

doi: 10.3788/gzxb20184708.0847007

圆柱形空间约束腔直径和深度对激光诱导硅等离子体光谱的影响

王秋云, 陈安民, 李苏宇, 姜远飞, 金明星

(吉林大学 原子与分子物理研究所, 长春 130012)

摘 要:以硅靶作为烧蚀样品,研究了空气环境中空间约束的激光诱导击穿光谱.采用 5×5 组圆柱形约束腔来约束激光诱导的等离子体羽,直径分别为 4、6、8、10、12 mm,深度分别为 2、4、6、8、10 mm.激光脉冲的能量为 70 mJ.利用 Si(I)390.55 nm 谱线分析了不同直径和深度的圆柱形空间约束腔对 LIBS 光谱强度的影响.结果表明空间约束下激光诱导硅产生的 Si(I)390.55 nm 光谱强度明显高于无空间约束下的光谱强度.在当前的实验条件下,不同的约束腔的直径和深度对光谱辐射强度也有较大的影响,当圆柱形约束腔的直径和深度不同时,获得的光谱强度也是不同的,表明腔的尺寸对于光发射强度起很重要的作用.腔直径 6 mm 和深度 2 mm 的时候 Si(I)390.55 nm 谱线强度出现最大值.空间约束的增强主要来自激光诱导的等离子体时伴随产生的冲击波,空间约束腔反弹冲击波并与等离子体进行相互作用,致使等离子体的温度和密度增加,最终提高等离子体的光辐射强度.

关键词:激光诱导击穿光谱;空间约束;光谱增强

中图分类号:O657.3

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2018)08-0847007-6

Influence of Diameter and Depth on Spatially Confined Laser-induced Silicon Plasma Spectroscopy with Cylindrical Cavity

WANG Qiu-yun, CHEN An-min, LI Su-yu, JIANG Yuan-fei, JIN Ming-xing
(*Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130012, China*)

Abstract: The influence of depth and diameter on spatially confined laser-induced silicon plasma spectroscopy with cylindrical cavity was studied in air. 5×5 groups of cylindrical cavities were used to confine the laser-induced plasmas in current experiments, with diameters of 4, 6, 8, 10, and 12 mm. Each diameter corresponded to five different depths: 2, 4, 6, 8, and 10 mm, respectively. A Q-switched Nd:YAG laser with the repetition of 10 Hz and the pulse width of 10 ns was used to excite plasma inside different cylindrical cavities with various diameters and depths. Laser energy was 70 mJ. In current experimental conditions, when the diameter was 6 mm and the depth of cylindrical cavity is 2 mm, the line intensity of Si (I) 390.55 nm could obtain the maximum. Continue to increase the diameter and depth of cavity, the line intensity of Si (I) 390.55 nm decreased. We hope that this study serves as a helpful reference for future research on spatially confined LIBS.

Key words: Laser-induced breakdown spectroscopy; Spatial confinement; Spectral enhancement

OCIS Codes: 300.6365; 300.2140; 070.4790

0 引言

激光诱导击穿光谱(Laser-induced Plasma Spectroscopy, LIBS)是一种元素成分分析方法,以高能脉冲

基金项目:国家自然科学基金(Nos.11674128, 11474129, 11504129),吉林省科技发展计划(No.20170101063JC)和吉林省教育厅“十三五”科学研究规划项目(No.2016[400])资助

第一作者:王秋云(1994-),女,硕士研究生,主要研究方向为激光诱导击穿光谱. Email:1261940048@qq.com

导师(通讯作者):陈安民(1980-),男,副教授,博士,主要研究方向为激光诱导击穿光谱. Email:amchen@jlu.edu.cn

收稿日期:2018-05-03;录用日期:2018-07-13

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

激光辐照到样品产生等离子体,随后利用产生的等离子体辐射的光谱进行元素分析^[1-2].目前,很多物理方法已经被相继提出增强 LIBS 系统的灵敏度,包括:利用超快脉冲激光烧蚀^[3-4]、采用双脉冲激发^[5-6]、外加磁场约束^[7]、对等离子体进行空间约束^[8]、附加火花放电^[9]、附加火焰升温的 LIBS^[10]、纳米粒子加强的 LIBS^[11]、采用共振脉冲激发的 LIBS 和对光谱进行归一化处理的方法^[12].虽然这些外加的物理方法被成功地进行了元素的分析检测,但是,也增加了 LIBS 系统的复杂性.

