magnesium and titanium elements in aluminum alloy by handheld laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(2): 023002.
李婧御, 陈宽, 陈国飞, 等. 手持式激光诱导击穿光谱仪对铝合金中镁钛元素的定量分析[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(2): 023002.
- [5] Lawley C J M, Somers A M, Kjarsgaard B A. Rapid geochemical imaging of rocks and minerals with handheld laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2021, 222: 106694.
- [6] Xu X J, Wang X S, Li A Z, et al. Fast classification of tea varieties based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(3): 0311003.
徐向君, 王宪双, 李昂泽, 等. 基于激光诱导击穿光谱的茶叶品种快速分类[J]. 中国激光, 2019, 46(3): 0311003.
- [7] Nosrati Y, Tavassoli S H, Hassanimatin M M, et al. Study of material ablation and plasma radiation in double-pulse laser induced breakdown spectroscopy at different delay times: modeling and numerical simulation[J]. Physics of Plasmas, 2020, 27(2): 023301.
- [8] Shabanov S V, Gornushkin I B. Two-dimensional axisymmetric models of laser induced plasmas relevant to laser induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2014, 100: 147-172.
- [9] Aghaei M, Mehrabian S, Tavassoli S H. Simulation of nanosecond pulsed laser ablation of copper samples: a focus on laser induced plasma radiation [J]. Journal of Applied Physics, 2008, 104(5): 053303.
- [10] Lee Y T, More R M. An electron conductivity model for dense plasmas [J]. Physics of Fluids, 1984, 27(5): 1273-1286.
- [11] Krause E. Computational fluid dynamics: its present status and future direction[J]. Computers & Fluids, 1985, 13(3): 239-269.
- [12] Flash Center. Flash user's guide [EB/OL]. (2019-10-14) [2021-03-05]. http://flashchicagoedu/site/flashcode/user_support/flash4_ug.
- [13] MacFarlane J J, Golovkin I E, Woodruff P R. HELIOS-CR A 1-D radiation-magnetohydrodynamics code with inline atomic kinetics modeling[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2006, 99(1/2/3): 381-397.
- [14] Kaiser T B. Laser ray tracing and power deposition on an unstructured three-dimensional grid [J]. Physical Review E, 2000, 61(1): 895-905.
- [15] Yin Z Q, Wu C, Wang Y J, et al. Four styles of spectral line shape function and their transformation relation [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(5): 1189-1193.
尹增谦, 武臣, 王永杰, 等. 光谱线型函数的四种形式及其变换关系 [J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(5): 1189-1193.
- [16] Kilcrease D P, Abdallah J, Jr, Keady J J, et al. Atomic configuration average simulations for plasma spectroscopy [J]. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 1993, 26(20): L717-L723.
- [17] Shabanov S V, Gornushkin I B, Winefordner J B. Radiation from asymmetric laser-induced plasmas collected by a lens or optical fiber [J]. Applied Optics, 2008, 47(11): 1745-1756.
- [18] Dylla K G, Grant I P, Johnson C T, et al. GRASP: a general-purpose relativistic atomic structure program [J]. Computer Physics Communications, 1989, 55(3): 425-456.
- [19] Singh J P, Almirall J R, Sabsabi M, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J].

- Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011, 400 (10): 3191-3192.
- [20] Multari R A, Foster L E, Cremers D A, et al. Effect of sampling geometry on elemental emissions in laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Applied Spectroscopy, 1996, 50(12): 1483-1499.
- [21] Ma Y M. Study on near-infrared spectra of pulsed laser-induced aluminum plasma [D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2020.
- 马彦明. 脉冲激光诱导铝等离子体的近红外光谱特性研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2020.