

## 激光诱导氩气等离子体时间分辨特性研究

何亚雄<sup>1,2</sup>, 周文琦<sup>1,2</sup>, 庄彬<sup>1,2</sup>, 张永胜<sup>1,2</sup>, 柯川<sup>3</sup>, 许涛<sup>1,2\*</sup>, 赵勇<sup>1,2,3</sup>

1. 福建省先进高场超导材料与工程协同创新中心, 福建 福州 350117
2. 福建师范大学物理与能源学院, 福建 福州 350117
3. 西南交通大学超导与新能源研究开发中心, 四川 成都 610031

**摘要** 激光诱导击穿光谱(LIBS)以激光诱导微等离子体的原子发射为技术特征,在科研与工业领域正得到重视与蓬勃发展。作为环境气体的氩气对等离子体演化过程中粒子的碰撞过程有重要影响,决定着 LIBS 技术分析性能的发挥。利用光谱诊断技术深入研究 LIBS 技术条件下氩气的光谱特征,对于提升 LIBS 技术及其应用水平具有重要的意义。利用中阶梯光栅光谱仪记录时间序列光谱信息研究了瞬态 Ar 等离子体碰撞和衰减过程,包括等离子体演化过程中的辐射机制和等离子体电子数密度及温度的时间演化特征。结果表明,在激光与氩气相互作用的初始阶段,光谱主要由连续辐射组成,在 0.6  $\mu\text{s}$  后,光谱开始主要由氩原子、离子的离散跃迁辐射谱线组成。氩原子线和离子线的演化周期不同,在 0~1.0  $\mu\text{s}$  延迟时间内离子线占主导,在 1.0~30  $\mu\text{s}$  原子线占主导。利用 Stark 展宽, Saha-Boltzmann 曲线方程对 60, 80 和 100 mJ 脉冲激光能量激发下的等离子体的电子数密度和温度进行了计算,等离子体电子数密度在 0.2~2.0  $\mu\text{s}$  延迟时间内快速衰减,之后在较长的延迟时间内缓慢下降,大约在 4.0  $\mu\text{s}$  达到同一个数量级;等离子体温度(80 mJ)从初始 0.2  $\mu\text{s}$  时的 18 000 K 迅速下降到 13 000 K(2.0  $\mu\text{s}$ ),在 5.0  $\mu\text{s}$  后缓慢下降到 12 000 K。为进一步检验和优化激光脉冲用于氩气的分析性能,对氩的不同特征谱线信噪比随时间演化的特征进行了研究,结果表明,氩原子线在 2.0~6.0  $\mu\text{s}$  的延迟窗口具有较高的信噪比,氩离子线则在 0.1~1.0  $\mu\text{s}$  延迟窗口具有较高的信噪比。

**关键词** 激光诱导击穿光谱; 氩气; 等离子体; 时序特征; 时间分辨

**中图分类号:** O433 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)04-1049-09

### 引言

激光诱导击穿光谱(laser-induced breakdown spectrometry, LIBS)分析技术近年得到快速发展,其利用高能脉冲激光直接作用于样品产生激光诱导等离子体,对等离子体中激发态粒子发出的元素特征谱线进行采集和定性与定量分析,获取目标样品中元素的种类和含量信息。LIBS 技术得益于实时、原位元素检测性能,以及商业 LIBS 分析仪器的应用,在不同研究领域中的应用得到快速增长,正越来越多地应用于岩矿分析<sup>[1]</sup>、燃烧诊断<sup>[2]</sup>、食品安全检测<sup>[3]</sup>、生物医学研究<sup>[4]</sup>,以及气体分析<sup>[5]</sup>等领域。相比于其他分析技术,LIBS 技术简单快速,仪器设计灵活,样品准备和激发一步完成,具备多元素同时检测的能力。在气体检测应用场景,LIBS 已

经实现惰性气体 He, Ar 检测<sup>[6-7]</sup>以及不同类型混合气体中微量元素 C, H, O, N<sup>[8-12]</sup>。

LIBS 技术分析性能的提升与其产生等离子体的环境气体氛围密切相关。氩气因其惰性气体特性,作为保护气或载气大规模应用于科研和工业领域。而在 LIBS 技术研究与应用中,由于氩气具有较低的电离能特征,在脉冲激光与物质相互作用时,氩气容易电离激发产生电子,并参与等离子体的生成与演化,对 LIBS 光谱信号产生决定性影响。

目前,国内外有很多工作利用氩气提供环境气体氛围获取等离子体的演化特性<sup>[13-15]</sup>,以改善 LIBS 技术分析性能。开展氩气激光诱导击穿光谱技术研究,对于提高人们对该领域的认识以及对氩气的充分利用有着重要意义,而关于高纯氩气等离子体光谱分析的报道还很少。激光诱导击穿氩气是一个涉及多机制的复杂过程,系统地研究氩气等离子体光谱

收稿日期: 2020-12-06, 修订日期: 2021-09-06

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFE0301506, 2017YFE0301306)资助

作者简介: 何亚雄, 1994 年生, 福建师范大学物理与能源学院超导与新材料应用实验室硕士研究生 e-mail: 1126481993@qq.com

\* 通讯作者 e-mail: xutao\_ct@aliyun.com

特性可为上述实践领域氩气的充分利用提供重要的指导。脉冲激光与物质相互作用产生等离子体的诊断涉及对等离子体物理学参数的计算。LIBS 是等离子体诊断中常用的光谱学手段, 具有较好的可靠性, 其显著特点是可以通过研究等离子体的基本物理学参数, 如激发温度, 电子数密度的时间特性和激光能量对其的影响来表征等离子体, 这些参数对于获取等离子体的演化过程、提升 LIBS 分析水平是必不可少的。

本工作的目的是开展实验研究, 获取大气压条件下利用 Nd:YAG 纳秒激光脉冲作用于氩气产生等离子体的时间演化特征。对不同能量的激光脉冲作用下产生的激光诱导击穿光谱进行时间分辨采集。对激光诱导氩气等离子体的物理机制, 包括连续辐射机制和特征谱线演化机制以及电子数密度和等离子体激发温度进行讨论, 电子数密度和激发温度分别采用 Stark 展宽参数和 Saha-Boltzmann 曲线方程进行光谱诊断提取。