近年来的许多研究表明,空间约束等离子体方法独有的优点是它只需要对最初的 LIBS 系统进行较小的改动,同时空间约束等离子体的 LIBS 还有两个潜在的优势:1)可以稳定激光诱导等离子体的位置;2)能提高等离子体的特性,例如:提高等离子体的温度和等离子体的电子密度.众所周知,脉冲激光诱导等离子体同时形成冲击波^[13].冲击波膨胀过程中,将以超音速的速度演化,当冲击波遇到墙壁后将被反弹,反弹回的冲击波将压缩等离子体羽,使等离子体羽中的密度增加,羽内粒子之间碰撞的几率也随之增加,最终使得光谱辐射强度提高^[14-15].WANG 等用 Nd:YAG 激光来研究圆柱形腔体对硅等离子体的约束作用,他们用不同直径的圆柱形约束腔来限制硅等离子体,进而研究硅等离子体的时间分辨光谱^[16].发现有空间约束的等离子体光谱强度明显比没有空间约束的等离子体光谱强度高.GUO 等研究了圆柱形腔的空间约束激光诱导击穿光谱学中靶表面与焦点之间的距离的优化^[17].他们发现当选择适当的距离时,增强效果能最大化.LI 等使用空间和时间分辨光谱来研究在有或没有圆柱形腔的激光诱导铜等离子体^[18].发现与没有腔体产生的等离子体相比,圆柱形腔体产生的等离子体的光谱发射强度增强,增强的发射区域随时间移动到样品上方的较高位置.如果腔高于等离子体羽,则等离子体空间和时间发射强度不受空腔高度的显著影响.HOU 等发现圆柱形腔对提高脉冲间信号的重复性有很大的潜力^[19].他们证明了约束腔可以增加信号的重复性,并且能提高等离子体形态的稳定性.WANG 等使用圆柱形约束腔体来提高激光诱导等离子体信号强度和精度,发现了它在改善 LIBS 分析精度方面的巨大潜力^[20].在这些研究中,多数是关于不同种类约束腔对 LIBS 谱线强度的影响,集中于理解等离子体特性和提高其增强效应方面^[21-22].直到当前为止,有较少研究关注空间约束腔的尺寸对 LIBS 谱线强度的影响.

等离子体的空间约束效应主要基于空气中激光诱导激发的等离子体伴随一个冲击波,冲击波的演化距离显然与诱导等离子体羽的中心到空间约束腔的腔壁之间的直线距离相关,如果这个距离较长,冲击波在演化过程中将减弱,从而减弱对等离子体的压缩,使得增强效应减弱;如果这个距离较短,那么冲击波将被迅速反弹,这样将增强寿命较短的连续谱和离子谱,这对于激光诱导击穿光谱用于元素分析是不利的.另外,腔的深度如果小于激光诱导产生等离子体的轴向长度,那么就不能对等离子体进行有效的压缩.因此,在本文中,激光诱导等离子体位于不同深度和直径的圆柱形空间约束腔中,利用等离子体发射光谱研究了约束腔的大小对激光诱导硅等离子体中原子谱线的影响.

