

doi:10.3788/gzxb20144309.0914003

激光脉冲能量对激光诱导铝合金等离子体物理特性的影响

郑培超, 刘红弟, 王金梅, 于斌, 杨蕊, 张斌, 王晓蒙

(重庆邮电大学 光电工程学院 重庆高校光纤通信技术重点实验室, 重庆 400065)

摘 要:为研究激光脉冲能量对激光诱导等离子体辐射特性和膨胀过程的影响,采用 ICCD 相机对不同激光脉冲能量激发的铝合金等离子体进行快速成像,并利用 Boltzmann 斜线法和 Stark 展宽法分析等离子体的电子温度和电子数密度随激光脉冲能量的演化规律.实验结果表明,激光诱导等离子体呈现明显的分层结构,等离子体的激发阈值约为 3 mJ,等离子体不同区域的面积随激光脉冲能量变化呈现不同的特征.当激光脉冲能量低于 10 mJ 时,等离子体的分层结构不显著.激光脉冲能量从 10 mJ 增加到 100 mJ 过程中,等离子体电子温度从 4 980 K 升高到 7 221 K,等离子体的电子数密度在 10^{17} cm^{-3} 量级并随激光能量增加而增大且趋于饱和.

关键词:激光诱导击穿光谱;快速成像;激光脉冲能量;电子温度;电子数密度

中图分类号: O433.4; O657.38

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2014)09-0914003-5

Influences of Laser Pulse Energy on Physical Characteristics of Laser-induced Aluminum Alloy Plasma

ZHENG Pei-chao, LIU Hong-di, WANG Jin-mei, YU Bin, YANG Rui,
ZHANG Bin, WANG Xiao-meng

(Key Laboratory of Optical Fiber Communication Technology, Chongqing Education Commission, College of Optoelectronic Engineering, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China)

Abstract: In order to investigate the influences of laser pulse energy on the radiation characteristics and the expansion process of laser-induced plasma, the fast images of laser-induced aluminum alloy plasma were obtained by ICCD camera under different laser pulse energy, and the electron temperature and electron number density with different laser pulse energy were also determined by using the Boltzmann plot method and Stark broadening of line, respectively. The results show that the plasma presents an obvious hierarchical structure, and the excitation threshold of the plasma is approximate 3 mJ. The areas of different regions in plasma present different characteristics with different laser pulse energy. There is no significant hierarchical structure when the laser pulse energy is under 10 mJ. The electron temperature increases from 4 980 K to 7 221 K, and the electron number density which is of the order of 10^{17} cm^{-3} increases firstly and then trends to saturation when the laser pulse energy increases from 10 mJ to 100 mJ.

Key words: Laser-induced breakdown spectroscopy; Fast imaging; Laser pulse energy; Electron temperature; Electron number density

OCIS Codes: 140.3440; 020.1335; 300.2140; 300.6365

基金项目:国家自然科学基金(No. 61205149)、重庆市科技人才培养计划(No. cstc2013kjrc-qnr40002)、重庆市自然科学基金(No. CSTC2012JJA50033)、南岸区科技攻关项目和重庆市教委科技项目(No. KJ120509)资助