## 1 实验部分

实验装置示意图如图 1 所示。该实验装置是自组装的 LIBS 系统, 激光器为纳秒 Nd:YAG 调 Q 脉冲激光, 重复频率为 10 Hz, 光束直径为 6 mm, 16 ns 脉冲持续时间和 200 mJ 的脉冲能量, 基频脉冲激光波长为 1 064 nm, 二倍频为 532 nm。本实验的激光脉冲能量为每个脉冲 60~100 mJ, 研究了脉冲能量对氩气等离子体的影响。利用扩束镜将激光束放大两倍, 利用能量计测量扩束镜扩束后的激光脉冲能量, 并使用反射镜(反射率>99%)调整光束方向。最后, 使用聚焦透镜( $f=75$  mm)将激光束聚焦到气体样品室内的氩气, 以进行激光诱导击穿氩气等离子体。气体样品室装有五个直径为 3.5 cm 的圆形玻璃片, 每个侧面一个, 顶部一个, 用于激光诱导等离子体(LIP)的激光入射, 成像和光谱收集。对于不同波长的激光, 在窗口片上进行相应的镀膜处理, 增加了激光的透射率, 减少了激光能量损失。等离子体信号通过纤芯直径为 400  $\mu\text{m}$  的光纤耦合到中阶梯光栅光谱仪。利用中阶梯光栅将不同的光谱波段分散到不同的衍射级数上, 同时在光栅后面使用棱镜在第二空间维度上实现不同阶的分离, 最后将不同阶的光谱排列在光栅上。二维阵列检测器

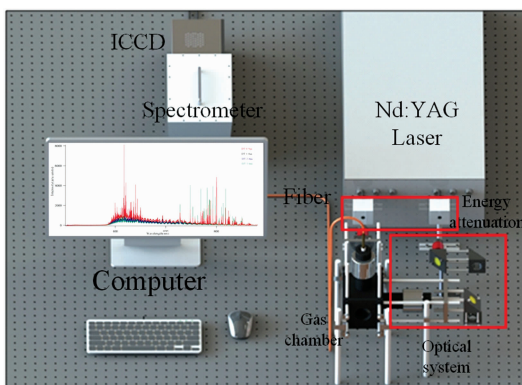


图 1 激光诱导击穿氩气实验装置图

Fig. 1 Experimental setup diagram of laser-induced breakdown in argon

ICCD 的波长范围为 210~850 nm, 分辨率为  $1\,024 \times 1\,024$  个像素, 像素大小为  $13\ \mu\text{m} \times 13\ \mu\text{m}$ , 最小积分时间为 5 ns, 最大相对增益为 1 000。在氩气击穿后的 30  $\mu\text{s}$  内, 研究了激光诱导 Ar 等离子体在不同延迟时间的演化。通过使用激光器 Q 开关的反馈信号来实现激光器和 ICCD 之间的同步。所有实验均在室内, 温度为 25  $^{\circ}\text{C}$ , 湿度为 45% 的大气压下进行。在进行光谱采集之前, 使用低压汞光谱灯进行光谱仪的波长标定, 并使用氙卤素光源对光谱仪进行辐射强度标定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 激光诱导 Ar 等离子体发射光谱时间分辨特征

在固定门宽为 0.2  $\mu\text{s}$  条件下, 利用 532 nm 波长激光脉冲对氩气进行激发。记录了 Ar 等离子体发射光谱的时间演化特征。图 2 显示了不同延迟时间下的 Ar 光谱, 每个光谱代表由 60 个激光脉冲累积的 4 次测量的平均值。

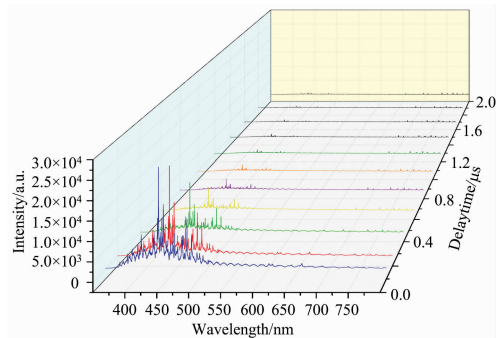


图 2 Ar 等离子体在不同延迟时间下的光谱演化特征

Fig. 2 Spectral evolution characteristics of Ar plasma under different delay times

可以发现, 在激光脉冲与氩气迅速作用后的初始阶段, 整个光谱主要为连续辐射光谱。随着延迟时间的增加, 由于韧致辐射以及电子与离子之间的复合辐射作用等, 光谱辐射强度受等离子体演化衰减的影响而快速降低, 电子数密度降低, 谱线宽度变窄, 元素特征谱线逐渐出现。在 0.6  $\mu\text{s}$  后, 光谱开始主要由原子、离子的离散跃迁辐射谱线组成, 多条 Ar 特征谱线可以区识别。

图 3 为三种激光脉冲能量下 Ar 的特征谱线的时间演化图, 我们选取 4 条原子线和 4 条离子线, 分别为 Ar I 696.54 nm, Ar I 738.89 nm, Ar I 763.51 nm, Ar I 772.43 nm 和 Ar II 434.81 nm, Ar II 460.95 nm, Ar II 480.60 nm, Ar II 487.99 nm, 表 1 列出了这些特征谱线的参数。

从图 3 中可以看出无论是 Ar 的原子线还是离子线, 其演化周期相对于文献[16]和文献[17]研究的氮和氦明显增长。如图 3 所示, 原子线的强度从 Ar 等离子体演化初期 0.1  $\mu\text{s}$  左右开始上升, 直至 1.5  $\mu\text{s}$  左右上升至最大值然后开始缓慢下降。离子线的强度从演化初期的 0.1  $\mu\text{s}$  左右开始上升, 直至 0.2  $\mu\text{s}$  上升到最大值, 然后开始迅速下降。很明显,

Ar 的原子线和离子线拥有不同的演化周期，在  $1.0 \sim 30 \mu\text{s}$  原子线占主导，在  $0 \sim 1.0 \mu\text{s}$  离子线占主导，在演化过程中原子线的上升伴随着离子线的下降，直至  $2.0 \mu\text{s}$  离子线基本消失。

因此，离子线和原子线的演化具有明显的差别。离子线出现在等离子体演化过程的早期阶段，且由于电子和离子的复合过程其衰减程度比原子线要快得多<sup>[18]</sup>。离子比原子具有更高的动能，并与电子重新结合形成原子，部分能量转移到原子的激发上，因此衰减速率要比原子更快<sup>[19]</sup>。同时也说明在激光诱导氩气等离子体演化过程中存在着能量的转移

过程。

在不同激光脉冲能量激发下，谱线峰强度随着激光脉冲能量的增加而增加，同时等离子体的演化周期也不相同，60 mJ 脉冲激光能量下，原子线的演化周期约为  $20 \mu\text{s}$ ， $20 \mu\text{s}$  后由于特征谱线的强度较低与噪声相近，已无法通过拟合得到较为准确的峰值。60 mJ 激光脉冲能量下离子线的演化周期约为  $2.0 \mu\text{s}$ 。将激光脉冲能量上升至 80 和 100 mJ 时，Ar 的原子线和离子线演化周期分别延长至 30 和  $8.0 \mu\text{s}$ ，这表明不同能量脉冲激光与 Ar 相互作用存在差异性。