1 实验方法

空间约束下 LIBS 系统装置如图 1 所示,整个实验过程处于空气的环境中.采用铝合金加工制作成的

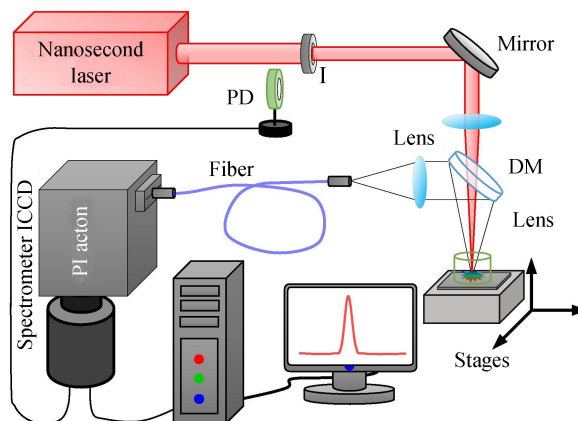


图 1 空间约束下 LIBS 系统装置

Fig.1 Schematic diagram of experimental setup for LIBS with spatial confinement

5×5 圆柱形约束腔限制激光诱导的等离子体羽,直径分别为4、6、8、10、12 mm,深度分别为2、4、6、8、10 mm.激光脉冲系统为调Q的Nd:YAG激光器(Continuum,Surelite III),输出宽度为10 ns、波长为1 064 nm的脉冲.焦距为25 cm的平凸透镜被用来聚焦激光束到样品表面并产生等离子体,激发的等离子体处于约束腔的圆心,此圆柱形空间约束腔紧贴于样品的表面.样品被安装在计算机控制的3D位移台(PT3/M-Z8,Thorlabs)上.采用的烧蚀样品是单晶硅,在样品表面上脉冲激光的直径大约是500 μm,激光的能量密度约为35.7 J/cm².激光束反方向上,等离子体的光信号通过一个反射镜和一个透镜(BK7,焦距为75 mm)进行收集,再利用光纤导入到由配有ICCD探测器(PI-MAX4,1 024×1 024像素)的Spectra Pro500i光谱仪进行采集,光谱仪采用的光栅是150线/mm.光电二极管被认作为ICCD的时间零点,同步ICCD与脉冲激光之间的延迟.

2 结果与讨论

首先探测了无空间约束的情况下,激光诱导硅等离子体的时间分辨光谱,如图2所示.在较短的延迟时间里很容易观察到较强的连续谱和离子谱线,这段延迟时间是不适合光谱用于元素分析的.在延迟时间达到5 μs的时候,连续谱和离子谱线变得非常弱,等离子体辐射的原子谱线变得非常明显了,这段延迟时间的谱线是非常适合于元素分析的.另外,在激光诱导击穿光谱用于元素分析中,为了控制成本,一般采用普通的光纤光谱仪,因此,在接下来的空间约束激光诱导击穿光谱里,将ICCD的延迟时间设置为5 μs,门宽设置为50 μs.

在有圆柱形空间约束和无圆柱形空间约束条件下激光诱导硅等离子体光谱如图3、4所示.图3为

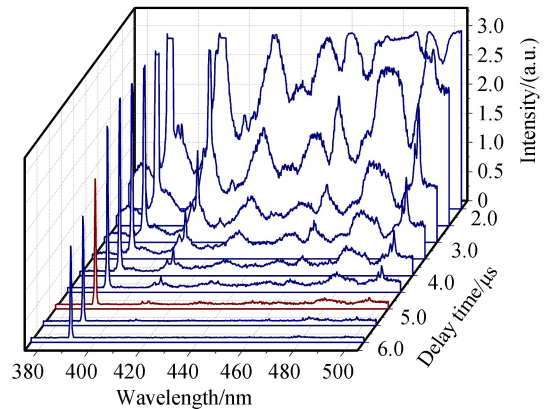


图2 激光诱导硅等离子体的时间分辨光谱

Fig.2 Time-resolved spectroscopy of laser-induced Si plasma

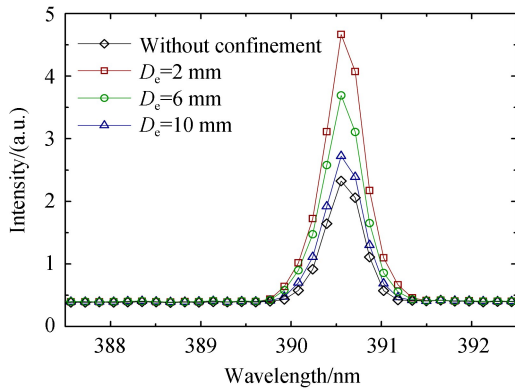


图3 圆柱形约束腔的直径为6 mm时,有无空间约束腔下激光诱导硅等离子体光谱

Fig.3 Intensity of Si (I) 390.55 nm without or with spatial confinement when diameter of cylindrical cavity is 6 mm