第一作者:郑培超(1980-),男,副教授,博士,硕士生导师,主要研究方向为等离子体光谱学. Email:zhengpc@cqupt.edu.cn

收稿日期:2014-01-22; **录用日期:**2014-03-25

<http://www.photon.ac.cn>

0 引言

激光诱导击穿光谱 (Laser-induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) 技术是通过对激光诱导等离子体的发射光谱进行分析来实现物质成分定性和定量检测的方法. 与其它元素分析方法相比, LIBS 技术因其具有实验装置简单、多元素同时检测、实时在线、快速、无需复杂预处理、可远程非接触检测和可在空气中对气体、液体、固体和气溶胶成分进行检测分析等优点, 而受到越来越多的关注^[1-4]. 研究人员对 LIBS 技术的研究主要聚焦在降低检出限, 提高准确度和可靠性以及扩大应用领域等方面, 并且已经取得了许多重要的研究成果^[5-7]. 此外, 由于激光诱导等离子体的特征与样品的性质、环境媒介、激光波长、激光脉宽和能量等密切相关, 因此研究人员在该方面开展了深入的研究. Shaikh^[8] 等研究了激光波长和环境气体对激光诱导 Pb 等离子体参量的影响, 研究发现 355 nm 波长激光激发的等离子体电子温度和电子数密度高于 532 nm 和 1 064 nm 波长, 在氩气环境中等离子体电子温度和电子数密度高于氦气和氦气环境, 且在氦气环境中衰减较快. Eschlböck-Fuchs^[9] 等研究发现样品温度显著影响激光诱导等离子体的膨胀动力学和光学发射. Salik^[10] 和 Hanif^[11] 等研究了不同波长的激光脉冲能量对氧化铝和氢氧化钡等离子体的电子温度和电子数密度的影响. 陈金忠^[12] 等研究了激光输出能量对等离子体辐射强度的影响, 实验结果表明, 采用适当的激光输出能量可以提高光谱强度和信背比. 目前, 对激光脉冲能量影响的研究多集中于研究激光脉冲能量对等离子体发射强度和信背比的影响, 并对实验条件进行优化, 而对等离子体在不同激光能量下的快速成像信息和等离子体参量的变化规律鲜见报道.

本文通过使用 ICCD 照相机对激光诱导铝合金等离子体进行快速成像, 研究了激光诱导等离子体不同区域发射强度随激光脉冲能量的局部分布和变化规律, 计算和分析了等离子体电子温度和电子数密度随激光脉冲能量的变化规律.

1 实验装置

本文 LIBS 实验装置示意图与文献^[13] 相同, 如图 1 所示. 采用输出波长为 1 064 nm 的 Nd:YAG 脉冲激光器 (Quantel, Ultra 100) 作为激发光源, 激光最大单脉冲能量为 100 mJ, 脉宽为 8 ns. 激光经焦距为 100 mm 的平凸石英透镜聚焦在样品表面, 激发产生的等离子体光谱信号经收集装置耦合到光纤, 然后由光栅光谱仪进行分光, 并由 ICCD 探测器接收和检测. 实验中使用的光谱仪为英国 Andor 公司生产的 SR-750-

A 型三光栅光谱仪, 光谱仪配备了 ICCD 探测器 (英国 Andor, iStar 型), 其像素为 $2\,048 \times 512$, 光谱响应范围为 200~900 nm. ICCD 的开门时间和门宽由光谱仪的操作软件设置. 为保证样品测量的均匀性和稳定性, 将样品固定在三维移动平台上并使其稳定平移. 为减小实验样品表面不平整导致的实验误差, 对铝合金样品进行了抛光处理, 并用超声波清洗机清洗. 等离子体图像由安装微距镜头 (Nikon AF 60 mm/2.8D) 的 ICCD 相机拍摄.

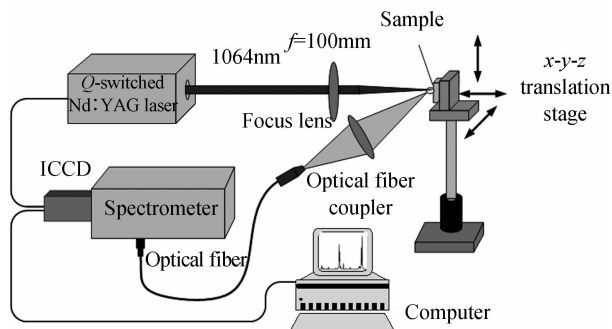


图 1 LIBS 实验装置

Fig. 1 Schematic diagram of LIBS experimental setup

2 实验结果与讨论

2.1 等离子体随激光脉冲能量的演化图像

激光脉冲直接提供激发产生等离子体所需的能量, 其大小必将影响激光的烧蚀过程和等离子体的物理特性. 实验中, 采用探测延时和探测门宽可调的 ICCD 照相机对激光诱导铝合金等离子体进行拍摄. 为了获取等离子体整体图像信息, 拍摄过程中保持 ICCD 照相机与铝合金样品表面呈 45° , 保持 ICCD 延时和门宽分别为 $4\ \mu\text{s}$ 和 $10\ \mu\text{s}$. 图 2 给出了不同激光脉冲能量下 ICCD 相机拍摄的等离子体图像.