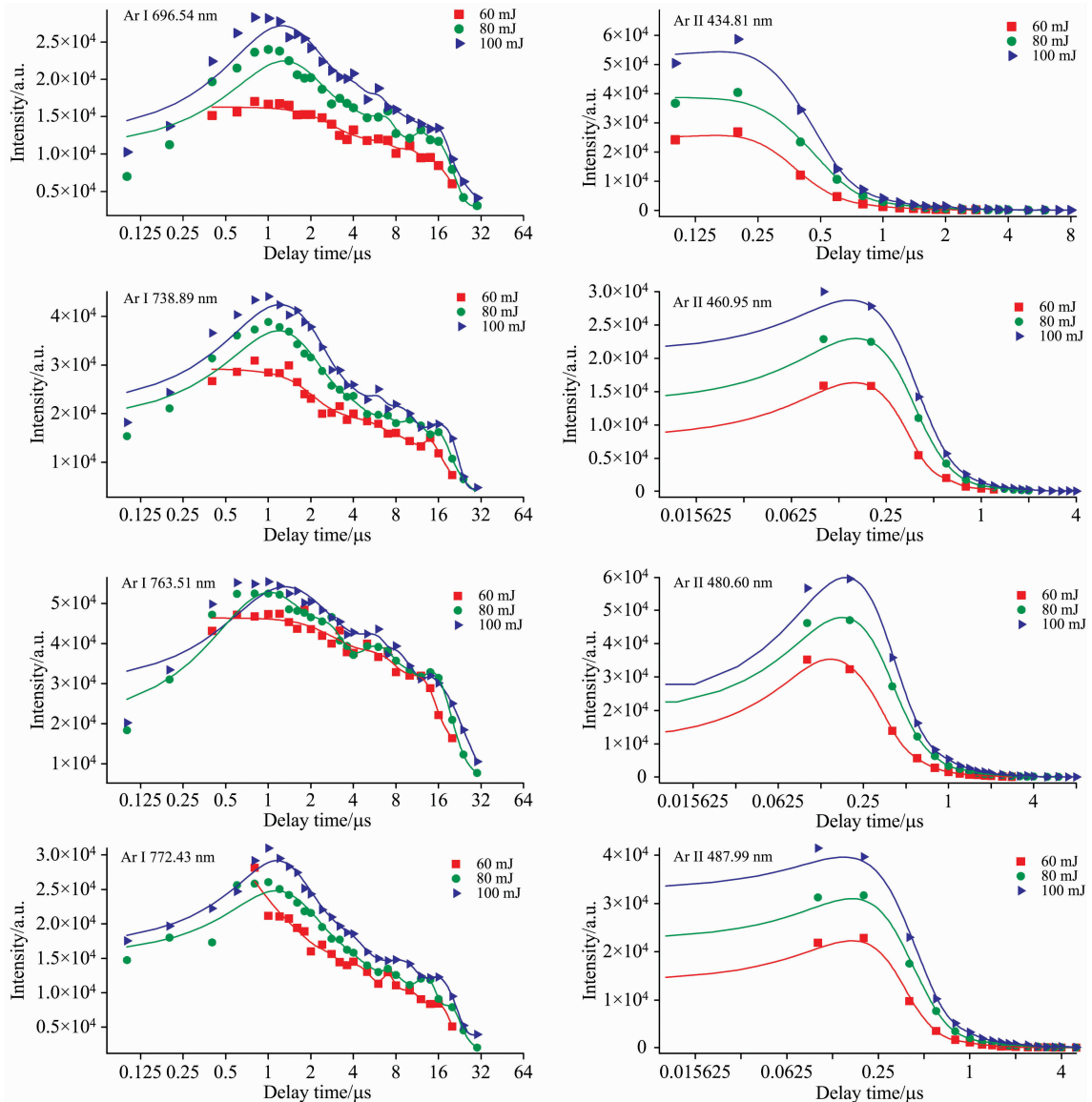


图 3 三种激光脉冲能量下 Ar 特征谱线的时间演化

Fig. 3 Time evolutions of Ar characteristic spectral lines under three laser pulse energies

表 1 Ar 原子和离子特征谱线参数

Table 1 Relevant spectral data of the observed emission lines

Species	Wavelength /nm	$A_{ji}$ /s <sup>-1</sup>	$g_j$	$E_i$ /eV	$E_j$ /eV
Ar I	696.54	$6.40 \times 10^6$	3	11.548 4	13.327 9
Ar I	738.39	$8.50 \times 10^6$	5	11.623 6	13.302 2
Ar I	763.51	$2.45 \times 10^7$	5	11.548 4	13.171 8
Ar I	772.42	$1.17 \times 10^7$	3	11.723 2	13.327 9
Ar II	434.81	$1.17 \times 10^8$	8	16.643 9	19.494 5
Ar II	460.95	$7.89 \times 10^7$	8	18.454 1	21.143 1
Ar II	480.60	$7.80 \times 10^7$	6	16.643 9	19.222 9
Ar II	487.99	$8.23 \times 10^7$	6	17.140 0	19.680 0

## 2.2 电子数密度

利用光谱仪记录的时间序列光谱信息可以研究瞬态等离子体膨胀和衰减过程中电子数密度的时间演化特征。在激光诱导等离子体(Laser induced plasma, LIP)的演化过程中,碰撞过程占主导地位,等离子体中的能量转换过程主要依赖于电子与原子或离子的碰撞。等离子体中的动态行为在很大程度上取决于电子的数量及其演化规律。因此,通过对等离子体的电子数密度及其时间行为的研究,获得等离子体的形成、演化以及等离子体中能量传输的信息,对提高 LIBS 定量分析结果的准确性具有重要意义。根据等离子体光谱理论,测得的线型是各种展宽机制共同影响的结果。在我们目前的实验条件下,激光诱导等离子体中的谱线展宽机制主要是 Stark 展宽的贡献,而自然展宽、范德瓦尔斯展宽和共振展宽的贡献在  $10^{-5} \sim 10^{-4}$  nm 左右,在相关电子数密度计算中可忽略<sup>[20-21]</sup>。谱线的 Stark 展宽与电子密度之间的关系可表示为

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2\omega\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right) + 3.5A\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right)^{1/4} (1 - 1.2^{-1/3} N_D)\omega\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right) \quad (1)$$

式(1)中,  $\omega$  是电子碰撞系数,  $N_e$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) 为电子数密度,  $A$  是离子展宽校正参数,  $N_D$  为德拜球体粒子数,由式  $N_D = 1.72 \times 10^9 T^{3/2} / N_e^{1/2}$  可计算得出<sup>[22]</sup>。