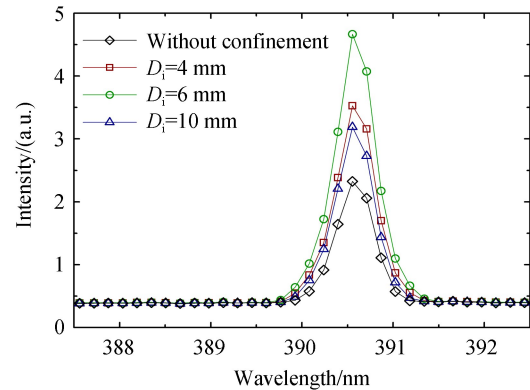


图4 圆柱形约束腔的深度为2 mm时,有无空间约束腔下激光诱导硅等离子体光谱

Fig.4 Intensity of Si (I) 390.55 nm without or with spatial confinement when depth of cylindrical cavity is 2 mm

同样直径、不同深度的圆柱形空间约束腔下的等离子体光谱,由于延迟时间较长,在当前实验条件下仅仅观察到了Si(I)390.55 nm.可以看出,相对于无空间约束的方案,有空间约束下的光谱强度得到了明显的增强,其中深度为2 mm时,光谱增强了一倍.同样深度、不同直径的圆柱形空间约束腔下的光谱如图4所示,与图3类似,空间约束下激光诱导硅光谱强度明显高于无空间约束下的光谱强度.增强效应的主要原因显然是由于空间约束效应.众所周知,发射强度取决于跃迁几率和激发原子数密度,它们之间呈正相关.对于发射强度来说,如果跃迁几率在整个过程中是不变的,那么激发原子数密度的增加就成为了产生增强效应的主要因素^[13].在具有空间约束的实验中,当激光束照射到样品表面时,会产生等离子体.随着等离子体的产生,冲击

波由初始爆炸压力产生,并且与声速相比,冲击波的传播速度高得多.在空间约束下,冲击波作为具有超声速度的球面波散开,当冲击波在其膨胀期间遇到约束腔的壁时,冲击波被反弹并向等离子体中心传播,最终将等离子体压缩并约束为较小的尺寸^[23].这使得粒子间的碰撞速率增加,产生更多的高激发态粒子,最终增强了光发射强度.通过观察图 3、4 的结果,当约束腔的直径和深度不同时,获得的光谱强度也是不同的,这表明腔的尺寸对于谱线强度起着重要的作用.

不同深度圆柱形约束腔下 Si(I)390.55 nm 光谱强度随约束腔直径的变化如图 5 所示.当腔深度为 6 mm 的时候,谱线的强度随着直径的增加而减弱.这是由于腔壁与等离子体的中心距离增加,冲击波遇到墙壁并反弹的运行时间增加,而随着运行时间的增加,冲击波的强度将逐渐变弱.因此,冲击波与等离子体羽的相互作用也将减弱,这使得增强效应逐渐变弱,光谱强度也随之降低.在约束腔深度为 2 mm 时,伴随着直径的增加,谱线强度先迅速增加而后又降低.在直径为 4 mm 时,等离子体中心到腔壁的距离较短,这种情况下,冲击迅速膨胀并遇腔壁被反弹回来,所需的时间短于 $5 \mu\text{s}$,这样冲击波主要用来增强连续谱和离子谱(如图 2 所示).当直径增加到 6 mm 的时候,此距离返回的较强的冲击波,同时冲击波与等离子体羽相互作用开始的时间大于 $5 \mu\text{s}$,探测器完全探测到辐射加强的延迟时间段,使得光谱相对于 4 mm 直径的时候更强.随着直径的进一步增加,冲击波繁衍的距离变长,同时与等离子体羽相遇的时间变长,冲击波的强度将逐渐变弱,谱线强度也将逐渐降低.而对于深度为 10 mm 的情况,此时腔的深度较深,直径较小的时候会出现腔壁遮挡一部分等离子体散射出光的情况.随着直径增加遮挡逐渐变小,光谱强度也逐渐增加,而后进一步增加约束腔直径,冲击波将变得更弱,增强效应降低,谱线强度也逐渐降低.