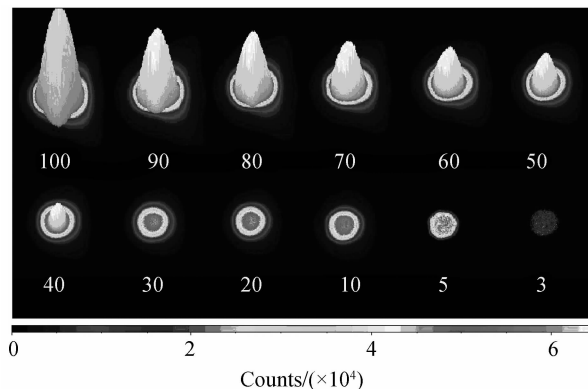


图 2 不同激光能量下的激光诱导铝合金等离子体图像

Fig. 2 Fast images of laser-induced aluminum alloy plasma at different laser pulse energies

图 2 中等离子体不同部位的灰度值代表等离子体不同的发射强度. 由图 2 可知, 发射强度在等离子体中

的分布是不均匀的,发射强度依次标记为中心 A 区域,紧靠中心的 B 区域,范围较窄的 C 区域,边缘 D 区域.实际上可见,等离子体的发射强度从中心向外依次降低,表明激光诱导等离子体具有明显的分层结构.实验结果显示,随着激光脉冲能量的逐渐增大,等离子体体积逐渐增大,等离子体的发射强度逐渐增强.当激光脉冲能量低于 10 mJ 时,等离子体的分层结构并不明显;当激光脉冲能量高于 10 mJ 时,等离子体出现明显的层次结构,随着激光脉冲能量的增加,不同区域的面积发生变化.图 3 给出了使用 ImageJ 图像处理软件得到四个区域的面积随激光脉冲能量的变化结果.由图 3 可知,A 区和 D 区面积增加较快,B 区和 C 区增加非常缓慢.激光等离子体主要由热等离子体区和冷等离子体区组成^[14],其中靠近烧蚀坑附近的区域为热等离子体区,该区域密度和温度都较高,所有物质以离子态形式存在,粒子间激烈地相互碰撞,并伴随着强烈的韧致辐射,A 区正好处于该区域,随着激光脉冲能量的增加,越来越多的原子发生电离,因此该区域面积不断扩大.热等离子体区外围是温度较低的等离子体区,该区域密度和温度较低,温度最低可以低至数千开尔文,物质在该区域以离子态,中性原子态形式存在,B 区、C 区和 D 区处于此区域,由于该区域距离激光作用位置距离较远,受激光脉冲能量影响不及 A 区.但是由于 D 区与周围空气接触并相互作用,进行能量传递,因此受激光脉冲能量影响较大.

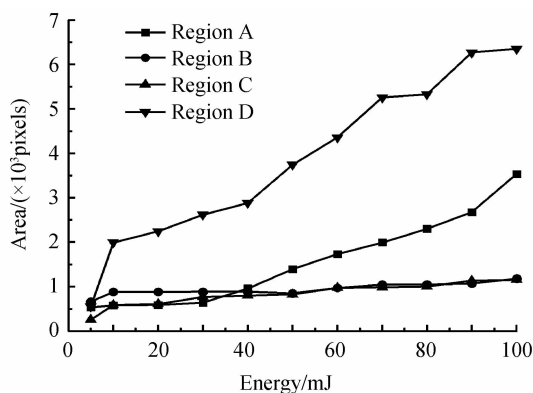


图 3 不同区域面积随激光脉冲能量的变化

Fig. 3 Areas of different regions variation with laser pulse energy

当激光脉冲能量大于 40 mJ 时,等离子体体积较大,发射强度较强.但是,随着激光脉冲能量的进一步增大,等离子体发射强度趋向于饱和.这是因为在激光能量不太高时,随着激光脉冲能量的增加,质量烧蚀率逐渐升高,因此发射强度也逐渐增大^[15].但是,当激光能量足够高时,等离子体对激光束不透明,等离子体表面被屏蔽,等离子体的发射强度将趋于饱和.