考虑准静态离子展宽效应对 Stark 展宽的贡献很小,在本实验条件下忽略其影响,则忽略离子展宽贡献后式(1)可以简化为

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

$\omega$  与温度相关,根据文献[23]查阅数据,采取幂函数拟合插值法计算得出。

LIBS 特征谱线主要是 Stark 展宽的 Lorentz 函数以及仪器展宽的 Gaussian 函数卷积组成。选择 Ar I 696.54 nm 谱线,根据文献[23]中的电子碰撞系数进行计算,获取等离子体的电子数密度。该谱线没有其他谱线干扰,在多个工作中也已证明可适用于等离子体电子数密度参数诊断<sup>[24-25]</sup>。为提取谱线的 Stark 展宽近似值,根据观察到的 Ar I 696.54 nm 谱线峰型,采用 Voigt 函数进行拟合,获得经仪器展宽贡献校正后的 Stark 展宽值。仪器展宽采用标准 Hg 灯光源的 Hg 特征谱线进行高斯拟合获得。图 4 为 80 mJ 激光脉冲能量,

1.6  $\mu\text{s}$  延迟时间下的 Ar I 696.54 nm 谱线的拟合图,得到谱线 Stark 展宽。仪器展宽利用低压汞灯测得为 0.058 3 nm。

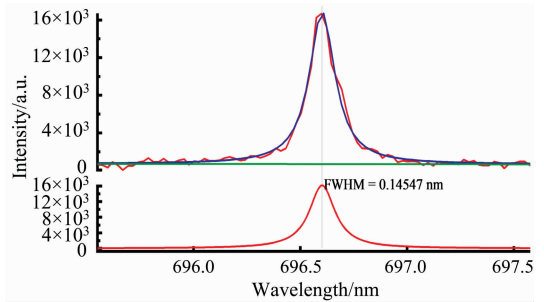


图 4 Ar 696.54 nm 谱线的拟合曲线图

Fig. 4 Fitting curve of Ar 696.54 nm spectral line

图 5 为 60, 80 和 100 mJ 激光脉冲能量条件下,等离子体电子数密度的时间演化特征。随着延迟时间的增加,电子和离子复合辐射,电子数密度逐渐下降。在激光脉冲作用后的 100 ns 前,等离子体光谱中的连续光谱占据主导,使用光谱测定法难以获取  $N_e$  的值。明显的,等离子体电子数密度随激光脉冲能量的增加而增加,表明不同激光能量脉冲与氩气相互作用的差异。在 0.2  $\mu\text{s}$  处不同激光脉冲能量下初始的等离子体电子数密度为  $0.779 \times 10^{17} \sim 1.34 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , 然后快速衰减,在较长的延迟时间 ( $> 4 \mu\text{s}$ ) 后达到一个数量级,大约为  $9.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。在 2.0  $\mu\text{s}$  内,等离子体的电子数密度衰减更加迅速。之后,三个激光脉冲能量作用下的等离子体电子数密度值在计算误差范围内逐渐趋于相同。误差计算参考了谱线 Stark 展宽计算的准确度,即拟合误差。同时,等离子体电子数密度的衰减寿命随激光脉冲能量的增加明显延长。对于 80 mJ 能量激光脉冲作用下的等离子体,其电子数密度的衰减周期可以延续至 5  $\mu\text{s}$  后。

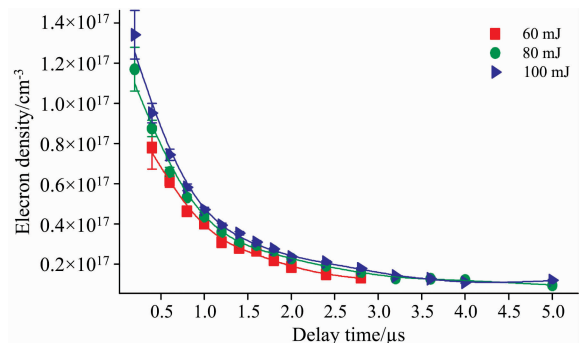


图 5 利用 Ar I 696.54 nm Stark 展宽计算的不同激光脉冲能量作用下 Ar 等离子体的电子数密度时间演化特征,误差棒根据 Stark 展宽参数拟合误差计算

Fig. 5 The laser-induced electron density of Argon plasma at different laser energies (60, 80 and 100 mJ) calculated by stark broadening of the Ar I 696.54 nm lines. The error bar is calculated according to the fitting error of the Stark stretch parameter

## 2.3 等离子体激发温度

Boltzmann 方程法和 Saha-Boltzmann 方程常用于经典等

离子体光谱诊断提取特定粒子的激发温度。当等离子体内部趋于局部热力学平衡 (local thermodynamic equilibrium, LTE) 时, 选定粒子的激发温度被认为与等离子体电子温度相等。对于某一特定粒子, 其在不同能级的布局粒子遵循 Boltzmann 分布。对于一个从高能级  $j$  到低能级  $i$  的原子跃迁, 相应的谱线强度  $I_{ij}$  与上能级  $E_j$  的关系可由式(3)表示

$$\ln\left(\frac{I_{ij}\lambda_{ij}}{A_{ij}g_j}\right) = -\frac{1}{k_B T}E_j + \ln\frac{hcN_s}{4\pi U^s(T)} \quad (3)$$

式(3)中,  $\lambda$ (m)是谱线波长,  $A_{ij}$  ( $s^{-1}$ )和  $g_j$  为自发跃迁概率和上能级统计权重;  $k_B$  ( $J \cdot K^{-1}$ )和  $h$  ( $J \cdot s$ )为 Boltzmann 和 Planck 常数;  $E_j$  为上能级能量,  $c$  为光速;  $N_s$  和  $U^s(T)$  分别是选取的某一原子或离子的总粒子数和配分函数。通过式(3)可得出同一类粒子  $\ln(I_{ij}\lambda_{ij}/A_{ij}g_j)$  与其谱线  $E_j$  的线性方程, 该粒子的激发温度  $T$  由线性方程斜率得出。

Saha-Boltzmann 方程法是一种更为精确的方法, 通过将 Boltzmann 和描述 LTE 条件的 Saha 方程结合<sup>[21, 26-27]</sup>, 用于推导等离子体的电离温度。采用 Saha-Boltzmann 方程法的前提是假设 Boltzmann 和 Saha 方程具有同一温度特征。因此 Saha-Boltzmann 方程法的实现, 意味着同一元素不同电离度的粒子将处于同一温度下的热力学平衡条件。与 Boltzmann

方法类似, Saha-Boltzmann 方程法的表达式如式(4)

$$\ln\left(\frac{I_{ij}\lambda_{ij}}{A_{ij}g_j}\right)^* = -\frac{1}{k_B T}E_j^* + \ln\frac{hcN_s}{4\pi U^s(T)} \quad (4)$$

式(4)中, \* 表示离子的校正项。

$$\ln\left(\frac{I_{ij}\lambda_{ij}}{A_{ij}g_j}\right)^* = \ln\left(\frac{I_{ij}\lambda_{ij}}{A_{ij}g_j}\right) - \ln\left(\frac{2(2\pi m_e)^{3/2}(k_B T)^{3/2}}{N_e h^3}\right) \quad (5)$$