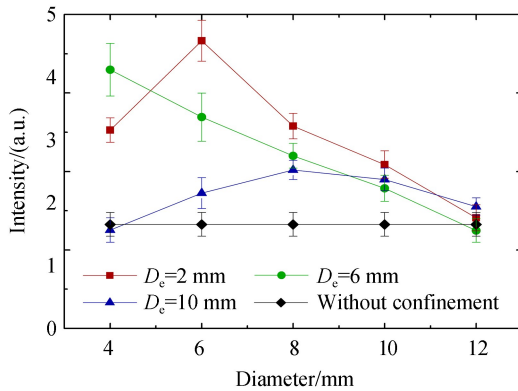


图 5 不同深度的圆柱形约束腔下光谱强度随腔直径的变化

Fig.5 Evolution of Si(I)390.55 nm line intensity with cavity diameter

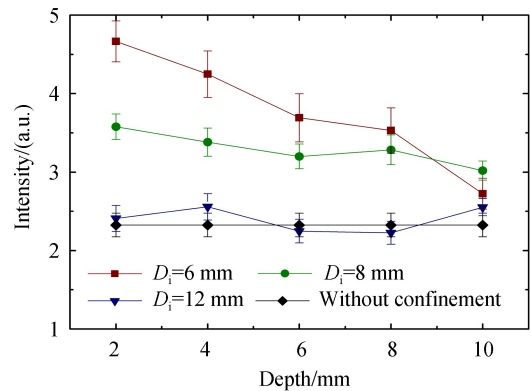


图 6 不同直径的圆柱形约束腔下光谱强度随约束腔深度的变化

Fig.6 Evolution of Si(I)390.55 nm line intensity with cavity depth

图 6 为 Si(I)390.55 nm 在不同直径约束腔下强度随深度的变化.可以看出在直径为 12 mm 的时候,所有深度下的谱线强度几乎等于无空间约束的情况,这是由于腔的直径较大,冲击波演化的距离和时间较长,冲击波在与膨胀的等离子体相遇的时候将变得相对较弱,对等离子体羽的影响较小,这使得光谱强度的增加不明显.当腔直径为 6 mm 的时候,谱线强度随着约束腔深度的增加而减小,此直径下,腔壁将会遮挡一小部分等离子体羽辐射的光,随着约束腔深度的增加,遮挡越来越明显.当深度为 10 mm 时候,相对于 8 mm 的直径,显然有更明显的遮挡,使得在这个深度下,直径为 6 mm 所获得的光谱强度低于直径为 8 mm 所获得的光谱强度.

图 7 为圆柱形约束腔下 LIBS 随着约束腔深度和直径的分布.可以看出,在腔直径和深度最小的时候 Si(I)390.55 nm 光谱强度是较低的,随着腔深度和直径的增加, Si(I)390.55 nm 谱线强度均出现先增加的趋势.在当前实验条件下,约束腔的直径或深度在大约 6 mm 的时候 Si(I)390.55 nm 谱线强度出现最大值.继续增加腔的直径和深度, Si(I)390.55 nm 谱线强度开始降低.因此,改变圆柱形约束腔的直径和深度能有效地改变谱线增强的效果,这对于空间约束效应被应用到 LIBS 有重要的指导意义.