2.2 等离子体的电子温度随激光脉冲能量的演化过程

等离子体的电子温度是激发源最重要的特征参量之一,对于理解等离子体形成过程中的分解、电离和激发过程至关重要^[16].当激光作用于样品表面时,原子最外层电子被激发,当激光能量高于材料的激发能时,化学键断裂,材料开始汽化.与激光能量相比原子的电离势能较大,因此电离过程是多光子电离.假设等离子体满足局部热平衡(Local Thermodynamic Equilibrium, LTE),同时忽略中性原子特征谱线的自吸收效应,等离子体的电子温度可由 Boltzmann 斜线法确定.计算等离子体的电子温度的关系式为^[17]

$$\ln\left(\frac{I_{ki}\lambda_{ki}}{g_k A_{ki}}\right) = \frac{-E_k}{k_B T} + \ln\left(\frac{N(T)}{U(T)}\right) \quad (1)$$

式中 I_{ki} 为等离子体的两个能级 E_k 和 E_i 跃迁的谱线强度, λ_{ki} 为跃迁波长, A_{ki} 为跃迁几率, $N(T)$ 为总发射粒子数密度, $U(T)$ 为配分函数, E_k 为 k 能级能量, k_B 为 Boltzmann 常量, T 为电子温度.根据式(1)可以作出 E_k 与 $\ln(I_{ki}\lambda_{ki}/g_k A_{ki})$ 的变化关系,通过拟合直线的斜率 ($-1/k_B T$) 即可在总发射粒子数密度和配分函数未知的情况下计算出等离子体电子温度.

实验中观察和辨认了激光诱导铝合金等离子体在 200~400 nm 波长范围内的光谱,观察到 Al I 256.80 nm, Al I 257.51 nm, Al I 308.22 nm 和 Al I 309.27 nm 四条特征谱线用于计算电子温度,其跃迁能级分别为 $3s^2(^1S)ndy^2D_{3/2} \rightarrow 3s^2 3p^2 P_{1/2}^0$, $3s^2(^1S)ndy^2D_{5/2} \rightarrow 3s^2 3p^2 P_{3/2}^0$, $3s^2 3d^2 D_{3/2} \rightarrow 3s^2 3p^2 P_{1/2}^0$, $3s^2 3d^2 D_{5/2} \rightarrow 3s^2 3p^2 P_{3/2}^0$.图 4 给出了在 250~320 nm 波长范围铝合金样品的激光诱导等离子体光谱.计算等离子体电子温度所需光谱常量如表 1 所示^[18].图 5 给出了利用选取的四条 Al 元素特征谱线确定等离子体电子温度的 Boltzmann 斜线图.

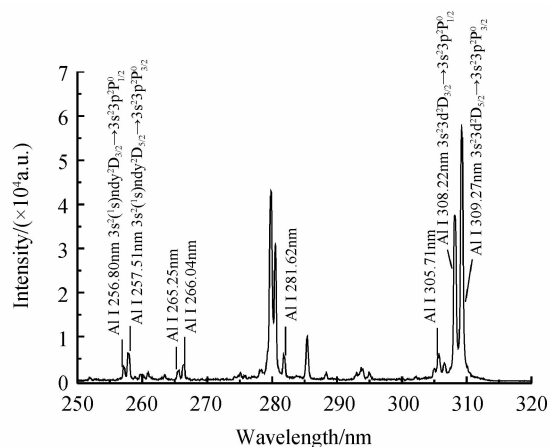


图 4 铝合金样品 LIBS 光谱

Fig. 4 LIBS spectra of aluminum alloy

表 1 Boltzmann 斜线法所使用的 Al 原子谱线参量

Table 1 Spectroscopic parameters of the neutral aluminum lines used in the Boltzmann plot