式(5)中,  $m_e$  (kg)为电子的质量,  $N_e$  ( $m^{-3}$ )为电子数密度, 3.2 节已经计算得出。 $E_j^*$  是通过加上第一电离能对  $E_j$  进行的修正,  $E_j^* = E_j + E_{ion}$ 。对于离子类粒子, 在式(5)右侧的校正项是一个关键的参数, 与等离子体温度  $T$  有关, 可通过 Saha-Boltzmann 曲线方程迭代的方法推导得出。Saha-Boltzmann 曲线法中对离子谱线横坐标和纵坐标的校正, 使得与 Boltzmann 曲线法相比, 可以获得更宽的包括原子和离子上能级跃迁的能量范围, 因此提高了温度计算的准确度<sup>[22, 27-28]</sup>。根据表 1 列出的 Ar 的特征谱线及参数, 谱线的高能级跃迁能量范围为 13.17~21.14 eV。根据文献<sup>[27]</sup>, 利用谱线根据 Saha-Boltzmann 曲线方程进行 Ar 等离子体温度的计算。图 6 为不同激光脉冲能量和不同延迟时间下的典型 Saha-Boltzmann 曲线图。

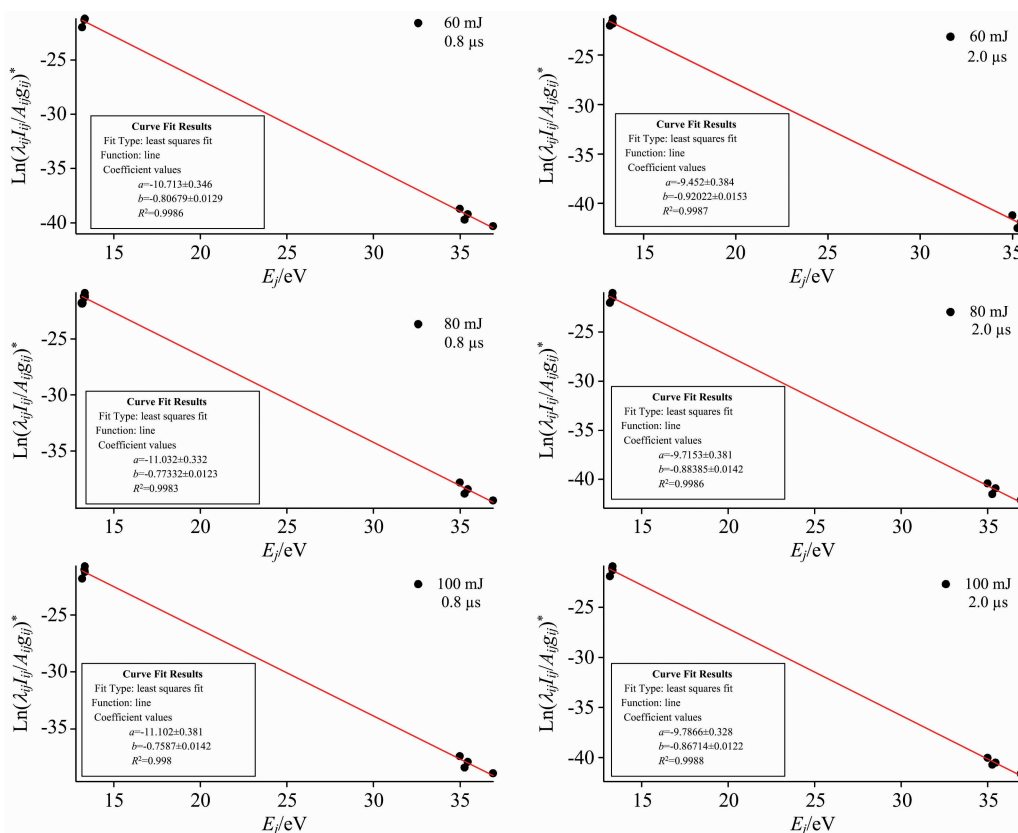


图 6 不同激光能量下不同延迟时间的 Saha-Boltzmann 曲线图

Fig. 6 Saha-Boltzmann diagrams of different delay times under different laser energies

Saha-Boltzmann 曲线方程迭代步骤中, 为获得较好的迭代效果, 引用上节 Ar I 696.54 nm 谱线 Stark 展宽参数计算得到的电子数密度值参与计算。Saha-Boltzmann 方程中较宽的上能级跃迁谱线能量范围可提高离子温度计算的准确

度。如图 6 中三种脉冲激光能量下不同延迟条件的 Saha-Boltzmann 曲线图展示了很好的线性 ( $R^2 > 0.99$ ) 关系, 计算误差较小。通过多次迭代最终得到不同脉冲激光能量下的等离子体温度时间演化特征, 如图 7 所示。

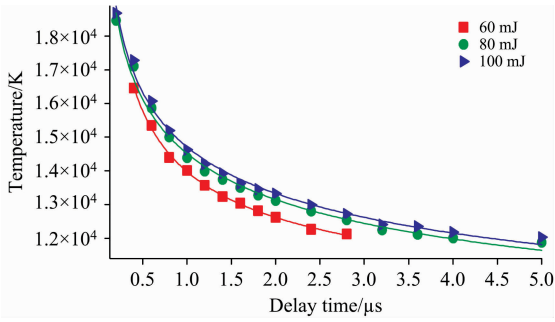


图 7 不同的激光能量下氩等离子体温度时间演化  
 Fig. 7 Plasma temperature at various delay times for different laser energies

等离子体温度从初始的  $0.2 \mu\text{s}$  延时下的  $18\,000\text{ K}$  迅速下降到  $13\,000\text{ K}$  ( $2.0 \mu\text{s}$ ), 之后氩等离子体温度降低速率变慢, 在  $5.0 \mu\text{s}$  时缓慢下降到  $12\,000\text{ K}$ . 这是由于在氩等离子体演化早期, 等离子体温度的快速下降是由等离子体的碰撞引起的, 在初始膨胀过程中, 热能转化为动能, 等离子体迅速冷却. 此外, 在演化的早期阶段, 连续辐射也会造成能量的损失. 而在等离子体演化的后期, 由于等离子体膨胀速度的减慢以及电子和离子的复合加热, 释放出一定的能量, 从而降低了等离子体的冷却速率, 温度衰减减慢<sup>[29-30]</sup>. 在等离子体整个演化期间, 激光能量从  $60\text{ mJ}$  增加到  $100\text{ mJ}$  时, 氩等离子体温度上升, 结合图 5 电子数密度的提升, 说明产生了更多电子, 吸收的光子能量增加, 温度升高<sup>[31]</sup>.