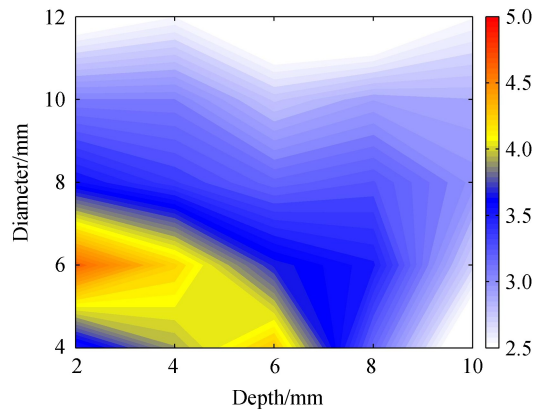


图7 Si(I) 390.55 nm 光谱强度随着圆柱形约束腔的直径和深度分布

Fig.7 Distribution of Si(I)390.55 nm line intensity with cylindrical cavity diameter and depth

3 结论

本文研究了空气环境中空间约束下的激光诱导硅的等离子体光谱,不同深度和直径的圆柱形空间约束腔被用来约束等离子体羽,探测了 Si(I)390.55 nm 光谱强度的变化.在空间约束情况下,等离子体受到了腔壁反弹的冲击波的压缩,使得光谱发射强度增强.实验结果表明,腔深度和直径能明显地影响光谱强度.在当前实验条件下,腔直径 6 mm 和深度 2 mm 的时候谱线强度出现最大值,继续增加腔的直径和深度,谱线强度开始降低.这对于优化空间约束下激光诱导击穿光谱具有参考意义.

参考文献

- [1] FENG Jia-chen, XU De-gang, WANG Yu-ye, *et al.* Compact low-energy high-repetition rate laser-induced breakdown spectroscopy for lead element detection[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, **47**(1): 0114002.
冯佳琛, 徐德刚, 王与焯, 等. 一种小型化的低能量、高重频激光诱导击穿光谱系统用于铅元素分析[J]. *光子学报*, 2018, **47**(1): 0114002.
- [2] DAI Yuan, LI Jun, LI Wen-sheng, *et al.* The LIBS plasma characteristics of different surface state of TP347H Steel[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2016, **45**(7): 0714002.
戴沅, 李军, 李文胜, 等. 激光诱导不同表面状态 TP347H 钢的等离子体光谱特性 [J]. *光子学报*, 2016, **45**(7): 0714002.
- [3] YANG Da-peng, LI Su-yu, JIANG Yuan-fei, *et al.* Temperature and electron density in femtosecond filament-induced Cu plasma[J]. *Acta Physica Sinica*, 2017, **66**(11): 115201.
杨大鹏, 李苏宇, 姜远飞, 等. 飞秒激光成丝诱导 Cu 等离子体的温度和电子密度[J]. *物理学报*, 2017, **66**(11): 115201.
- [4] CAI Zhi-long, YANG Qiu-song, WANG Yang. Femtosecond laser-induced breakdown spectral analysis of Cu-Al alloy sputtered thin films[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2015, **42**(6): 0615001.
蔡志龙, 杨秋松, 王阳. 铜铝合金溅射薄膜的飞秒激光诱导击穿光谱分析[J]. *中国激光*, 2015, **42**(6): 0615001.
- [5] LIU X, SUN S, WANG X, *et al.* Effect of laser pulse energy on orthogonal double femtosecond pulse laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Optics Express*, 2013, **21**(104): A704-A13.
- [6] GAO Xun, SHAO Yan, DU Chuang, *et al.* Pre-ablation laser parameters effect on the spectral enhancement of double pulsed laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2013, **40**(8): 0815003.
高勋, 邵妍, 杜闯, 等. 预烧蚀激光参数对双脉冲激光诱导击穿光谱增强的影响[J]. *中国激光*, 2013, **40**(8): 0815003.
- [7] WU D, LIU P, SUN L Y, *et al.* Influence of a static magnetic field on laser induced tungsten plasma in air[J]. *Plasma Science & Technology*, 2016, **18**(4): 364-369.
- [8] GUO L, ZHANG B, HE X, *et al.* Optimally enhanced optical emission in laser-induced breakdown spectroscopy by combining spatial confinement and dual-pulse irradiation[J]. *Optics Express*, 2012, **20**(2): 1436-1443.
- [9] ZHOU W, SU X, QIAN H, *et al.* Discharge character and optical emission in a laser ablation nanosecond discharge enhanced silicon plasma[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, **28**(5): 702-710.
- [10] LIU L, LI S, HE X N, *et al.* Flame-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Optics Express*, 2014, **22**(7): 7686-7693.
- [11] DE GIACOMO A, GAUDIUSO R, KORAL C, *et al.* Nanoparticle-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy of metallic samples[J]. *Analytical Chemistry*, 2013, **85**(21): 10180-10187.
- [12] WANG Z, LI L, WEST L, *et al.* A spectrum standardization approach for laser-induced breakdown spectroscopy