Wavelength/nm	A_{ki}/s^{-1}	E_k/eV	g_k	Configurations	$J_i - J_k$
256.80	2.30×10^7	4.826 631 8	4	$2s^2 3p-3s(1s)nd$	1/2-3/2
257.51	2.80×10^7	4.827 196 5	6	$2s^2 3p-3s(1s)nd$	3/2-5/2
308.22	6.30×10^7	4.021 483 4	4	$2s^2 3p-3s^2 3d$	1/2-3/2
309.27	7.40×10^7	4.021 649 9	6	$2s^2 3p-3s^2 3d$	3/2-5/2

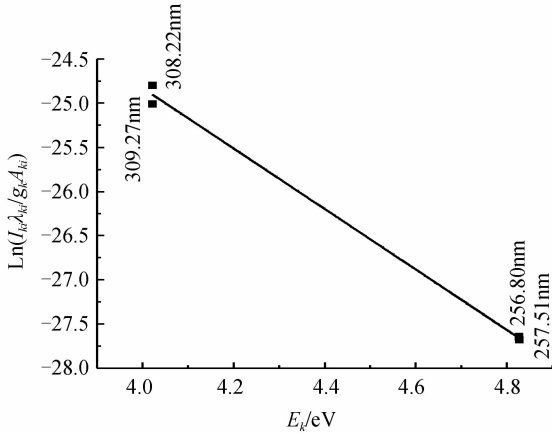


图 5 Al 元素谱线的 Boltzmann 斜线

Fig. 5 Boltzmann plot built using the emission line of Al I

计算的等离子体电子温度随激光脉冲能量的变化趋势如图 6. 结果显示, 激光能量较小时, 等离子体电子温度随激光脉冲能量几乎呈线性升高; 当激光能量增大到一定值时, 随着激光脉冲能量的进一步增加, 等离子体电子温度升高逐渐变缓甚至趋于饱和. 激光脉冲能量从 10 mJ 增加到 100 mJ 时, 等离子体电子温度从 4 298 K 上升到 7 221 K. 理论计算和等离子体快速成像实验表明: 激光脉冲能量对等离子体激发温度以及等离子体空间分布有强烈的影响.

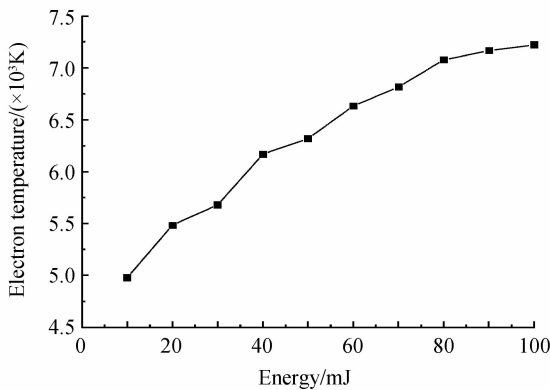


图 6 激光诱导铝合金等离子体电子温度随激光脉冲能量变化

Fig. 6 Electron temperature of laser-induced aluminum plasma variation with laser pulse energy

2.3 等离子体电子数密度随激光脉冲能量的演化过程

通过测量孤立原子线或单电荷离子线的 Stark 线型展宽, 可以获得等离子体电子数密度. 假设等离子体处于 LTE 状态, 电子数密度与 Stark 线型展宽的半高

宽 $\Delta\lambda_{1/2}$ 之间的关系为^[17]

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2\omega \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right) + 3.5A \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right)^{1/4} \left(1 - \frac{3}{4} N_D^{-1/3} \right) \cdot \omega \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right) \quad (2)$$

式中 ω 为电子碰撞参量, A 为离子展宽参量, N_e 为电子数密度, N_D 为 Debye 球中的粒子数, 右边第一项表示电子展宽的贡献, 第二项为离子展宽的贡献. 其中离子对线宽的贡献远小于电子展宽的贡献, 可以将其忽略. 忽略离子碰撞展宽和 Doppler 展宽贡献后, 式(2)可以简化为^[19]

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2\omega \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right) \quad (3)$$

式中不同温度下的 ω 值可由文献[20]得到, 谱线的半高宽 $\Delta\lambda_{1/2}$ 可以利用 Lorentz 函数对元素的特征谱线进行拟合获得. 本文对 308.22 nm 处的 Al I 谱线进行 Lorentz 函数拟合.