2.4 特征谱线信噪比

考虑局部热力学平衡条件下的等离子体具有相同的温度, 获取 Ar 特征谱线信噪比的时间演化特征对 LIBS 氩气定量分析具有重要意义. 对于某一特定谱线, 光谱信噪比可以

从图 7 中可以看出, 在三种激光能量下氩等离子体子温度的衰减趋势相似. 在  $0.2 \sim 2.0 \mu\text{s}$  延迟时间, 氩等离子体温度的衰减速率更快, 如在  $80\text{ mJ}$  脉冲激光能量的激发下, 氩

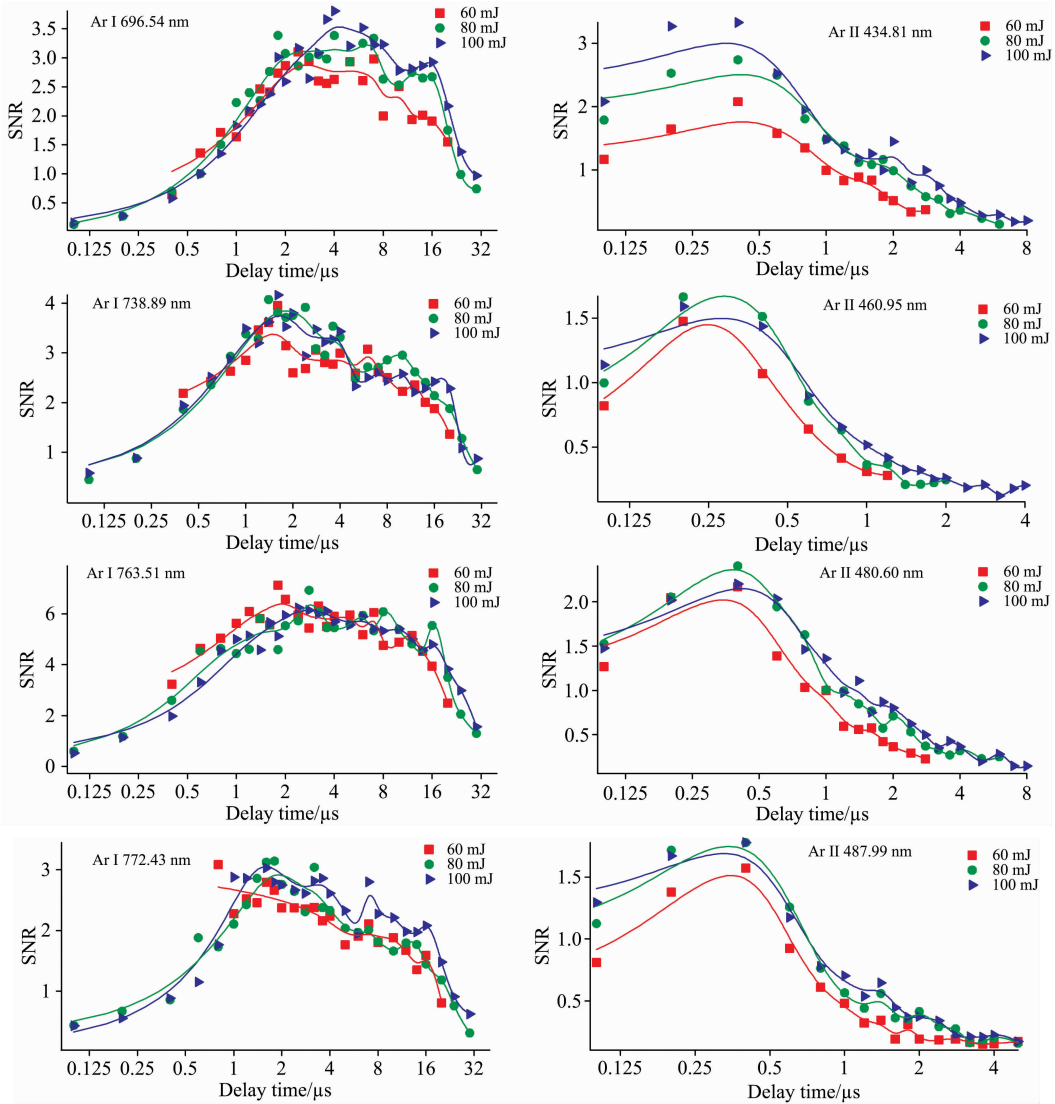


图 8 不同激光能量下 Ar 谱线信噪比时间演化  
 Fig. 8 Time evolution of signal-to-noise ratio of Ar spectrum under different laser energies

用来评估 LIBS 信号在不同实验参数下的灵敏度,信噪比可以由式(6)求得<sup>[32]</sup>

$$SNR = \frac{I_{\text{signal}}}{\sigma_{\text{background}}} \quad (6)$$

式(6)中,  $I_{\text{signal}}$  为谱线净强度,  $\sigma_{\text{background}}$  为靠近谱线附近背景的标准偏差。本实验中对 Ar 谱线强度进行了归一化: 谱线强度除以积分时间后再除以 100。最后得到了多条氩原子以及离子谱线的 SNR 的时间演化特征, 如图 8 所示。

在较早的延迟时间内, 由于 Ar 等离子体光谱的连续背景很强, 自由-自由碰撞占主导地位, 从图 8 可以看出, Ar 原子和离子特征谱线都具有较低的 SNR。在等离子体演化初期, Ar 原子线的信噪比起伏比较大, 这和原子线峰强度的演化趋势类似, 原子线在演化初期不占主导, 而离子线则在演化初期占主导地位, 因此, 演化初期离子线具有较高的信噪比。随着延时的增加, 原子线的信噪比开始处于一个较高的水平, 并持续很久且缓慢下降, 这是因为离子比原子具有更高的动能, 并与电子重新结合形成原子, 加快了原子的激发, 原子线的强度增加, 从而具有较高的信噪比。可以发现 Ar 原子线的最大 SNR 在 2.0~6.0  $\mu\text{s}$  的范围内。但是, 在 6.0  $\mu\text{s}$  后的较长延迟时间内, 等离子体开始冷却, 导致信号不稳定和 SNR 逐渐降低。Ar 离子线则在 0.2~1.0  $\mu\text{s}$  延迟窗口具有较高的 SNR。随着脉冲激光能量的变化, SNR 达到最大值的时间有所变化。如图 8 中的 Ar I 696.54 nm 发射线, 当激光能量为 60 和 80 mJ 时, SNR 在 2.0~4.0  $\mu\text{s}$  时达到最大值, 而当激光能量为 100 mJ 时, SNR 在 4.0~6.0  $\mu\text{s}$  时达到最大值。另外, 信噪比随激光能量的增加而增加, 但 SNR 增长趋势并不明显。从 Ar 离子线的 SNR 来看, 当脉冲激光能量从 60 mJ 增加到 80 mJ 时, SNR 有明显的提升, 而从 80 mJ 提升至 100 mJ 能量时, SNR 的增长不明显甚至降

低。这可能是由于随着激光能量进一步提高, 单个脉冲激光剩余能量与其诱导的等离子体已充分相互作用, 导致 LIBS 信号增强趋势减慢, 而脉冲能量的增大会造成仪器噪声水平上升。