- measurements[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2012, **68**(2): 58-64.
- [13] LI X, YANG Z, WU J, *et al.* Spatial confinement in laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2017, **50**(1): 015203.
- [14] GAO X, LIU L, SONG C, *et al.* The role of spatial confinement on nanosecond YAG laser-induced Cu plasma[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2015, **48**(17): 175205.
- [15] WANG Y, CHEN A, SUI L, *et al.* Two sequential enhancements of laser-induced Cu plasma with cylindrical cavity confinement[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, **31**(10): 1974-1977.
- [16] WANG Y, CHEN A, JIN M. Spatial confinement of laser-induced silicon plasma spectroscopy with cylindrical cavity [C]. SPIE, 2017, **10173**: 1017319.
- [17] GUO J, SHAO J, WANG T, *et al.* Optimization of distances between the target surface and focal point on spatially confined laser-induced breakdown spectroscopy with a cylindrical cavity [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, **32**(2): 367-372.
- [18] LI X W, WANG Z, MAO X L, *et al.* Spatially and temporally resolved spectral emission of laser-induced plasmas confined by cylindrical cavities[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, **29**(11): 2127-2135.
- [19] HOU Z Y, WANG Z, LIU J M, *et al.* Signal quality improvement using cylindrical confinement for laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Optics Express*, 2013, **21**(13): 15974-15979.
- [20] WANG Z, HOU Z, LUI S, *et al.* Utilization of moderate cylindrical confinement for precision improvement of laser-induced breakdown spectroscopy signal[J]. *Optics Express*, 2012, **20**(S6): A1011-A1018.
- [21] YIN H L, HOU Z Y, YUAN T B, *et al.* Application of spatial confinement for gas analysis using laser-induced breakdown spectroscopy to improve signal stability[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, **30**(4): 922-928.
- [22] MENG D S, ZHAO N J, MA M J, *et al.* Heavy metal detection in soils by laser induced breakdown spectroscopy using hemispherical spatial confinement[J]. *Plasma Science & Technology*, 2015, **17**(8): 632-637.
- [23] FU Y T, HOU Z Y, WANG Z. Physical insights of cavity confinement enhancing effect in laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Optics Express*, 2016, **24**(3): 3055-3066.

Foundation item: The National Natural Science Foundation of China (Nos. 11674128, 11474129, 11504129), the Jilin Province Scientific and Technological Development Program, China (No. 20170101063JC), and the Thirteenth Five-Year Scientific and Technological Research Project of the Education Department of Jilin Province, China (No. 2016[400])

引用格式: WANG Qiu-yun, CHEN An-min, LI Su-yu, *et al.* Influence of Diameter and Depth on Spatially Confined Laser-induced Silicon Plasma Spectroscopy with Cylindrical Cavity[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, **47**(8): 0847007

王秋云, 陈安民, 李苏宇, 等. 圆柱形空间约束腔直径和深度对激光诱导硅等离子体光谱的影响[J]. *光子学报*, 2018, **47**(8): 0847007