图 7 为激光脉冲能量从 10 mJ 上升到 100 mJ 的电子数密度. 结果显示, 激光诱导铝合金等离子体的电子数密度在 10^{17} cm^{-3} 量级, 且随激光脉冲能量呈线性增加. 当电子数密度增加到一定值后, 继续增大激光脉冲能量, 电子数密度增加速度逐渐放缓甚至趋于饱和. 这可能由于在激光脉冲能量增加过程中出现了等离子体屏蔽现象, 当继续加大激光脉冲能量时等离子体对激光束变得不透明, 等离子体表面被屏蔽^[21].

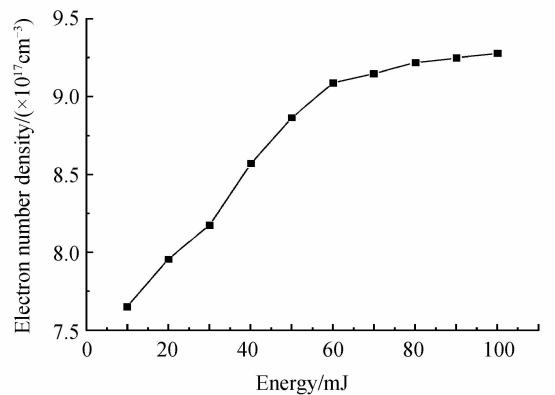


图 7 激光诱导铝合金等离子体电子数密度随激光脉冲能量的变化

Fig. 7 Electron number density of laser-induced aluminum plasma variation with laser pulse energy

通过发射光谱计算等离子体的电子温度和电子数密度需要使用光学薄谱线, 实验中观察到的铝合金等

离子体是光学薄的.另外,自吸收效应与振子强度、能级简并度和等离子体参量有关.如果存在自吸收效应,强谱线会在中心频率处出现凹陷,但是实验中并没有出现凹陷现象.以上对等离子体温度和电子密度的计算都是在LTE假设条件下进行的,而LTE状态可由McWhirter判据来判断^[22]

$$N_e \geq 1.6 \times 10^{12} T_e^{1/2} \Delta E^3 \quad (4)$$

式中 T_e 是电子激发温度, N_e 为电子数密度, ΔE 是相应谱线的上下能级差.本实验中温度的最大值为7 221 K,上下能级差为4.02 eV,利用McWhirter判据计算得到电子数密度的极限值为 $8.83 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$,而实验中由Stark展宽计算得到的电子密度 N_e 在 10^{17} cm^{-3} 量级,远大于利用McWhirter判据计算的电子数密度极限值.因此,实验过程中系统是处于LTE状态的.

3 结论

通过ICCD照相机对激光诱导铝合金等离子体随激光脉冲能量的演化过程进行了快速成像,并选择特征谱线计算了等离子体电子温度和电子数密度随激光脉冲能量的变化规律.实验结果表明,激光诱导等离子体具有分层结构,激光诱导铝合金等离子体的激发阈值为3 mJ,当激发能量低于10 mJ时,等离子体的分层结构不明显.等离子体不同区域的面积随激光能量呈现出不同的变化特征;等离子体的电子温度和电子数密度随激光能量的增加而增加.当激光脉冲能量较高时,由于电子屏蔽现象以及自由电子和离子的复合作用,等离子体发射强度、电子温度和电子数密度趋于饱和.