### 3 结 论

利用 532 nm 波长 Nd:YAG 激光激发诱导氩气等离子体, 脉冲激光能量范围为 60~100 mJ, 对氩等离子体特性进行时间分辨研究来获取详细的等离子体光谱学诊断信息。在等离子体产生的早期阶段, 由于韧致辐射和复合辐射的影响, Ar 光谱具有明显的连续背景。在 0.6  $\mu\text{s}$  延迟后, Ar 光谱开始主要由来自原子和离子离散跃迁辐射谱线组成。Ar 特征谱线强度和 SNR 呈先上升后下降的趋势, Ar 原子线在 1.0~30.0  $\mu\text{s}$  延迟窗口占主导, Ar 离子线在 0~1.0  $\mu\text{s}$  延迟窗口占主导。采用 Stark 展宽, Saha-Boltzmann 曲线方程计算等离子体物理学参数, 并考察了激光诱导等离子体 LTE 成立条件。在本实验条件下, 利用 Ar I 696.54 nm 处的 Stark 展宽计算了电子数密度, 选取 Ar I 696.54 nm, Ar I 738.89 nm, Ar I 763.51 nm, Ar I 772.43 nm 和 Ar II 434.81 nm, Ar II 460.95 nm, Ar II 480.60 nm, Ar II 487.99 nm, 通过 Saha-Boltzmann 曲线方程估算了等离子体温度。随着激光脉冲能量的提高等离子体电子数密度和温度逐渐增加, 且在等离子体形成演化的早期阶段电子数密度和温度的演化速度更快。通过对这些参数的时间演化研究, 可为不同实验条件下的激光诱导 Ar 等离子体光谱研究提供实验依据, 为 Ar 氛围下 LIBS 光谱特性的改善起到指导意义。

### References

- [1] El Haffar R, Farkhsi A, Mahboub O. Applied Physics B, 2020, 126: 486.
- [2] Li S, Dong M, Luo F, et al. Journal of the Energy Institute, 2020, 93(1): 52.
- [3] YANG Hui, HUANG Lin, LIU Mu-hua, et al(杨 晖, 黄 林, 刘木华, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2017, 45(2): 238.
- [4] Wang Q, Li X, Teng G, et al. Applied Spectroscopy Reviews, 2021, 56(3): 221.
- [5] Eseller K E, Yueh F Y, Singh J P. Applied Physics B, 2011, 102(4): 963.
- [6] McNaghten E, Parkes A, Griffiths B, et al. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2009, 64(10): 1111.
- [7] Eseller K E, Yueh F Y, Singh J P, et al. Applied Optics, 2012, 51(7): 171.
- [8] Hahn D W, Lunden M M. Aerosol Science & Technology, 2000, 33(1-2): 30.
- [9] Volker S, Reinhard N. Applied Optics, 2003, 42(30): 6221.
- [10] LIU Yu-feng, ZHANG Lian-shui, HE Wan-lin, et al(刘玉峰, 张连水, 和万霖, 等). Acta Physica Sinica(物理学报), 2015, 64(4): 205.
- [11] XUN Jia-long, LI Yue-sheng, LU Ji-dong, et al(徐嘉隆, 李越胜, 陆继东, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2016, 36(6): 1888.
- [12] YANG Wen-bin, LI Bin-cheng, HAN-Yan-ling, et al(杨文斌, 李斌成, 韩艳玲, 等). Chinese Journal of Lasers(中国激光), 2017, 44(10): 281.
- [13] Rajavelu H, Vasa N J, Seshadri S. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2020, 126(6): 1.
- [14] Bashir S, Farid N, Mahmood K, et al. Applied Physics A, 2012, 107(1): 203.
- [15] BIAN Jin-tian, YIN Ke-jing, YAO Shun-chun, et al(卞进田, 殷可经, 姚顺春, 等). Laser & Optoelectronics Progress(激光与光电子学

- 进展), 2016, 53(4): 240.
- [16] YANG Wen-bin, ZHOU Jiang-ning, LI Bin-cheng, et al(杨文斌, 周江宁, 李斌成, 等). *Acta Physica Sinica(物理学报)*, 2017, 66(9): 267.
- [17] Shaw G, Bannister M, Biewer T M, et al. *Applied Surface Science*, 2018, 427: 695.
- [18] Miziolek A W, Palleschi V, Schechter I. *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. Cambridge University Press, 2006.
- [19] Harilal S, Bindhu C, Issac R C, et al. *Journal of Applied Physics*, 1997, 82(5): 2140.
- [20] Xu T, Zhang Y, Zhang M, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2016, 121: 28.
- [21] Cooper J. *Reports on Progress in Physics*, 1966, 29(1): 35.
- [22] Lei W, Motto-Ros V, Boueri M, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, 64(9): 891.
- [23] Griem H R. *Principles of Plasma Spectroscopy*. Vol. 2. Cambridge University Press, 2005.
- [24] Pellerin S, Musiol K, Pokrzywka B, et al. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 1996, 29(17): 3911.
- [25] Dong L, Ran J, Mao Z. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(16): 161501.
- [26] Aragón C, Aguilera J A. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2008, 63(9): 893.
- [27] Yalçın S, Crosley D, Smith G, et al. *Applied Physics B Lasers and Optics*, 1999, 68: 121.
- [28] Aguilera J A, Aragón C. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2004, 59(12): 1861.
- [29] Ostrovskaya G V. *Soviet Physics Uspekhi*, 1974, 16(6): 834.
- [30] Litvak M M, Edwards D F. *Journal of Applied Physics*, 1966, 37(12): 4462.
- [31] De Giacomo A. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2011, 66(9-10): 661.
- [32] Skrodzki P J, Becker J R, Diwakar P K, et al. *Applied Spectroscopy*, 2016, 70(3): 467.

## Study on Time-Resolved Characteristics of Laser-Induced Argon Plasma

HE Ya-xiong<sup>1,2</sup>, ZHOU Wen-qi<sup>1,2</sup>, ZHUANG Bin<sup>1,2</sup>, ZHANG Yong-sheng<sup>1,2</sup>, KE Chuan<sup>3</sup>, XU Tao<sup>1,2\*</sup>, ZHAO Yong<sup>1,2,3</sup>

1. Fujian Provincial Collaborative Innovation Center for Advanced High-Field Superconducting Materials and Engineering, Fuzhou 350117, China
2. School of Physics and Energy, Fujian Normal University, Fuzhou 350117, China
3. Center for Superconducting and New Energy Research and Development, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China