参考文献

- [1] KIROS A, LAZIC V, GIGANTE G E, *et al.* Analysis of rock samples collected from rock hewn churches of Lalibela, Ethiopia using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Archaeological Science*, 2013, **40**(5): 2570-2578.
- [2] SOVAGO M, BUIS E J, SANDTKE M. Nanoparticle detection in aqueous solutions using Raman and Laser Induced Breakdown Spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2013, **87**: 182-187.
- [3] KOTZAGIANNI M, COURIS S. Femtosecond laser induced breakdown spectroscopy of air-methane mixtures [J]. *Chemical Physics Letters*, 2013, **561-562**: 36-41.
- [4] ZHANG Y, XIONG G, LI S, *et al.* Novel low-intensity phase-selective laser-induced breakdown spectroscopy of TiO₂ nanoparticle aerosols during flame synthesis [J]. *Combustion and Flame*, 2013, **160**(3): 725-733.
- [5] MBESSE KONGBONGA Y G, GHALILA H, ONANA M B, *et al.* Classification of vegetable oils based on their concentration of saturated fatty acids using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Food Chemistry*, 2014, **147**: 327-331.
- [6] DU Chuang, GAO Xun, SHAO Yan, *et al.* Analyses of heavy metals by soil using dual-pulsed laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, **62**(4): 045202 (1)-045202(6).

- 杜闯,高勋,邵妍,等.土壤中重金属元素的双脉冲激光诱导击穿光谱研究[J].物理学报,2013,**62**(4):045202(1)-045202(6).
- [7] CHEN Shi-he, LU Ji-dong, ZHONG Zi-ming, *et al.* Investigation on collection performances of plasma signal for pulverized particle coal flow in different optical collection [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2013, **42**(3): 326-330.
- 陈世和,陆继东,钟子铭,等.不同收光方式下煤粉流的等离子体信号探测[J].光子学报,2013,**42**(3):326-330.
- [8] SHAIKH N M, KALHORO 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] ESCHLBOCK-FUCHS S, HASLINGER M J, HINTERREITER A, *et al.* Influence of sample temperature on the expansion dynamics and the optical emission of laser-induced plasma [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2013, **87**: 36-42.
- [10] SALIK M, HANIF M, BAIG M A. Plasma diagnostic study of alumina (Al₂O₃) generated by the fundamental and second harmonics of a Nd: YAG laser [J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2011, **39**(9): 1861-1867.
- [11] HANIF M, SALIK M, SHEIKH N M, *et al.* Laser-based optical emission studies of barium plasma [J]. *Applied Physics B*, 2013, **110**(4): 563-571.
- [12] CHEN Jin-zhong, SONG Guang-ju, SUN Jiang, *et al.* Research on radiation intensity of nanosecond pulse laser-induced soil plasma [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, **32**(1): 37-40.
- 陈金忠,宋广聚,孙江,等.纳秒脉冲激光诱导土壤等离子体辐射强度研究[J].光谱学与光谱分析,2012,**32**(1):37-40.
- [13] ZHENG Pei-chao, LIU Hong-di, WANG Jin-mei, *et al.* Experimental condition optimization of laser-induced breakdown spectroscopy based on sequential test [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2013, **25**(10): 2729-2733.
- 郑培超,刘红弟,王金梅,等.序贯试验法激光诱导击穿光谱实验条件优化[J].强激光与粒子束,2013,**25**(10):2729-2733.
- [14] CORSI M, CRISTOFORRETTI G, GIUFFRIDA M, *et al.* Three-dimensional analysis of laser induced plasmas in single and double pulse configuration [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2004, **59**(5): 723-735.
- [15] RUSSO R E, MAO X L, LIU H C, *et al.* Time-resolved plasma diagnostics and mass removal during single-pulse laser ablation [J]. *Applied Physics A*, 1999, **69**(1): S887-S894.
- [16] LACROIX D, JEANDEL G, BOUDOT C. Spectroscopic characterization of laser-induced plasma created during welding with a pulsed Nd: YAG laser [J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, **81**(10): 6599-6606.
- [17] GRIEM H R. Principles of plasma spectroscopy [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- [18] NIST. [DB/OL]. [2010-03-25]. http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html.
- [19] SINGH J P, THAKUR S N. laser-induced breakdown spectroscopy [M]. Oxford: Elsevier Science, 2007.
- [20] GRIEM H R. Spectral line broadening by plasma [M]. New York and London: Academic Press, 1974.
- [21] CREMERS D A, RADZIEMSKI L J. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy [M]. New York: John Wiley & Sons, 2006.
- [22] MCWHIRTER R W P. Plasma diagnostic techniques [M]. New York: Academic Press, 1965.