**Abstract** Laser-induced breakdown spectrometry (LIBS) is technically characterized by the atomic emission of laser-induced microplasma, and it is receiving attention and vigorous development in scientific research and industrial fields. As the ambient gas, argon has an important influence on the collision process of particles in the plasma evolution process, which determines the performance of LIBS technology analysis. It is of great significance to improve the LIBS technology and its application level to study the spectral characteristics of argon in depth with the spectroscopic diagnosis technology. This paper uses an echelle spectrometer to record time series spectral information to study the transient Ar plasma collision and decay process, including the radiation mechanism during plasma evolution and the time evolution characteristics of plasma electron number density and temperature. The results show that the spectrum is mainly composed of continuous at the initial stage of the interaction between laser and argon. After 0.6  $\mu\text{s}$ , the spectrum is mainly composed of discrete transition radiation lines of argon atoms and ions. The evolution period of the argon atomic line is different from that of the ion line. The ion line is dominant in the delay time of 0 ~ 1.0  $\mu\text{s}$ , and the atomic line is dominant in the 1.0 ~ 30  $\mu\text{s}$ . Using Stark broadening and Saha-Boltzmann curve equation, the electron number density and temperature of plasma excited by 60, 80 and 100 mJ pulsed laser energy are calculated. The plasma electron number density decays rapidly within 0.2 ~ 2.0  $\mu\text{s}$  delay time, and then decreases slowly during a longer delay time, reaching the same order of magnitude at about 4.0  $\mu\text{s}$ . The plasma temperature (with 80 mJ laser energy) dropped rapidly from 18 000 K at the initial 0.2  $\mu\text{s}$  to 13 000 K (2.0  $\mu\text{s}$ ), and slowly dropped to 12 000 K after 5.0  $\mu\text{s}$ . In order to further verify and optimize the analytical performance of laser pulses for argon, the evolution of the signal-to-noise ratio of different characteristic spectral lines of argon with time was studied. The research results show that the argon atom line has a higher signal-to-noise ratio in the delay window of 2.0 ~ 6.0  $\mu\text{s}$ , and the argon-ion line has a higher signal-to-noise ratio in the delay window of 0.1 ~ 1.0  $\mu\text{s}$ .



**Keywords** Laser-induced breakdown spectroscopy; Argon; Plasma; Timing characteristics; Time resolved

\* Corresponding author

(Received Dec. 6, 2020; accepted Sep. 6, 2021)

## 《光谱学与光谱分析》投稿简则

《光谱学与光谱分析》是由中国科协主管,中国光学学会主办,钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的专业学术期刊。国内外公开发行,从2004年起为月刊,大16开本,每期332页。《光谱学与光谱分析》主要报道我国光谱学与光谱分析领域内具有创新性科研成果,及时反映国内外光谱学与光谱分析的进展和动态;发现并培育人才;推动和促进光谱学与光谱分析的发展。为科教兴国服务。读者对象为从事光谱学与光谱分析的科研人员、教学人员、分析测试人员和科研管理干部。

### 栏目设置和要求

1. 研究报告 要求具有创新性的研究成果,一般文章以8000字(包括图表、参考文献、作者姓名、单位和中文、英文摘要,下同)为宜。
2. 研究简报 要求在前人研究的基础上有重大改进或阶段性研究成果,一般不超过5000字。
3. 评述与进展 要求评述国内外本专业的发展前沿和进展动态,一般不超过10000字。
4. 新仪器装置 要求介绍新型光谱仪器的研制、开发、使用性能和应用,一般不超过5000字。
5. 来稿摘登 要求测试手段及方法有改进并有应用交流价值,一般以3000~4000字为宜。

### 稿件要求

1. 投稿者请经本刊编委(或历届编委)一人或本专业知名专家推荐,并附单位保密审查意见及作者署名顺序,主要作者介绍。文章有重大经济效益或有创新者,请说明,同时注明受国家级基金或国家自然科学基金资助情况。
2. 来稿要观点明确、数据真实可靠、层次分明、言简意明、重点突出。来稿必须是网上在线投稿(含各种符号和外文字母大写、小写、正体、斜体;希腊字母、拉丁字母;上角、下角标位置应标清楚)。中文摘要以800字为宜,英文摘要(建议经专业英语翻译机构润色)与中文摘要要对照;另附关键词。要求来稿应达到“齐、清、定”,中文、英文文字通顺,方可接受送审。
3. 为了进一步统一和完善投稿方式、缩短论文发表周期,本刊只接收网上在线投稿,不接收以邮寄方式或e-mail方式的投稿,严禁“一稿多投”,对侵权、抄袭、剽窃等学术不端行为,一经发现,取消三年投稿资格。
4. 文中插图要求完整,图中坐标、线条、单位、符号、图注等应标注准确、完整。如作者特殊要求需出彩色插图者,必须在投稿时事先加以说明,并承担另加的彩印费用。图幅大小:单栏图7.5cm(宽)×6cm(高);双栏图:14cm(宽)×6cm(高);图中数字、图题、表题全部用中文、英文对照,图中数字、中文、英文全用6号字。电子文档中除实物图外,曲线图要用Matlab, Excel, Visio或Origin等软件制作,稿件中图片的原图并转成相应(可编辑)的文件格式(.fig, .xls, .vsd, .opj),非“.jpg”格式的文档,随电子版修改稿一同发送到本刊的修改稿专用邮箱。
5. 文中出现的单位必须按“中华人民共和国计量标准”及有关GB标准规定缮写。物理量符号一律用斜体,单位符号和词头用正体字母。
6. 名词术语,请参照全国科学技术名词规定缮写。
7. 参考文献,采用顺序编码制,只列主要文献;以15~20条为宜。内部资料、私人通讯、未经公开发表的一律不能引用。日文、俄文等非英文文献,请用英文表述;中文文献和中文图书采用中、英文对照表述,文献缮写格式请参照本刊。
8. 请在投稿第一页左下角写明投稿联系人的电话和两个e-mail,以便及时联系。

### 稿件处理

1. 自收到稿件之日起,一个月内作者会收到编辑部的稿件处理意见。请根据录用通知中所提出的要求认真修改,希望修改稿在30天内寄回编辑部,并作为作者最终定稿(当作者接到校样时,以此修改稿为准进行校对,请勿再做大的改动),若二个月内编辑部没收到修改稿,将视为自行撤稿处理。
2. 有重大创新并有基金资助者可优先发表;不录用的稿件,编辑部将尽快通知作者,底稿一律不退,请自留底稿。
3. 来稿一经发表将酌致稿酬并送样刊2册。
4. 遵照《中华人民共和国著作权法》,投稿作者须明确表示,该文版权(含各种媒体的版权)授权给《光谱学与光谱分析》期刊社。国内外各大文献检索系统摘录本刊刊出的论文;凡不同意被检索刊物无稿酬摘引者,请在投稿时事先声明,否则,本刊一律认为已获作者授权认可。
5. 修改稿请寄:100081北京市海淀区学院南路76号(南院南门),《光谱学与光谱分析》期刊社(收)  
电话:010-62182998 或 62181070 传真:010-62181070  
e-mail: chngpxygpfx@vip.sina.com; 修改稿专用邮箱: gp2008@vip.sina.com 网址: http://www.gpxygpfx.com